

621.89 8244

ПЗ0 АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА С С Р



А. Д. ПЕТРОВ

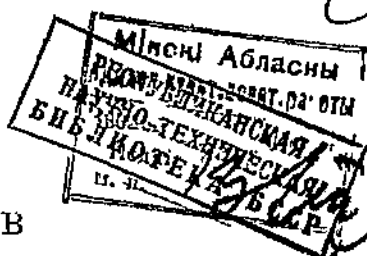
**ОЧЕРКИ
ПО ХИМИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ
И СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ**

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

621.89
ПЗО

X

А. Д. ПЕТРОВ

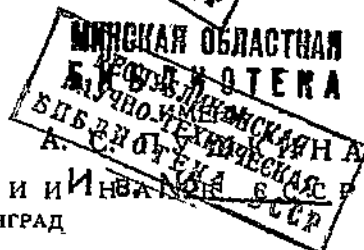
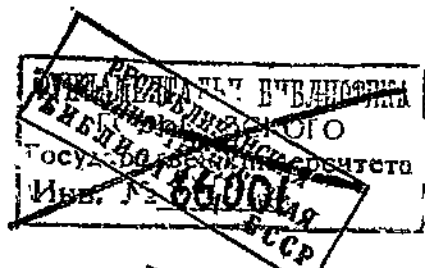
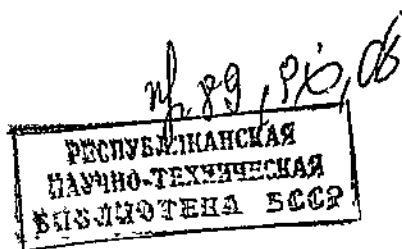


ОЧЕРКИ

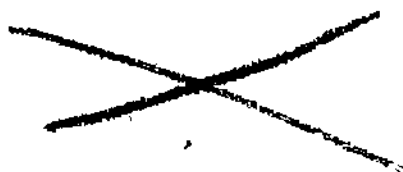
ДЕП

О ХИМИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР
46005



Ответственный редактор акад. А. Е. ФАВОРСКИЙ



ОТ АВТОРА

За последние 10—15 лет произошла коренная химическая реконструкция нефтеперерабатывающей промышленности (что привело уже к производству высокооктановых моторных топлив и качественных смазочных масел); значительно выросла и промышленность искусственного жидкого топлива.

Последняя, базируясь на каменном угле, сланцах и торфе, не только количественно увеличивает ресурсы сырья для производства моторных топлив, но и создает известные предпосылки для повышения качественного потенциала.

Развитие новейших глубоких форм переработки нефти на моторное топливо (каталитический крекинг, деструктивная гидрогенизация, полимеризация газов крекинга, алкилирование и т. д.), а также переработка аналогичными методами ископаемых твердых каустобиолитов обеспечивают в сырьевом отношении также и промышленность органического синтеза, т. е. производство: растворителей, синтетического каучука, пластических масс, лакокрасок и т. д. Намечающийся блок промышленности качественного моторного топлива, получаемого из природной нефти и твердых каустобиолитов, с промышленностью органического синтеза создает наивыгоднейшие предпосылки для дальнейшего развития этих отраслей народного хозяйства и оправдывает комплексную трактовку проблем этих родственных видов промышленности.

Предлагаемая книга написана в форме «очерков», дающих максимальную свободу для выбора и маневрирования с материалом, достаточно обширным и получившим (если не считать двух последних лет) отражение в ряде других советских и иностранных монографий.

При составлении ее, в подборе материала автор стремился уделить максимальное внимание вопросам, представляющим интерес с точки зрения задач третьего пятилетнего народнохозяйственного плана, охватывающих, как известно, гидрирование угля, синтез бензина из газов, производство высокооктановых моторных топлив, переработку газов крекинга и т. д.

Обзор новейшей журнальной литературы по затронутым вопросам (конечно, не охватывающим всех вопросов химии моторных топлив) сначала был доведен до 1/I 1937 г., а затем, при дополнении задержавшейся печатью книги, — до 1/VII 1939 г.

Настоящие очерки построены на материале лекций по химии нефти (естественно, посвящавшихся главным образом вопросам переработки нефти), которые автору пришлось в течение ряда лет читать в Горьковском государственном университете. Они могут быть полезны и для

студентов старших курсов вузов и втузов и для начинающих научных работников.

Производство моторных топлив и смазочных масел — это сейчас новая область промышленности органического синтеза, создаваемая соединенными усилиями органиков-синтетиков, технологов, физикохимиков, специалистов по двигателям.

В настоящей монографии сделана попытка изложить развитие этой области, главным образом, по работам органиков-синтетиков, так как вопросы физикохимического порядка и вопросы технологии лучше освещены, конечно, могут получить в руках соответствующих специалистов.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

ВВЕДЕНИЕ

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ, И СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ ТОПЛИВ

Как известно, рост производства и использования легких двигателей сильнейшим образом сказался на нефтеперерабатывающей промышленности и совершенно изменил ее прежнюю целевую установку на производство, главным образом, осветительных масел.

В настоящее время основной целевой продукт — это бензин; все же, что остается по выделении из нефти светлых продуктов и смазочных масел, представляет собою весьма дешево котирующийся на рынке «остаток». Удельный вес этих «остатков» все время снижается благодаря введению в практику более глубоких методов переработки нефти. За 30 лет (с 1900 по 1930 гг.) потребление тяжелых нефтепродуктов возросло в 60 раз, потребление же легких нефтепродуктов увеличилось в 800 раз и по абсолютным цифрам уже догнало потребление тяжелых нефтепродуктов. Оказалось это возможным благодаря широкому развитию крекинг-процесса. О темпах роста и размерах крекинг-промышленности дают представление следующие цифры. В то время как в 1909 г. из 100 л перерабатываемой нефти получалось 11 л бензина, в 1919 г. — уже 25.5 л, в 1929 г. — 44 л, а в 1930 г. — 47 л. В США, где крекинг наиболее развит, в 1930 г. работало 2000 крекинг-установок с общей емкостью в 240 000 т в день. Около 30 % общей годовой продукции бензина — 29 млрд. л (или 145 млн. бочек) — приходится на долю бензина, получаемого крекингом. Таковы количественные итоги искусственного получения легких нефтепродуктов на базе тяжелого нефте топлива. Однако развитие крекинга позволяет не только экономить на добыче природной нефти, но и открывает пути для качественного улучшения легких нефтепродуктов. Последнее десятилетие XX в. в развитии двигателей внутреннего сгорания характеризуется стремлением к повышению степени сжатия в моторах, что связано с применением более высокосортных, в отношении детонации, авто- и авиатоплив. Вызвано это экономическими и техническими соображениями и прежде всего стремлением повысить коэффициент полезного действия. В результате в настоящее время на Западе степень сжатия более 1:5 имеют свыше 50 % автомобильных моторов, например «Бюик» (1931 г.) — степень сжатия 5.2; «Кадилак» — 5.35; «Шевроле» (1932 г.) — 5.56; «Паккард» (1932 г.) — 5.61; «Итала» — 5.65; «Нэпир» — 1:13 [1]. Далее, в Америке в порядок дня поставлено создание моторов с карбюрацией со степенью сжатия 1:15, т. е. моторов, уже обладающих экономичностью легкого дизеля [2]. Но при работе на обычном бензине моторы начинают детонировать уже при сжатии 1:4.5. Для борьбы с этим явлением приходится идти на всякого рода добавки. К числу последних относятся антидетонаторы: тетраэтилсвинец, пентакарбонил железа, спирт и др.

Правда, испаряемость спирта ниже, чем бензина; скрытая же теплота испарения, наоборот, очень велика, и для того чтобы мотор работал на

чистом спирте, необходим предварительный значительный подогрев воздуха. Наконец, запуск мотора на чистом спирте невозможен, и для этого необходимо вводить бензин. Но у спирта имеется и ряд преимуществ. Его температура самовоспламенения почти на 100° выше, чем у бензина, и спирт свободно, без детонации, выдерживает сжатие 1 : 9. Далее, спирт обладает высокой полнотой сгорания, что компенсирует его меньшую калорийность. Для повышения испаряемости спирта целесообразно добавлять к нему бензол. Бензола приходится добавлять не менее 50—60 %, а такая смесь, не говоря уже о дефицитности бензола, легко расслаивается при 0°. Добавление гомологов бензола плохо помогает, так как при этом уменьшается испаряемость. Наилучшим практическим выходом поэтому является тройная смесь ($\frac{1}{3}$ бензина, $\frac{1}{3}$ спирта, $\frac{1}{3}$ бензола). Бензол в этой смеси может быть заменен бензином деструктивной гидрогенизации (крекинг-гидрирования). Последний, как показал Жаске [3], так же как и бензол, является стабилизатором спирто-бензиновых смесей, предохраняя их от расслаивания в весьма широких температурных границах.

Далее, как показала работа Haslam и Bauer, бензин деструктивной гидрогенизации отличается тем интересным и ценным свойством, что и тяжелые фракции бензина (в отличие от бензинов прямой гонки и крекинга) обладают высокими антидетонационными свойствами. Кроме того, эти бензины стойки при хранении (в отношении окисления), более однородны по составу, обладают более высокой температурой вспышки и могут быть получены с октановым числом 95 (при соответственном подборе сырья и облегчении фракционного состава бензина). Наконец, бензины деструктивной гидрогенизации весьма чувствительны к добавлению тетраэтилсвинца, значительно превосходя в этом отношении крекинг-бензины.

Таким образом, комбинирование спирта с бензином деструктивной гидрогенизации и антидетонаторами открывает путь для применения моторов с весьма высокими степенями сжатия и, следовательно, высоким коэффициентом полезного действия.

Установлено [4], что если при расходе 1 галлона горючего машина со степенью сжатия 5 проезжает расстояние в 15 миль, то та же машина со степенью сжатия 6, 7 и 8 проезжает 16.37, 17.58 и 18.55 миль; иначе говоря, машины с этими степенями сжатия на 15 миль расходуют соответственно 0.92, 0.85 и 0.81 галл. Расход топлива в двигателе в 400 л. с., при различных октановых числах этих топлив, иллюстрируется, кроме того, следующими данными [5]:

Октановое число	73	84	87	100
Расход топлива в час (в галлонах) .	28	25	23	20

В нефтяной промышленности США гидрогенизация имеет уже опыт нескольких лет применения на установках с значительной производительностью. Новая отрасль промышленности уже оказалась в состоянии выпустить особый вид безопасного топлива для аэропланов, характеризующийся высокой вспышкой при весьма высоких антидетонационных свойствах. Это обстоятельство имеет немаловажное значение, так как карбюраторный мотор превосходит легкий мотор Дизеля, помимо большей дешевизны, меньшим весом на развиваемую 1 л. с. Основным минусом карбюраторного топлива до сих пор именно и была необходимость применять весьма летучее топливо с низкой температурой вспышки, представляющее значительную опасность в пожарном отношении.

Таким образом, если развитие крекинга соответствовало развитию автомобилizма, то весьма вероятно, что развитие авиации будет способствовать развитию гидрогенизации.

Уже из изложенного видно, что требования к легкому топливу варьируют в весьма широких пределах, в зависимости от рода мотора, условий (обстановки) его применения и т. д.

Условия, при которых мотор способен удовлетворять требованиям гибкости, быстроты акселерации и высокой отдачи, зависят не только от мотора, но и от применяемого топлива и от соответствия одного другому. Что же касается топлива, то оно с точки зрения требований применения должно характеризоваться:

- летучестью, облегчающей старт и акселерацию;
- однородностью, позволяющей осуществлять равномерное горение;
- сопротивлением детонации, определяющим степень наименьшего допустимого сжатия;
- теплотворной способностью. Значение последней, впрочем, в значительной степени корректируется допускаемой данным топливом степенью сжатия. Так, например, горючее, обладающее 10.000 кал, но детонирующее при сжатии 4.5, может дать худшую отдачу, чем горючее с более низкой калорийностью, но выдерживающее сжатие, равное 7 [6].

Летучесть

Двигатель внутреннего сгорания является двигателем газовым, и работа его в сильнейшей степени зависит от испаряемости топлива. Образование взрывчатой смеси происходит в смесительной камере при поступлении горючего через жиклер.

Нормальные условия газификации зависят от степени нагрева смесительной камеры и от уровня в поплавковой камере, тем более, что парциальное давление газообразного топлива значительно меньше общего сжатия. Отсюда следует, что и горючие, трудно газифицируемые в атмосферных условиях, при нормальной работе мотора могут легко испаряться. Наоборот, в момент начала работы, когда мотор еще холодный, в газообразном состоянии находится лишь наиболее летучая часть горючего; остальное конденсируется на стенках камеры и цилиндра. При этих условиях мотор может начать работать только в том случае, если газообразной части достаточно для создания взрывчатой смеси.

В топливах, таким образом, должен содержаться известный процент легколетучих частей, необходимый для начала работы мотора.

Во время эксплуатации поступающая взрывчатая смесь должна непрерывно и быстро обогащаться, пока не будет достигнута пропорция, соответствующая наиболее богатой смеси. Вследствие этого кривая разгонки горючего должна быть плавной и без резких колебаний.

Произведенные Бюро стандартов (США) опыты по определению легкости старта автомашин в зависимости от содержания в топливе легколетучих частей показали, что такими необходимыми составными частями являются:

При температуре внешней среды	27°	20°	2°	-12°
Фракция, кипящая до	125°	90°	73°	63°

В топливе их должно содержаться не ниже 20 %.

На ряду с этим выяснилось, что ни фракции, кипящие выше этой температуры, ни удельный вес никакого эффекта не дают.

Что касается авиационных моторов, то и здесь летучесть топлива влияет на легкость подъема, с той лишь разницей, что по мере подъема эта летучесть увеличивается с понижением давления. Дюмануа (Dumanois)¹ было отмечено, что на высоте 10 000 м атмосферное давление не превышает 200 мм. Упругость летучих частей авиационного бензина при этих условиях ниже, чем при температуре нормального разогревания. Тенденция к дестилляции нарушает образование взрывчатой смеси.

¹ Les combustibles liquides et les moteurs. Annales O. N. C. L., I (1927).

С другой стороны, если известно количество летучих и желательно, то наличие их сопряжено и с неудобствами (потери при хранении и загрузке горючего, пожарная опасность и т. д.).

Однородность

Однородность горючего определяется границами его разгонки: если про одно горючее говорят, что оно более однородно, чем другое, то это значит, что его границы кипения более сужены, чем у второго.

Эта характеристика чрезвычайно существенна для жидких видов топлива, так как хорошая карбюрация и полнота сгорания топлива обусловлены их однородностью. Чем однороднее горючее, тем (при прочих равных условиях) оно эффективнее в условиях нормального горения.

В самом деле, газификация смеси происходит за счет легких частей, быстрее газующихся и захватывающих с собой и более тяжелые.

Если же смесь составлена только из легких и тяжелых продуктов, с очень небольшим количеством промежуточных, то равномерности и газификации не получается. В то время как легкие продукты при меняющейся скорости и акселерации быстро газуются, тяжелые конденсируются на стенках, и эффект горения получается весьма низкий. Таким образом, с одной стороны, горючее должно содержать известный процент летучих частей, с другой стороны — границы его кипения должны быть достаточно узкими, а переход от легких к тяжелым частям — равномерным. Следует отметить, что бензины прямой гонки из природных нефтей мало удовлетворяют указанным условиям, так как отличаются низким содержанием легколетучих компонентов; последние целесообразно добавлять искусственно.

Склонность к детонации и состав

Тепловая отдача мотора увеличивается одновременно с повышением сжатия. В частности, тепловой коэффициент полезного действия будет тем выше, чем больше горючее может сжиматься.

Склонность к детонации у углеводородов весьма различна и зависит от их структуры. Таким образом, бензин, представляющий собою смесь углеводородов, будет относиться к детонации не одинаково, а в зависимости от состава и природы его компонентов.

Бензины крекинга, в особенности парофазного, состоящие в значительной степени из непредельных и ароматических углеводородов, наиболее легко переносят увеличение степени сжатия. Поэтому на нефтеперерабатывающем заводе, располагающем также и установками по крекингу, к продуктам прямой гонки можно добавлять (в известной пропорции) продукты крекинга.

Ниже мы приводим сравнительную табличку состава (в %) и предельного максимального сжатия для двух бензинов различного происхождения (по Ricardo):

	Парафины	Нафтенy	Ароматики	Максимальная степень сжатия
I	68	20	12	4.7
II	62	23	15	6.7

Теплотворная способность

Теплотворная способность определяется природой топлива, как это видно из табл. 1.

Высшей теплотворной способностью (отнесенной к единице объема), как мы видим, характеризуется бензол, низшей — метиловый спирт. Однако бензол имеет то неудобство, что процентное отношение водорода к углероду в нем невелико, что ведет к неполноте сгорания и загрязнению мотора.

Слабая калорийность метилового спирта может быть компенсирована добавлением к нему этилового спирта и бензола и т. д. В искусственных смесях, при правильной дозировке компонентов, мы получаем ценное топливо, в котором недостаток калорийности одних антидетонирующих топлив компенсируется высокой теплотворной способностью других, более сильно детонирующих топлив, и т. д. Искусственные смеси позволяют создавать специализированные топлива, наилучшим образом обеспечивающие различные требования практики (топлива для зимнего и летнего времени, топлива для высотных и скоростных полетов и т. д.).

Таблица 1

Горючее	Теплотворная способность		Уд. вес	Однородность по пределам разгонки	Детонация при сжатии 5
	отнесенная к 1 кг	отнесенная к 1 л			
Бензин	10 500	8 200	0.730	60—150°	Имеется
Бензол	10 000	8 900	0.850	80—125°	Нет
Метилловый спирт	5 100	4 000	0.795	64.7°	»
Этиловый спирт	7 000	5 600	0.794	78.3°	»

Полноте использования нефти как ресурса моторных топлив, помимо методов глубокой ее переработки (крекингом и деструктивной гидрогенизацией) на бензин, весьма способствует также применение дизеля в качестве двигателя. Топливом для него служат: газойль, соляровые масла и моторная нефть, т. е. более тяжелые фракции нефти, обычно идущие на крекинг. Дизели в свою очередь выдвигают специфические требования на топливо, в частности на антидетонирующее. Установлено, что сила стука дизельного топлива обуславливается его самовоспламеняемостью. Легко воспламеняющиеся топлива способствуют спокойному ходу дизельных машин. Установлено также, что уменьшение периода задержки воспламенения ведет к равномерной работе дизеля — без детонации. Все средства (амилнитрат, бензальдегид, ацетальдегид и т. д.), ведущие к уменьшению замедления воспламенения, являются для дизелей антидетонаторами, антидетонаторы же для бензина (тетраэтилсвинец, бензол и др.) способствуют увеличению задержки воспламенения и переводят нормальную работу дизеля на работу с детонацией, и потому называются здесь детонаторами.

Топлива парафинового происхождения, состоящие большей частью из метановых углеводородов нормального строения, считаются наиболее сильно детонирующими в карбюраторных двигателях. Наоборот, для дизелей наиболее желательны именно метановые топлива, например сураханский и грозненский газойли, так как они создают мягкую работу дизеля. Так получается потому, что топлива метанового основания имеют более низкую температуру самовоспламенения.

Исследования в области измерения одной из важнейших констант дизельного топлива — температуры самовоспламенения — привели к созданию так называемой «цетеновой» шкалы [7], позволяющей классифицировать эти топлива до известной степени аналогично тому, как это позволяет делать октановая шкала для бензинов.

В качестве верхнего предела шкалы для оценки температур самовоспламенения предложен цетен $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ (уд. вес 0.788, т. кип. 274°), а в качестве нижнего — мезитилен (уд. вес 0.863 и т. кип. 164°).6).

В последнее время мезитилен предложено заменить α -метилнафталином, а цетен — цетаном. В качестве вторичных стандартов для ежедневных определений пользуются газойлем и экстрактом Эделеану.

Исследование весьма большого количества рыночных сортов дизельного топлива показало, что обычно цетеновые числа у них колеблются в пределах от 35 до 70.

Для моторов низких скоростей можно пользоваться топливом с цетеновыми числами 35 и ниже. Смешением различных видов топлива можно получить результирующее топливо с желаемым цетеновым числом.

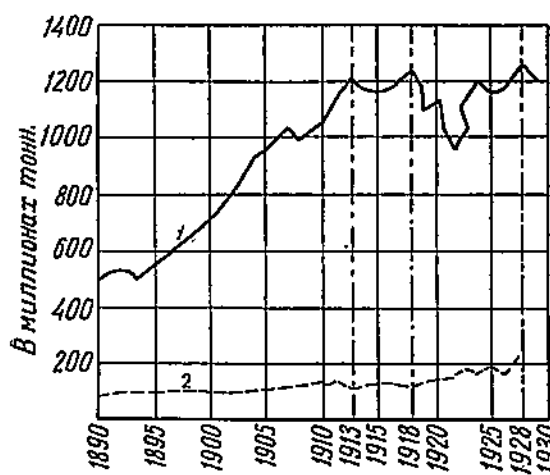
Интересную исследовательскую и технологическую задачу представляет получение из низкосортного дизельного топлива — с высоким содержанием ароматических углеводородов — качественного топлива с малым их содержанием. Ожидать решения этой задачи можно как путем деструктивного гидрирования с активными гидрирующими катализаторами, превращающего ароматические углеводороды в насыщенные углеводороды наftenового ряда, так и путем частичной полимеризации крекинг-керосина в синтетические смазочные масла — под действием хлористого алюминия или электрических разрядов. (Головная фракция продуктов этой полимеризации является качественным дизельным топливом).

Удельный вес мотора Дизеля по сравнению с карбюраторным мотором пока невелик, особенно в западноевропейской практике и в практике США; необходимо, однако, учитывать, что ассортимент моторного топлива, используемый внутри Советского Союза, должен, повидимому, носить, по крайней мере частично, иной характер, чем это имеет место на Западе. В то время как в 1932 г. в США грузовики и спецмашины составляли 13.2% всего автопарка, а в мировом автопарке 15.1%, в СССР на их долю приходилось уже 70% автопарка [8]. Обобществленный характер нашего хозяйства и огромные пространства, при недостаточной рельсовой сети, способствуют распространению у нас грузовых машин и машин коллективного пользования (автобусы), что, в свою очередь, не может не способствовать развитию дизелестроения. Проблема выработки топлива надлежащего качества для легких дизель-моторов привлекает к себе и у нас широкое внимание.¹ Несомненно, что здесь, как и в случае бензина, нужны действительно большие заботы о качестве топлива, о его стандартности, узких границах выкипания, низкой температуре застывания, высокой температуре вспышки, низкой температуре самовоспламенения (достигаемой преобладанием углеводородов насыщенного характера) и т. д.

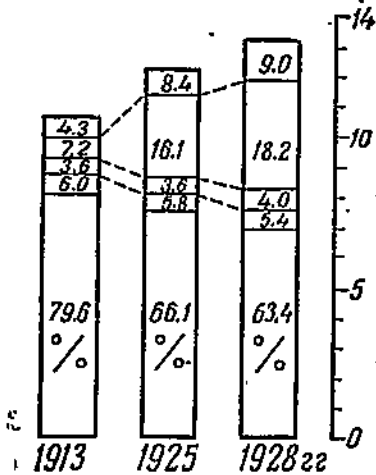
Говоря о топливах нефтяного происхождения для карбюраторных и дизель-моторов, необходимо по ряду соображений коснуться и топлив не нефтяного характера. Выше уже было показано, что современная нефтеперерабатывающая промышленность не может себя ограничивать задачами разгонки и очистки отдельных фракций природной нефти. В проблеме применения моторных топлив большую роль играют искусственные смеси, для получения которых приходится базироваться и на крекинг, и на деструктивную гидрогенизацию, и на переработку жидких продуктов термического разложения угля (для увеличения ресурсов ароматических углеводородов), и, наконец, на синтезы из газов (коксования, крекинга и т. д.). Все это приводит нас к искусственному жидкому топливу на базе ископаемых твердых каустобиолитов. Значение этого топлива в настоящем, по причинам чисто экономического характера, еще не велико, но имеет тенденцию к быстрому росту в дальнейшем. Этот рост должен происходить не только вследствие свойственной искусственному жидкому топливу возможности повысить общий качественный потенциал моторных топлив за счет увеличения содержания в них ароматических углеводородов, но и по соображениям количественного порядка, обусловленным структурой современного мирового энергетического хозяйства (не говоря уже о соображениях национальной обороны, побуждавших, главным образом, до настоящего времени развивать эту отрасль промышленности).

¹ См. ответы на анкету «Нефтяного хозяйства» 1932 г. В. Гиттис, М. Д. Тилищева, П. С. Панютина, Н. И. Ворогушина, Н. М. Яковлева и др.

Общая картина мирового энергетического хозяйства в настоящее время характеризуется: а) стабилизированной добычей угля, б) ростом использования нефти, газа и гидроэлектроэнергии [10]. В то время как за период

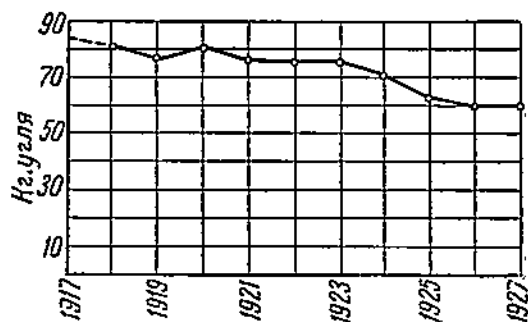


Фиг. 1. Мировая добыча угля.

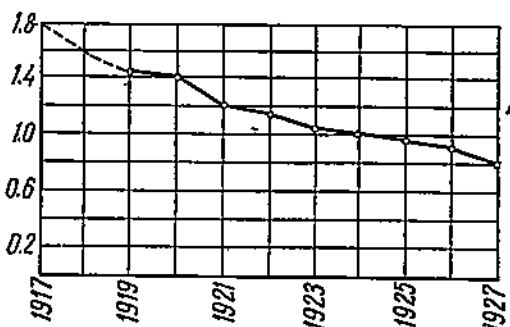


Фиг. 2. Мировая добыча нефти и газа.

с 1890 по 1913 гг. (фиг. 1) мировая добыча угля с 400 млн. т повысилась до 1200 млн. т, с 1913 по 1928 гг. она увеличилась лишь на 14 млн. т. В то же время количество получаемой гидроэлектроэнергии удвоилось, а добыча нефти и газа почти утроилась (фиг. 2). На стабилизацию добычи угля, помимо увеличения роли нефти и гидроэлектроэнергии, повлияло также усовершенствование техники использования энергии угля. Расходование угля в локомотивах с 1917 по 1927 гг. упало с 80 до 60 кг на 100 т/км, а расходование угля в электроцентралях — с 1.7 до 0.8 кг на 1 kWh (фиг. 3 и 4).



Фиг. 3. Расход угля в паровозах.



Фиг. 4. Расход угля в электроцентралях.

Интересно отметить, что сейчас, отчасти под влиянием кризиса, конкурентом угля в исконных областях его применения выступает не только нефть, но и гидроэлектроэнергия. Мы имеем в виду возрастающее значение — как в быту, так и в промышленности — электрического нагрева. Укажем на иллюстрирующие это положение статьи: W. Bohn [11], H. Nathusius [12], G. Whitwell [13], Kirschrath [14], McMichael [15] и др.

Если против использования возобновляемых ресурсов гидроэлектроэнергии, хотя бы и для целей нагрева, спорить не приходится, если только налицо рентабельность такой подмены обычного использования угля, то хищническое и расточительное расходование нефти не может не внушать

тревог и опасений за будущее. В самом деле, запасы нефти относительно невелики, как это следует, например, из цифровых данных комитета девяти [9], характеризующих мировые запасы нефти, а также угля и сланца. В перечислении их на жидкое топливо:

	млрд. барр. ¹	%
Наличные запасы нефти действующих скважин	5	0.7
Вероятные запасы нефти	26	3.5
Нефть из бурого угля	70	9.6
» » сланцев	108	14.7
» » каменного угля	525	71.5
	734	100.0

Вместе с тем из этих же данных вытекает, что промышленности искусственного жидкого топлива обеспечена большая будущность.

Вполне понятно, что со стороны угольной промышленности, задыхающейся (особенно в Англии и Германии) от перепроизводства и наличия огромной резервной армии безнадежно-безработных, не перестают исходить попытки так или иначе приблизить эту блестящую будущность промышленности искусственного жидкого топлива. Поэтому возникла и весьма популярная в Англии кампания по замене каменного угля для бытовых целей более гигиеничным и бездымным топливом — полукоксом. Указывалось, что в этом случае нынешнее потребление угля (40 млн. т в год) возросло бы до 55 млн. т. Полукоксование 55 млн. т угля дало бы около 1100 млн. галл. бензина и смолы, которые в значительной степени позволили бы сократить импорт в Англию нефтепродуктов (в 1929 г. было ввезено дизельного топлива, бензина и керосина 1498 млн. галл.). Однако вследствие ряда трудностей план этот осуществляется крайне медленно. В 1931 г. перегнано лишь 250 000 т угля, тогда как старинная, но испытывающая уже затруднения (вследствие недостатка сырья) сланцеперегонная промышленность Шотландии, например, еще в 1924 г. перегоняла 3 540 000 т сланца [16] (93 % мировой сланцеперегонной промышленности). Основные вопросы экономики углеперегонки еще очень мало уточнены, и конкурентоспособность ее в отношении промышленности, перерабатывающей природную нефть, еще весьма проблематична. Надежных данных по этому вопросу нет, так как дотация идущей здесь по новым путем углепромышленности выплачивается военным ведомством. Военное же ведомство производит и испытание искусственного топлива. Admiralty Experimental Station ведет испытание мазутов из смол, а Admiralty Engineering Laboratories — дистиллатов смол как топлива для дизелей [17]. Германия, располагающая крупной буровой угольной промышленностью, вырабатывает сотни тысяч тонн смолы и покрывает за их счет 30 % своей потребности в котельном топливе и 35 % — в топливе для двигателей. В Италии компания ABCD близ Рагузы (в Сицилии) на базе местных битуминозных сланцев производит до 50 000 т смолы, получая от итальянского правительства субсидию в 140 лир на тонну смолы [18]. Япония, в пределах своих государственных границ удовлетворяющая лишь 25 % своей потребности в нефти, имеет в Манчжурии (в Фушуне) сланцеперегонный завод, дающий ежегодно 69 000 т смолы, целиком поступающей в распоряжение японского военного флота. Даже маленькая Эстония (до вхождения ее в Советский Союз) производила те же 69 000 т сланцевой смолы и обходилась без импорта нефти.

Таким образом, всюду промышленность искусственного жидкого топлива представляет собою вполне очевидную реальность, хотя и не сравнимую еще по масштабам с нефтеперерабатывающей промышленностью, несмотря на наличие ряда предпосылок для широкого ее развертывания.

¹ 1 баррель (англ.) = 36 галлонов = 163.56 литра.

Переходя теперь к изложению развития и современного состояния полукоксования, гидрогенизации и газификации твердого топлива, попытаемся попутно вскрыть и причины, тормозящие развитие этих видов промышленности.

II. ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИСКУССТВЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА¹

Полукоксование, газификация углей и крекинг первичных смол

Жидкие побочные продукты высокотемпературного коксования углей — смола и бензол — уже давно используются в ряде стран, на ряду с нефтепродуктами, в качестве котельного топлива, в дизель-моторах и в двигателях внутреннего сгорания взрывного типа. Однако количество бензола, получающегося во всем мире, несмотря на колоссальные масштабы промышленности высокотемпературного коксования, составляет всего 1% мировой добычи нефти. Что же касается каменноугольной смолы, то она идет и на пропитку шпал и используется в красочной и других отраслях химической промышленности, да и качество ее как топливного сырьевого ресурса весьма невысоко. Выход низкотемпературной смолы полукоксования из тех же видов углей составляет уже 10—12% (вместо 2—3% смолы высокотемпературной), и качество смолы выше. Кроме того, для полукоксования предпочтительны как раз богатые летучими виды углей, не пригодные для высокотемпературного коксования. Если мы обратимся к положению промышленности полукоксования, например в Англии, то увидим, что, по данным доклада Потт (F. Pott) [19], оно рисуется в следующем виде.

До 1920 г. полукоксование было очень мало развито. Затем оно стало в центре внимания различного рода изобретателей, наводнивших патентную литературу различными предложениями, в большинстве случаев не представлявшими практической ценности. Строительство печей для полукоксования было предпринято более чем 40 компаниями, причем общая производительность всех построенных (в значительной части опытных и малых по размерам) печей вскоре достигла 3000 т в сутки. Однако работала из них в 1930 г. лишь $\frac{1}{3}$ с общей производительностью в 250 000 т угля и 5 500 000 галл. смолы в год. Выхода и качество газа сильно колеблются и зависят от системы реторт. В Англии наибольшим распространением пользуются реторты статического типа, с которых получается полукокс, наиболее пригодный в качестве домашнего топлива.

Значение последнего в Англии особенно велико. Газ и электричество дороги, а высокотемпературный кокс не дает такого комфорта при сжигании в каминах, как уголь или полукокс. Переход же от угля к полукоксу диктуется необходимостью борьбы с дымом в густонаселенных промышленных пунктах. Например, в Манчестере за три года число солнечных часов составляло только 55% числа их для сельской местности, находящейся всего на расстоянии 8 миль. В Ливерпуле за 12 месяцев осело не менее 717 т сажи на квадратную милю. По данным Show и Owens, убытки от этого для городов достигают 400 000 000 долл. в год, не считая потерянного в виде дыма угля и побочных продуктов, а также вреда, причиненного здоровью населения.

Однако финансовые перспективы полукоксования не блестящи. Они могли бы быть лучше при рационализации использования смолы и газов полукоксования. Установки генераторного типа (внутренний обогрев) дают большое количество газа малой калорийности. При наружном обогреве получается богатый газ в количестве от 85 до 140 м³ на тонну угля со сред-

¹ Само собой разумеется, что все данные, характеризующие современное положение промышленности искусственного жидкого топлива, относятся к последним годам до второй империалистической войны, резко изменившей конъюнктуру.

ней теплопроизводительной способностью от 700 до 900 ВТУ (британских тепловых единиц), который мог бы составить приличную статью дохода при более прочных и налаженных отношениях с газовыми компаниями, пользующимися в Англии монопольным правом продажи и распределения газа. Этого, однако, пока еще нет. Еще хуже обстоит дело со сбытом и повышением ценности смолы. Признавая трудность положения, британское правительство отпустило 160 000 долл. в распоряжение исследовательского топливного комитета на приобретение установки для более широких опытов по переработке смолы и 40 000 долл. на производство самых опытов. В результате исследовательских работ, главным образом по гидрогенизации угля и смолы, имеется перспектива значительного улучшения положения в ближайшем будущем и со смолой.

Интересно отметить, что в то же время англичане не думают о том, что гидрогенизация угля (несмотря на ряд преимуществ перед полукоксованием и в качестве метода получения жидкого топлива) сможет полностью вытеснить полукоксование, высоко расценивая перспективы применения главного продукта последнего — полукокса. На получение качественного полукокса обращается большое внимание. В результате работы над этим вопросом выяснен ряд интересных моментов, недавно доложенных Сина (Sinat) [20]. Оказалось, что полукоксы, полученные при 620°, быстро загораются и дают хороший огонь на открытой решетке. Кроме того, существует вполне определенное соотношение между свойствами полукокса (точкой воспламенения, реактивностью, крепостью) и температурой его получения. Полукоксы, полученные при температуре выше 700°, уже не пригодны для открытой топки, так как разжигание его требует продолжительного времени и сопряжено с большими хлопотами.

Несомненно, что и в Англии и во Франции, да и в ряде других стран далеко не разделяется тот глубокий скептицизм в отношении полукоксования, который недавно был высказан в весьма утрированной форме (но без цифровых доказательств) американским углехимиком Сауль (R. Soule) [21].

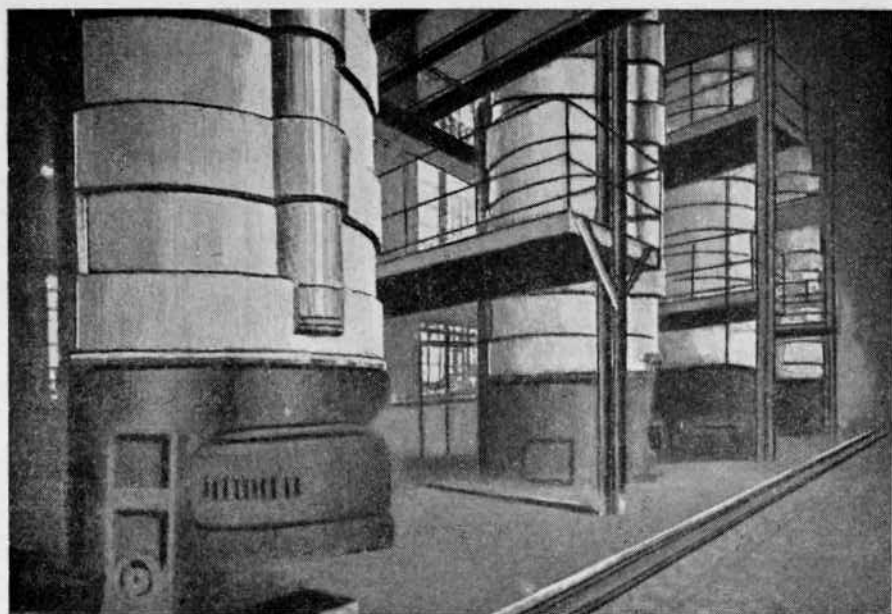
Для экономики полукоксования весьма большое значение имеет не только правильный выбор печей, наиболее отвечающих свойствам углей данного месторождения, но и реальный учет требований потребителя, особенно к основному продукту переработки — полукоксу.

Как мы видели, в Англии полукоксы используются главным образом в быту; в ряде других европейских стран потребление полукокса значительно ниже, а в США оно близко к нулю. Однако полукоксы могут с успехом идти и для промышленных целей, а также для нужд электростанций.

Комбинирование полукоксования и других методов обогащения угля с производством электроэнергии особенно большое развитие получило в Германии. Этому способствовало богатство Германии такими видами бурых углей, которые наряду с высокой влажностью обладают органической массой, дающей при перегонке высокий выход ценностных смол (смола среднегерманских бурых углей содержит 20—25% парафина и 9—10% легкого масла).

Таким образом, полукоксование бурых углей дает ценные масла и обогащает в калорийном отношении твердый остаток, идущий на отопление котлов электростанций. Кроме того, комбинирование электростанций с полукоксованием дает возможность расходовать на энергетические нужды, связанные с обогащением углей, избыточную (пиковую) энергию электростанций, использовать отходящий пар электростанций в процессе полукоксования и т. д. Отходящие газы полукоксования идут на отопление паровых котлов или передаются на энергетические нужды соседних предприятий. Последнее, а также химическая переработка газов полукоксования, рациональнее, так как обогрев может быть осуществлен и дешевым низкокалорийным генераторным газом.

Само собой разумеется, что требования электростанций к полукоксу значительно ниже требований со стороны бытового потребления.



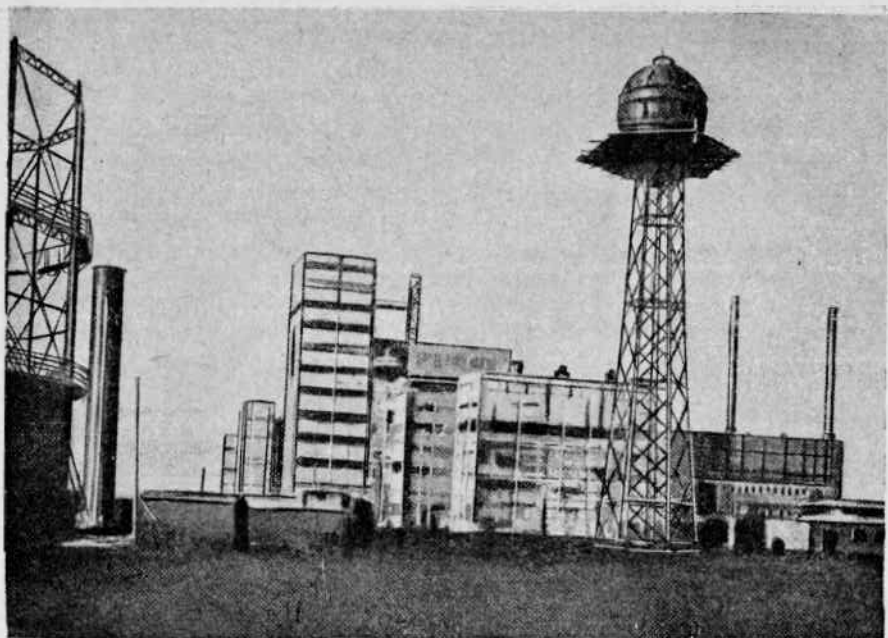
Фиг. 5. Печи Гейсена.

Для полукоксования бурых углей в Германии используются печи самых различных систем. В ходу еще даже старинные печи Ролле с малой производительностью, введенные в практику в 1857 г. Всего таких печей в действии 1090, и в 1927 г., например, на них было перегнано 1 600 000 т бурого угля и получено 70 000 т смолы [22]. В новейшее время конструкторы печей, естественно, стремились в максимально возможной степени увеличить производительность печей. В известной мере удачное решение было найдено Geissen, который от печей Ролле с производительностью в 5,5 т перешел к печам с производительностью в 100 т в день.

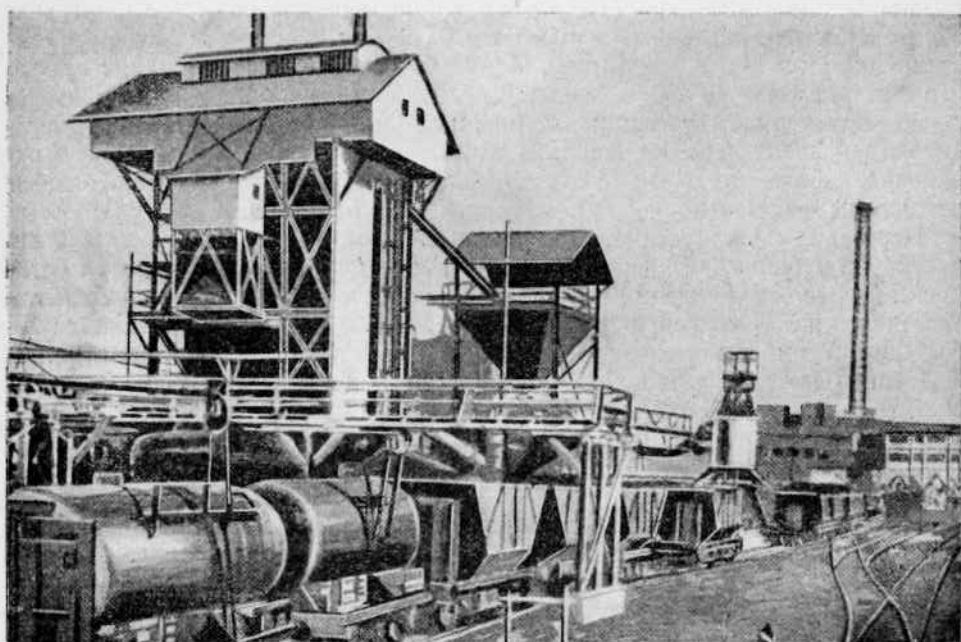
Первая большая установка с четырьмя печами Гейсена впервые была построена в 1925 г. в Эддерице (фиг. 5). Газом полукоксования с этой установки (после освобождения его от углекислоты и сероводорода) снабжается отстоящий на 30 км город Дессау. Далее, в 1928 г. была закончена самая большая в мире полукоксовая установка с печами этого типа (фиг. 6) в Gölzau (Gross Weissandt). Всего, по данным доклада Geinze на Лондонской топливной конференции, в 1928 г. находилось в постройке в Германии 25 гейсеновских печей с общей производительностью в 3200 т в день, которые должны перегонять до 1,3 млн. т бурого угля в год и давать свыше 100 000 т смолы.

Из получивших значительное развитие печей с внутренним обогревом отметим печь Lurgi-Gesellschaft (фиг. 7). Для немецких бурых углей с влажностью в 50 % имеются печи с суточной производительностью в 120—130 т; при влажности 30—40 % производительность этих печей повышается до 180—200 т. В Канаде имеется уже установка этого типа с суточной производительностью в 400 т.

Известные ресурсы смолы дает газогенераторная промышленность, обычно пользующаяся для генерации газа буроугольными брикетами. Общая продукция буроугольной смолы в Германии нам в точности не известна, но известно, что не менее 225 000 т ее идет (очевидно, за вычетом некоторого количества ее для нужд парафиновой и других видов промышленности) на производство моторного топлива на предприятиях I. G. Farbenindustrie, которому на договорных началах сдают свою смолу почти все связанные с полукоксованием электрические станции (Schwelkraftwerke).

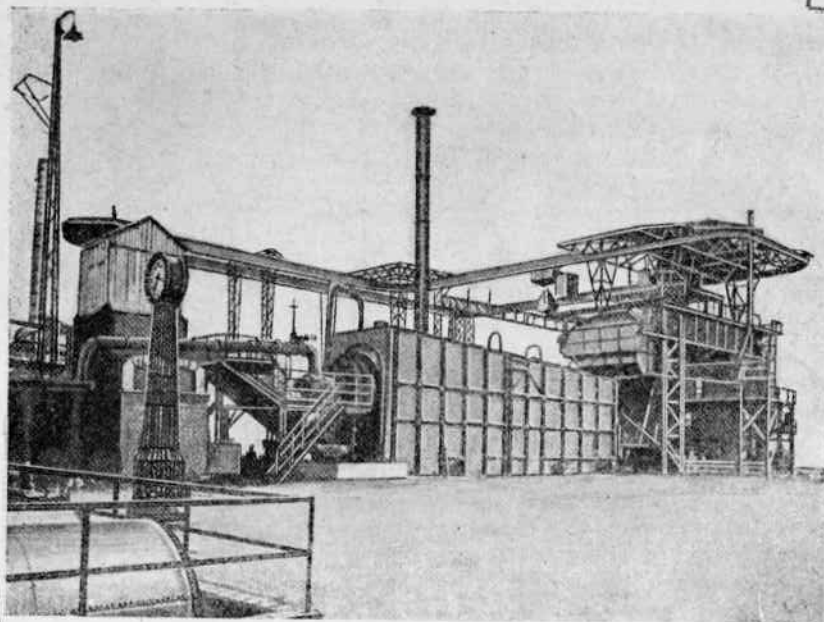


Фиг. 6. Полукоксовая установка в Görlitz.



Фиг. 7. Полукоксовая установка Lurgi-Gesellschaft.

Что же касается вопроса перегонки (швелования) каменных углей, то он и в Германии, как и в остальных европейских странах, находится еще в стадии начального развития. Смола и газ здесь не имеют той ценности, как в бурых углях, а главное значение приобретает получение качественно пригодного для промышленных и бытовых целей полукокса из угольной мелочи и отходов.



Фиг. 8. Полукоксовая установка Kohlenscheidungsgesellschaft.

Видимому, для полукоксования каменных углей наибольшим распространением в Германии пользуются вращающиеся печи Kohlenscheidungsgesellschaft (фиг. 8, 9 и 10) с суточной производительностью в 60—80 т. Большая установка этого типа с суточной производительностью в 650 т была построена в 1928 г. в США, близ Нью-Йорка. Ее назначение — снабжать газом, увеличивая в то же время рыночную ценность угольных отходов и мелочи.

Масштаб сланцеперегонной промышленности, возникшей в Германии еще в 30-х годах прошлого столетия, в настоящее время весьма невелик. Сланец добывается в Месселе, близ Дармштадта, в количестве 800—1000 т в день. 70% его подвергается перегонке. Для этих целей служат 24 печи с суточной производительностью в 25 т каждая. Ежегодный выход смолы — 15 000 т, сульфата аммония — 1800 т. Кроме того, в небольших количествах в Германии перегоняется и торф (ежегодная продукция торфяного кокса для нужд металлургической промышленности 7000 т).

Отметим, что проблема комбинирования электростанций с углерегонкой привлекает к себе серьезное внимание также и в Англии [23]. Правда, здесь нет столь благоприятной для этого угольной разности, как немецкие бурые угли, да и удельный вес потребности в угле электростанций относительно невелик.

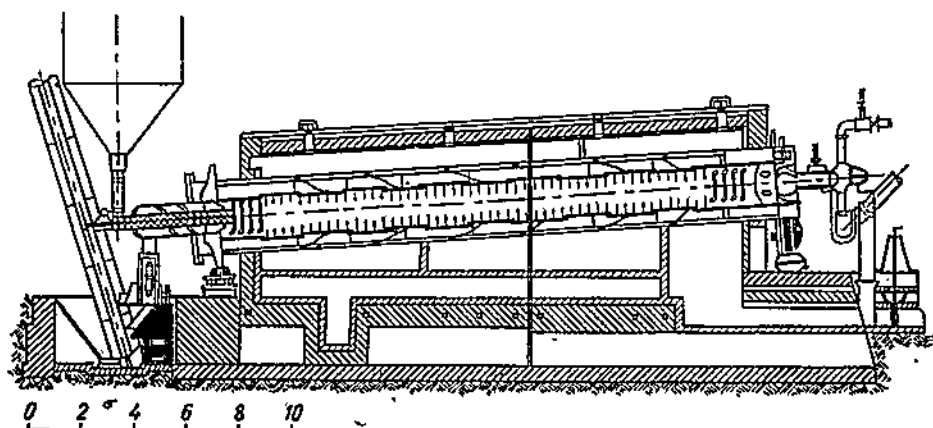
Вид потребления угля	в млн. т	в %
Домашнее потребление	40.32	22.5
Производство газа	16.66	9.3
Железные дороги	13.51	7.6
Основные виды промышленности	100.85	56.3
Электростанции	7.75	4.3
	179.09	100.0

Из этих цифр видно, что серьезное увеличение угледобычи, а также снабжение страны жидким горючим из угля могут быть достигнуты лишь в том случае, если удастся удовлетворительно разрешить проблему получения полукоксов, пригодного для домашних потребностей и промышленности.

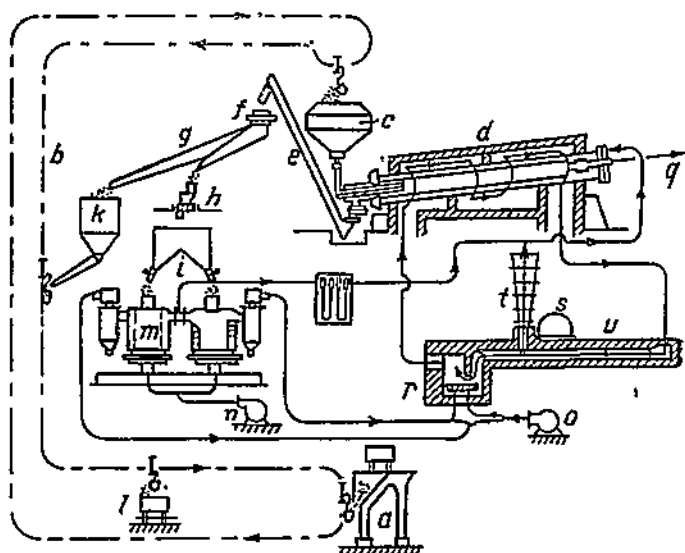
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР

14321

56095



Фиг. 9. Полукоксовая установка Kohlscheidungs-gesellschaft.



Фиг. 10. Полукоксовая установка Kohlscheidungs-gesellschaft.

Комбинированную установку (нормально работающую уже ряд лет, по углеперегонке и генерации водяного пара имеет электростанция Dunston в Newcastle upon Tyne. Угольные отходы и мелочь пропускаются здесь через сита, и пыль поступает на отопление одного из котлов, работающих на пылевидном топливе. Измельченный до желательного размера уголь поступает в реторты, связанные с тремя другими котлами Бабкока и Вилькокса, отопление которых осуществляется полукоксом из реторт, поступающим под котлы еще горячим. Два котла дают по 18 000 фн. пара в час и связаны с ретортами, перегоняющими по 20 т угля в день. Третий котел дает 30 000 фн. пара в день и связан с двумя ретортами общей производительностью в 60 т в день. Таким образом, общая производительности всей установки составляет 100 т в день. Четвертый котел, также на 30 000 фн. пара в час, может отапливаться не только за счет угольной пыли, но и за счет пиковой нагрузки электростанции, что создает возможность известного маневрирования, в зависимости от обстоятельств.

В соседнем здании находится установка по разгонке смолы, на которой получают бензин, фенол, парафин, креозотное масло и пек. Из 1 т угля, стоящей 12 шилл., получают этих продуктов на сумму 10 шилл. 6 пенсов,

что составляет 87 % от начальной стоимости угля. Полукокс и газ по теплотворной способности эквивалентны 0,76 сырого угля и стоят, следовательно, 9 шилл. 1,5 пенса. Иными словами, в результате облагораживания угля перегонкой его ценность возрастает на 63 %.

Попытки организовать и развить промышленность углеперегонки имеют место не только в Англии, Германии, Франции, но и в ряде других стран Западной Европы. За недостатком места мы на них останавливаться не будем.

Что касается США, то здесь проблема полукоксования занимает весьма своеобразное место. Совершенно очевидно, что при богатстве нефтью (США дают 63 % мировой продукции ее) и близости (сравнительно с СССР) залежей природной нефти от потребляющих центров — получение искусственного жидкого топлива за счет углей или сланцев никого здесь в данный момент не интересует. Тем более, что, помимо нефти, страна располагает и колоссальными ресурсами природного газа, использование которого и в промышленности и в быту из года в год растет. Достаточное представление о значении природного газа дают следующие цифры [24]. За последние 30 лет проложено свыше 10 000 миль труб для природного газа, что позволило потребителю сберечь на топливе 400 млн. долл. Количество природного газа, добытого в 1929 г., составляло $\frac{3}{4}$ национального потребления газа, что эквивалентно 527 млрд. kWh и в 6 раз превышало продукцию электроэнергии за этот же год. Столь широкое использование природного газа не препятствовало развитию газовой промышленности, базирующейся на угле и использующей отходящие газы коксовых печей и полукоксования, генераторный и водяной газы, карбюрированный и светильный газы. За 10 лет (с 1920 по 1930 гг.) продукция газа из угля возросла с 300 млрд. фт.³ до 530 млрд. фт.³, составив в последнем году $\frac{1}{4}$ национального годового снабжения.

Так как в США имеется крупная угледобывающая промышленность и промышленность высокотемпературного коксования, а также в виду значительных запасов высокобитуминозных углей, не дающих при карбонизации пригодного для металлургических целей кокса, то проблема полукоксования здесь ставилась и ставится исключительно под углом зрения рационализации угледобывающей и углеперерабатывающей промышленности, т. е. использования угольной мелочи, вовлечения в орбиту коксования жирных углей и т. д.

Смола полукоксования (не получившего, впрочем, еще здесь значительного развития), на ряду с нефтяными остатками, используется в качестве связующего агента при изготовлении брикетов из угольной мелочи.

Значительно более правильно по идее и открывающимся перспективам в условиях США использование полукоксования как желательной начальной ступени полной газификации угля (через генераторный и водяной газы). Перспективность же полной газификации угля очевидна хотя бы из того, что если раньше считалось, что передача газа выгоднее транспорта эквивалентного количества угля только на расстояние до 550 км, то современные методы транспорта газа выявляют преимущества газа при любых расстояниях [25].

Если этот путь углепереработки не получил еще пока широкого распространения, то это объясняется исключительно отмеченным выше гигантским развитием использования природного газа, снижением цен на нефть и связанным с этим снижением цен и на первичную смолу, общим экономическим кризисом и иными причинами, главным образом экономического, а не технического порядка. Укажем, кстати, на некоторые достижения газификации в западноевропейских странах и в СССР. Для непрерывного получения водяного газа давно уже пытались заменить попеременное вдувание пара и воздуха вдуванием пара и кислорода, но это давало газ, богатый углекислотой. Количество последней зависело от температуры генератора. При 610—700° процент углекислоты повышался до 26, что свидетель-

ствуется о чрезвычайно плохом качестве газа. При 900—1000° оставалось 13% CO_2 , что все же является недопустимым. Общество Metall-Gesellschaft во Франкфурте добились возможности, расходуя 0.105 м³ кислорода на 1 м³ водяного газа, работать при температуре 600—700°. Вначале газ по выходе из газогенератора содержит 28% CO_2 , но после очистки количество ее снижается до 2%. Эта операция, кроме того, дает возможность доводить содержание водорода до 70% и окиси углерода до 22%. Метод рентабелен лишь при дешевом кислороде, т. е. при наличии установок для электролиза воды, работающих на синтез аммиака или на гидрогенизацию. Толлер (Toller) на Берлинском газовом заводе построил генератор, дающий водяной газ на дешевом пылевидном топливе (производительностью в 5000 м³). Г. С. I. в Биллингеме (Англия) построены мощные генераторы водяного газа, способные газифицировать от 8 до 10 т кокса в час, что соответствует производительности в 250 000—300 000 м³ водяного газа в сутки. Диаметр этого аппарата достигает 4.5 м.

Идея подземной газификации угля, развитая Менделеевым, Рамзаем и Лениным, получила, наконец, техническое оформление впервые у нас в СССР. Управление процессом горения угля под землей далось не сразу. Потребовалось затратить около 10 лет на опытные, вначале неудачные работы, история которых излагается в статье Г. Нусинова [26]. Успех выпал на долю метода «скважин генераторов» и «поточного» метода. Установлены соответственные режимы работы: воздушное дутье для производства энергетического газа, обогащенное кислородом дутье — для производства генераторного газа повышенного качества и паро-кислородное дутье — для производства высококалорийного, химически ценного технологического газа.

При воздушном дутье газ в среднем содержал

CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2	Теплов. способность (ккал/м ³)
11.5%	12%	14%	2.5%	60%	920

При режиме «окислороженного» дутья (обогащенного примерно до 30% содержания кислорода) и при непрерывном паро-кислородном дутье газ содержал

CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	H_2O	N_2	Теплов. способность (кг-кал/м ³)
20.6	0.1	32.5	40.0	3.9	1.2	1.3	2300
26.1	0.1	21.8	45.5	4.0	1.4	1.1	2200

При дополнительной очистке газа от углекислоты и сероводорода (путем отмывки водой под давлением или применением химических поглотителей) газ содержал

CO	H_2	CH_4	N_2	Теплов. способность (кг-кал/м ³)
41.6	51.7	5.0	1.7	2966
30.2	62.8	5.5	1.5	2944

Такого рода высококалорийный газ пригоден для самых разнообразных целей: для химической переработки, дальнего газоснабжения, для прямого восстановления железа из руд и т. д.

Огромное экономическое значение метода подземной газификации заключается в том, что он может быть приложен к маломощным пластам (мощностью менее 80 см), разработка которых в обычных условиях не рентабельна. Между тем на такие пласты приходится почти $\frac{1}{4}$ всех известных на земле угольных запасов.

Для современной нефтяной промышленности крекинг-процесс является мощным орудием, дающим возможность удовлетворить быстро растущий

спрос на бензин (преимущественно перед другими фракциями нефти), обусловленный огромным развитием автомобилизма и авиации. И если первоначальные крекинг-установки, при производительности в 125 баррелей в день, давали бензин с выходом всего около 30 % и могли работать лишь на некоторых избранных видах газойлей, то современные крекинг-установки, при производительности от 750 до 2500 барр. в день, дают выход бензина в 50—75 % и работают на любом сырье, до тяжелого мазута включительно.

В зависимости от вида сырья при крекинге, проводимом до жидкого остатка, и при выходе бензина в 50—65 % отношение кокса колеблется от 0.04 до 9.0 фн. и выше на баррель сырья, а число дней работы (до останковки для чистки) — соответственно от 35 до 9 и ниже. При желании форсировать выходы бензина и проведении крекинга до кокса выходы последнего значительно возрастают, особенно в случае использования мало благоприятных разностей мазутов.

Переходя теперь к первичным смолам углей и сланцев, мы можем сделать следующие предварительные выводы:

1. При наличии высокого спроса на бензин осуществление крекинга смол является абсолютной необходимостью, так как прямая разгонка смол дает выходы бензина еще более низкие, чем разгонка природной нефти.

2. Современная крекинг-аппаратура, позволяющая утилизировать и мало благоприятные виды нефтяных мазутов, бесспорно окажется пригодной и для крекинга первичных смол. Что же касается конкретного выхода бензина, а также отложения кокса, определяющего рабочий цикл крекинг-установки, то они могут быть найдены для каждого вида дистиллата или мазута, из первичных смол лишь экспериментальным путем. Обширные исследования по крекингу в различных условиях разнообразных первичных смол каменных и бурых углей, сланцев, торфяной смолы были произведены Эглоффом (G. Egloff), и результаты их доложены Международной топливной конференции в Лондоне в 1928 г. [27]. Заводские установки по крекингу смол имеются в Англии (Killingsholm), в Бельгийском Конго, в Бельгии (Langebrugge), в Румынии и в других странах [28]. Используются для этого системы Carburol, Gyro и Dubbs.

Отметим, что в Англии бензин как прямой гонки, так и крекинга первичных смол, обладающий высоким октановым числом (87—90), с успехом используется исключительно в военной авиации [29] (несмотря на некоторые трудности, обусловленные не вполне удовлетворительной стабильностью этого бензина). Приведем из недавней статьи Бристоу (Bristow) [30] данные анализа одного из бензинов этого рода.

Каменноугольный бензин

Начало кипения 44°	до 130°	87 %
до 60° 2.0%	» 140	93.0
» 70 8.0	» 150	96.5
» 80 21.0	» 153.5	97
» 90 36.0	остаток	1
» 100 51.0	потери	2
» 110 65.0	Октановое число (Re-	
» 120 77	search Method) . . .	86—92

Несмотря на доказанную, таким образом, возможность переработки каменноугольных первичных смол в качественное моторное топливо (и необходимость для Англии располагать последним у себя дома — для национальной обороны), все же развитие полукоксования подвигается весьма медленно. В 1934 г. в Англии было получено всего 4.7 млн. галл. первичной каменноугольной смолы против 226 млн. галл. газовой смолы и 136 млн. галл. смолы высокотемпературного коксования.

Следует отметить также, что США, располагающие колоссальными ресурсами сланцев, не нуждаясь в искусственном жидком топливе, в данный

момент их почти не разрабатывают. Тем не менее, благодаря инициативе Bureau of Mines проблема переработки сланцев детально освещена. На опытной установке в Колорадо изучены различные типы реторт, причем перегнано свыше 2000 т сланцев и получено 900 барр. смолы. Различными лабораториями изучены методы крекинга и очистки отдельных фракций смол.

Сланцы, запасы которых в США достигают 394 343 819 000 т, считаются национальным резервом жидкого топлива на тот период, когда будет израсходована природная нефть. Перегонка этого количества сланцев даст 108 млрд. барр. смолы, которая при крекировании даст свыше 54 млрд. барр. бензина, могущих обеспечить нынешнюю потребность в нем США в течение 150 лет.

Высокотемпературная каменноугольная смола как источник моторного топлива

Известное разочарование в широких возможностях полукоксования побудило вновь интерес к путям переработки на моторное топливо высокотемпературной смолы коксования углей. Ресурсы этого сырья весьма значительны. В Германии, например, в круглых цифрах ежегодно получается 1 000 000 т смолы, и известное количество ее, безусловно, могло бы быть передано промышленности искусственного жидкого топлива. Следует сразу же оговориться, что, в отличие от низкотемпературной смолы, здесь не может быть и речи о применении обычного метода крекинга в виду большого содержания в смоле ароматических углеводородов и веществ асфальтового характера. При крекинге высокотемпературной смолы мы и при малых выходах бензина имели бы весьма высокое коксообразование. Повидимому, более рациональны следующие пути [31].

а) окислительный крекинг высококипящих углеводородов ароматического ряда в бензол и его ближайшие гомологи;

б) применение отдельных фракций смолы в качестве дизельного топлива;

в) получение вязких смазочных масел и качественного дизельного топлива методом каталитического гидрирования под давлением.

Первый путь дает возможность получить из высокотемпературной смолы моторное топливо для двигателей карбюраторного типа. Окислительный крекинг в отношении, например, нафталина осуществляется следующим образом.

Нафталин окисляется воздухом в присутствии V_2O_5 , причем он на 91% превращается во фталевую кислоту (выход 85% теоретического). Далее фталевая кислота или ее соли в водном растворе и в присутствии небольших количеств щелочи при 420° с выходом в 95% теоретического превращаются в бензол, что составляет 49% на взятый нафталин.

На использовании высокотемпературной смолы в качестве дизельного топлива остановимся более детально, во-первых — потому, что такое ее использование уже имеет за собой известную историю, и, во-вторых — потому, что это применение смолы более всего отвечает ее природе и имеет наилучшие перспективы в связи с быстрым ростом значения в настоящее время дизель-мотора.

Применяемое в различных странах дизельное топливо не имеет еще вполне точного и строгого стандарта. Наибольшим распространением пользуются следующие требования [32] (которые, впрочем, сейчас можно рассматривать лишь как необходимые, но еще не достаточные):

Удельный вес при 20°	0.835 < d < 0.910
Температура застывания	ниже 0° C
Вязкость при 20°	ниже 2.5° E
Температура вспышки в открытом тигле	около 65° C
Отгон до 350°	(по крайней мере) 90%
Содержание воды	не выше 1%
Серы	не выше 2%
Водорода (по данным элементарного анализа)	12%
Золы	не выше 0.02%

Минимальная теплотворная способность на 1 кг — не менее 9900 кг-кал. Эти требования очевидным образом рассчитаны на сырье нефтяного происхождения. Для дизельного топлива каменноугольного происхождения, которое уже довольно широко применялось в Германии и Англии и ранее (в период мировой войны), должен существовать другой стандарт. Как известно, состав каменноугольной смолы меняется в широких пределах в зависимости от вида углей и особенно от метода (системы) карбонизации. Результаты анализа тех видов каменноугольных смол, которые применялись в дизелях во время войны, были приведены докладчиком дизельной ассоциации Англии Мур (Н. Моогс) на Лондонской топливной конференции [33]. Они приводятся нами в табл. 2.

Таблица 2

Вид смолы	Уд. вес при 15°	Вода в %	Элементарный состав в %				Зола в %	Теплотв. способность в кг-кал	Содержание свободного углерода в %
			C	H	O+H	S			
Смола горизонтальной реторты	1.180	1.75	91.5	5.2	2.6	0.5	0.20	8 645	18.2
Смола вертикальной реторты	1.089	2.25	88.0	6.8	3.8	0.6	0.03	8 664	1.7
Коксовая смола печей Otto Hilgenstock	1.208	6.0	90.0	5.4	3.8	0.8	0.02	8 624	23.9
Коксовая смола печей Simon Carvé	1.090	0.5	88.1	5.6	6.1	0.2	0.07	9 621	следы
Смола полукоксования	1.050	3.0	85.8	8.1	5.49	0.09	0.11	8 776	2.2
Смола генераторов водяного газа	1.054	0.59	92.2	6.8	0.4	0.6	следы	8 647	6.8
Дестиллат генераторной смолы	0.974	нет	87.25	9.8	2.59	0.36	нет	9 243	нет
Дестиллат низкотемпературной смолы	0.884	нет	85.6	11.4	2.48	0.4	нет	9 558	нет
Дестиллат смолы горизонтальной реторты	1.065	1.0	90.1	6.8	2.4	0.5	0.2	9 243	нет
Дизельное топливо из американской нефти	0.889	нет	86.7	12.55	0.11	0.64	следы	10 108	нет

Из обзора этих данных не трудно сделать заключение, что сырая смола всех видов происхождения весьма значительно отклоняется от существующего стандарта на дизельное топливо нефтяного происхождения и что в наибольшей степени к этому стандарту приближается дестиллат низкотемпературной смолы полукоксования. Далее, несомненно, что этот последний продукт при удалении фенолов мог бы полностью удовлетворять стандарту (и по содержанию водорода и по теплотворной способности). Что касается дестиллатов высокотемпературной смолы, то главное их отличие заключается в низком содержании водорода, что объясняется высокоароматизированным характером этого сырья. Касаясь качественной характеристики топлив каменноугольного происхождения, Мур (Моогс) отмечает, что и сырые смолы и дестиллаты обладали более высокой температурой самовоспламенения по сравнению с нефтяными топливами. Для преодоления происходящих отсюда затруднений был предложен ряд методов: Один из них заключался в повышении степени сжатия в двигателе. Когда этот выход оказывался неудобным, то для облегчения старта двигатель сначала с помощью особого приспособления (pilot ignition gear) [34] запускался на нефтяном топливе. Расход нефтяного топлива для этих целей обычно составлял не более 5%.

Наконец, в качестве средства, допингирующего горение, оказалось удобным применять метод «присадок». В качестве таковой, например, с успехом было использовано добавление 2% нитрата этила. Уже в недавнее время влияние на понижение температуры самовоспламенения ряда присадок (диэтанолamina, амилнитрата, ацетальдегида, тринитротолуола и др.) детально было изучено Гартнером (R. Hartner), Себерихом (Seberich) и Горном (Horn) [35].

Таким образом, не может быть сомнений в принципиальной возможности сжигать масла каменноугольного происхождения в двигателе Дизеля, и весьма малое использование их в настоящем, в практике мирного времени, всецело определяется соображениями экономического порядка. Относительно более выгодным было давать этим продуктам другое назначение, тем более, что соответствующие им по температурам кипения нефтяные газойлевые фракции находили малый сбыт и расценивались низко.

По мнению Мура, даже несколько меньшая теплотворная способность дистиллатов каменноугольных смол (если из последних не удалять фенолы) компенсируется, вследствие более благоприятной у масел каменноугольного происхождения вязкости. Так дело обстоит и в случае буроугольных смол. Что же касается сланцевых смол, то они и по чистоте сгорания и по тепловой эффективности дают результаты, почти тождественные с нефтяными дистиллатами, что и не удивительно, в виду большой близости сланцевых смол к нефти и по химическому составу.

То обстоятельство, что сланцевые смолы, получаемые в результате деструктивной перегонки, содержат большее количество непредельных углеводородов и, следовательно, напоминают скорее не природную нефть, а ее крекинг-фракции (крекинг-газойль, крекинг-соляр), по Муру, не имеет никакого практического значения.

Следует упомянуть, что стандарты для топлив каменноугольного происхождения уже предлагались в момент их наиболее широкого применения (т. е. во время мировой войны) в Англии Дзем (Ch. Day) [36], в Германии — Augsburg-Nürnberg [37] и Zülker Co. [38]. Но в настоящее время требования этих стандартов следует признать и слишком низкими и неполными; в соответствии с возросшими качественными требованиями к дизельному топливу (позволяющими повышать тактические свойства двигателя) они должны быть переработаны и дополнены.

В частности, в стандарты дизельного топлива — и нефтяного и каменноугольного происхождения — необходимо, например, включить характеристику его по «цетеновой шкале». Топливо с желаемым цетеновым числом может быть получено смещением различных топлив, топливо же с высоким цетеновым числом из сырья каменноугольного или сланцевого происхождения (т. е. богатого ароматическими углеводородами) — облагораживанием (методом гидрогенизации), а также внесением добавок.

Далее, весьма неясен и подлежит экспериментальной проработке вопрос о необходимой степени стабильности дизельного топлива в отношении смолообразования при хранении.

Из исследований эксплуатационных качеств дизельных топлив различного происхождения, дающих, в частности, и материал для сравнения нефтяных топлив с каменноугольными, отметим обширную работу Мезюрье (Mesurier) и Станфильда (Stansfield) [39].

Вполне обнадеживающие результаты показало также проведенное Нейманом (Neumann) [40] сравнительное исследование нефтяных дизельных топлив и топлив, полученных из буроугольных и каменноугольных смол, на одноцилиндровом бескомпрессорном дизеле «Körting» в 100 л. с. и 188 об/мин.

Резюмируя данные этих работ, можно сказать, что даже высокотемпературная каменноугольная смола — если брать не сырую смолу, а ее дистиллаты, взятые в узких границах температур кипения (желательно, освобожденные от фенолов и частично очищенные хотя бы обычным путем —

серной кислотой — от веществ асфальтового характера), — может быть использована с большим или меньшим успехом даже в быстроходных бескомпрессорных дизель-моторах. Разумеется, для этих последних желательно облагораживать топливо более существенно, удаляя нежелательные, вследствие высокой температуры самовоспламенения, ароматические углеводороды. Это может быть достигнуто или гидрогенизацией или полимеризацией части ароматических и непредельных углеводородов в синтетические смазочные масла с помощью хлористого алюминия. Не исключена, впрочем, вероятность и того, что в дальнейшем, путем внесения тех или иных конструктивных изменений в дизель-мотор, удастся сжигать в последнем и сильно ароматизированное (действием высоких температур) топливо с высокой температурой самовоспламенения, а также осуществлять сжигание этого топлива в существующих конструкциях дизелей, используя для этого упоминавшийся выше метод «присадов».

Таким образом, высокотемпературная каменноугольная смола, которая является низкокачественным топливом для котлов паровых машин или дизелей стационарного типа, может быть значительным количественным ресурсом моторного топлива для быстроходных бескомпрессорных дизелей, если осуществить те или иные методы облагораживания смолы или внести конструктивные изменения в двигатель. Для широкого же распространения этого двигателя в настоящее время созданы все предпосылки; технические усовершенствования сделали этот двигатель весьма универсальным и пригодным к установке не только на судах, но и на автомобилях и аэропланах. По сравнению с мотором карбюраторного типа дизели имеют то преимущество, что они дешевле в эксплуатации и более безопасны в пожарном отношении. Судить о размерах настоящего использования высокотемпературной каменноугольной смолы как моторного топлива весьма трудно, но несомненно, что для всех стран она является весьма серьезным потенциальным ресурсом моторного топлива на случай осложнений военного характера и расстройства нормального снабжения природной нефтью. Следует отметить, что не нефтяные дизельные топлива обладают и ценным положительным свойством — низкими температурами застывания, что дает возможность применять их в авиодизелях.

Гидрогенизация угля и смол

Промышленная история гидрогенизаций начинается с 1917 г., с момента пуска в ход первой заводской установки Бергиуса по ожигению угля методом гидрирования (в Мангейм-Рейнау). Бергиус гидрировал уголь под высоким давлением, не применяя катализатора. Достигнутые им практические результаты и размеры, которые приняло производство бензина из угля в последующие годы, до сих пор замалчиваются. Известно лишь, что после нескольких лет работы завод по экономическим соображениям был законсервирован.

С 1924 г. в лабораториях I. G. Farbenindustrie в Людвигсгафене начинает разрабатываться метод каталитического гидрирования, в присутствии разнообразных гидрирующих катализаторов. В 1927 г. в Leuna-Werke сооружается первая большая опытная заводская установка по каталитическому гидрированию бурого угля, перешедшая в 1929 г. на гидрирование смеси буроугольной смолы и мазута отечественной нефти. В 1932 г., благодаря новым успехам в прямом гидрировании бурого угля, было возобновлено промышленное его ожигение, и продукция завода возросла в несколько раз [41]. Повидимому, уже в 1933 г. годовая выработка синтетического бензина достигала 350 000 т, что составляло весьма заметную часть в общем балансе расходуемого в Германии моторного топлива.

В настоящее время считается технически разрешенной и задача прямого гидрирования каменного угля. Для получения 1 млн. т бензина из каменного угля нужно затратить всего 3.5 млн. т угля, что составляет примерно

2,5 % настоящей добычи угля в Германии. При желании ориентировать это производство на бурый уголь потребуется несколько большее количество этого сырья. Однако все же не идущее ни в какое сравнение с масштабами современной добычи бурого угля в Германии (78 % мировой добычи бурого угля, 151 708 000 т) развитие прямого гидрирования каменных или бурых углей дает возможность промышленности искусственного жидкого топлива достигнуть полной организационной самостоятельности, устраняя ее зависимость от электростанций (полукоксование) или от металлургической промышленности (высокотемпературная смола). Это несомненно приведет к известным транспортным выгодам (отпадает необходимость подвозить к крупной гидрогенизационной установке смолу, которая добывается в различных районах и в относительно небольших количествах) и создаст предпосылки для концентрации промышленности искусственного жидкого топлива. Как и синтез аммиака, гидрогенизация при прочих равных условиях тем выгоднее, чем крупнее размеры производства.

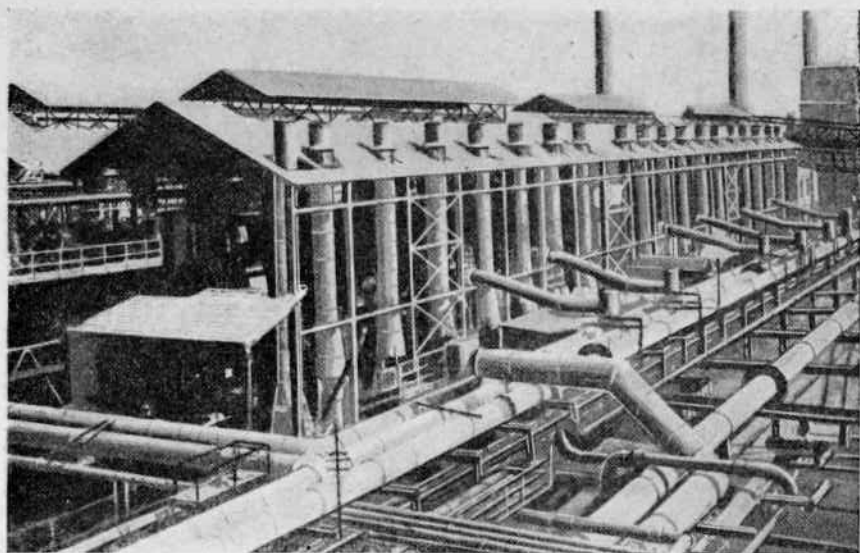
Далее, рентабельность гидрогенизации в сильнейшей степени определяется характером исходного сырья. По Бергиусу, газопламенный уголь (с 6 % золы) для образования 15 % бензина требует затраты 6—7 % (по весу) водорода, при гидрогенизации же даже сильно ароматизированных крекинг-остатков первичных смол, при выходе бензина в 50 %, на исходное сырье расходуется только 5—6 % водорода, т. е. примерно в 3 раза меньшее его количество при расчете на равный выход бензина.

В Leuna-Werke водород для гидрогенизации и для синтеза аммиака получается из водяного газа (фиг. 11 и 12) в установках, работающих на буроугольных брикетах. Для получения чистого водорода водяной газ очищается от сернистых соединений, а окись углерода конвертируется в уголекислоту, легко отмывающуюся в скрубберах. Процесс гидрогенизации осуществляется в специальных автоклавах высокого давления (фиг. 13 и 14). Таким образом, гидрогенизация здесь комбинируется с производством синтетического аммиака (для туков и взрывчатых веществ) и метанола. Следует особо подчеркнуть легкую возможность переоборудования заводов с синтеза аммиака на гидрогенизацию и наоборот. По некоторым литературным данным, именно затруднения с размещением аммиака за последние годы дали новый толчок промышленному развитию гидрогенизации в Германии.

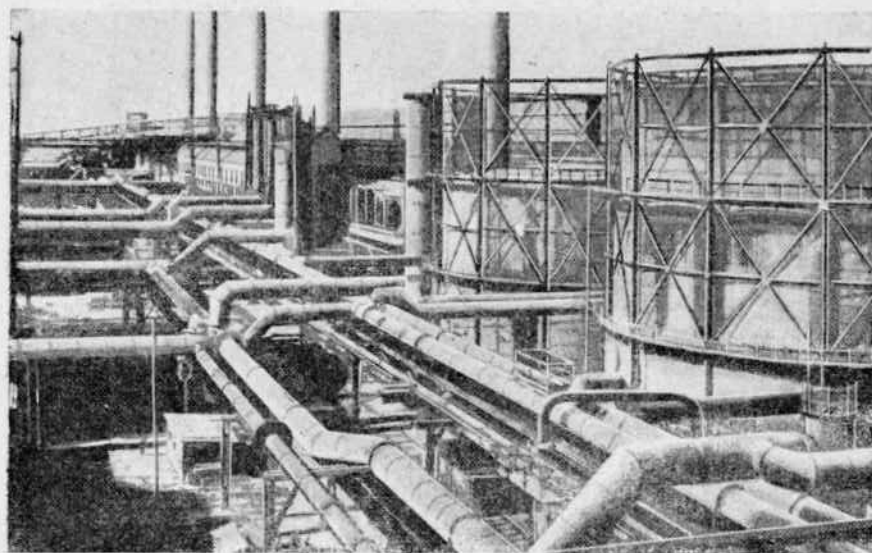
В Англии на заводах государственной химической промышленности (Imperial chemical Industry) в Биллингэме в течение нескольких лет работала опытная установка по гидрогенизации битуминозного угля, производительностью в 15 т в сутки. Без малейшего колебания управление Imperial chemical Industry предприняло устройство большого завода для переработки 1 000 000 т угля в год. Сейчас завод уже вступил в строй действующих предприятий и дает 100 000 т моторного топлива из угля и 50 000 т из первичной смолы.

I. С. I. изучило преимущества и недостатки получения бензина как из угля, так и из смолы. Принимается, что при исходном материале угле себестоимость бензина будет составлять 7 пенсов за галлон (около 6 коп. за 1 л). При стоимости смолы выше 2 фунтов стерлингов за тонну более целесообразно гидрировать непосредственно уголь.

Впрочем, правильность этих экономических расчетов (не мотивированных и не обоснованных) не может не внушать сомнений. Вообще экономическая сторона дела является самой темной, неясной и наиболее замалчиваемой во всех видах промышленности искусственного жидкого топлива. В частности же гидрирование сопряжено с созданием чрезвычайно сложной в технологическом отношении аппаратуры, требующей качественной некорродирующей стали, и, следовательно, колоссальных начальных капиталовложений. Вот это обстоятельство, на ряду с весьма проблематичной экономической стороной предприятия на данный момент, повидимому, и обуславливает медленность развития гидрогенизации углей и смол и



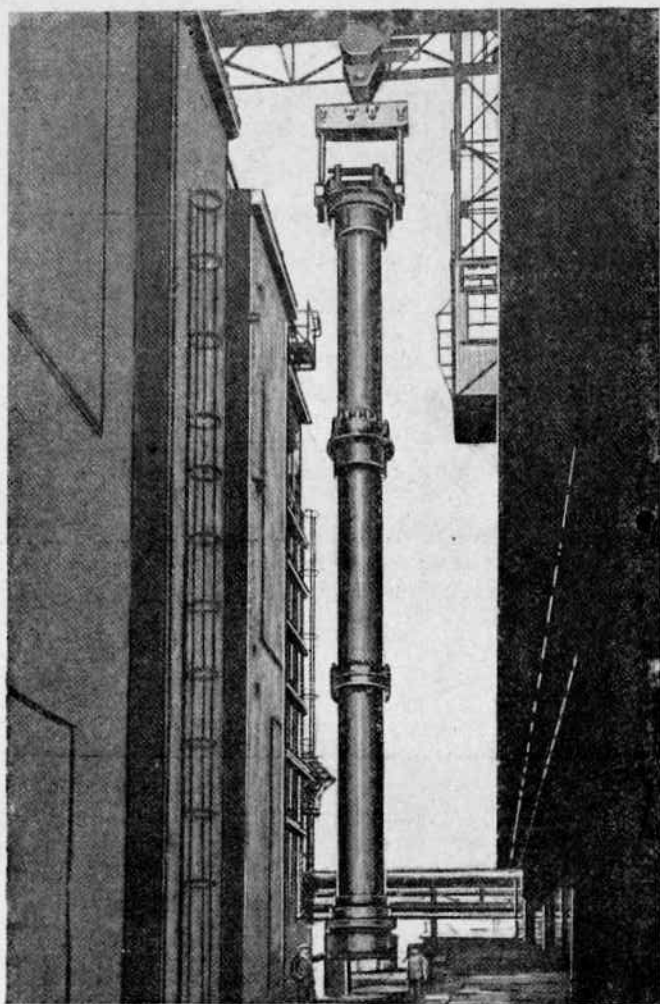
Фиг. 11. Генераторы водяного газа.



Фиг. 12. Генераторы водяного газа и газгольдеры Leuna-Werke.

в Англии и в Германии. В то же время весьма симптоматично и интересно то обстоятельство, что развитие промышленности гидрогенизации нефтяных остатков весьма быстро двинулось вперед в США. Здесь уже имеются три завода (в Батон-Руж, Бейвей и Бейтоуне) с суммарной производительностью бензина гидрогенизации и качественных смазочных масел, повидимому, уже превышающую немецкую. Между тем, эта промышленность была заимствована Standard-Oil от I. G. Farbenindustrie и начала налаживаться при непосредственном участии этой организации всего в 1929 г.

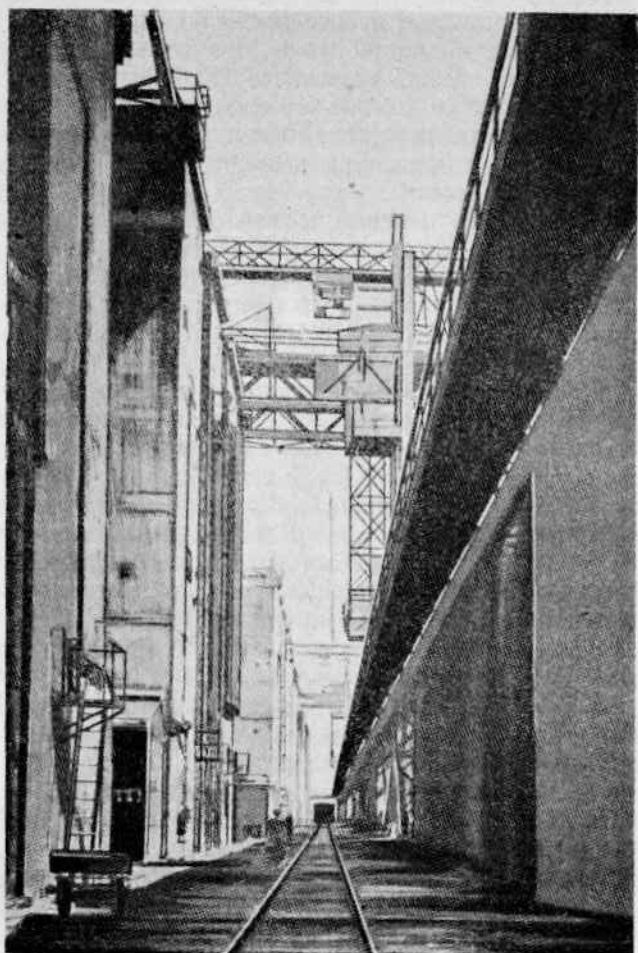
В качестве источника для получения водорода здесь пользуются метаном природных газов, осуществляя его конверсию каталитическим методом. Этот метод дает возможность получать более дешевый водород. Однако, повидимому, предельно дешевый водород удастся получить лишь электро-



Фиг. 13. Автоклав по гидрогенизации угля на заводе Leuna-Werke.

лизом воды на дешевой энергии мощных гидростанций и при неперменном условии одновременного использования для разнообразных химических нужд как водорода, так и кислорода. В самом деле, если бы мы нашли применение для всего получаемого при электролизе кислорода и могли бы его продавать по одной цене с водородом, то стоимость последнего снизилась бы примерно в 10 раз.

Обычно принимают стоимость 1 м^3 водорода в 10—11 коп. (считая не только энергетические затраты, но и все производственные расходы завода), а кислорода равною нулю. При равной на круг оценке водорода и кислорода общая стоимость водорода не превысила бы 1.1 коп. за 1 м^3 , причем при электролизе под давлением мы имели бы уже компримированный водород. В то же время стоимость водорода, получаемого из коксового газа и сжатого до 200 ат, составляет 3.1 коп. за 1 м^3 (измеренный под атмосферным давлением). Из них стоимость самого водорода составляет 30 %, стоимость очистки (в которой электролитический водород не нуждается) 50 % и стоимость компрессии 20 % [42]. Лишь при больших масштабах производства стоимость водорода может упасть до 2 коп. за 1 м^3 . Что же касается водорода, получаемого из водяного газа, то он стоит еще дороже водорода из коксового газа.



Фиг. 14. Автоклавы по гидрогенизации угля на заводе Leuna-Werke.

Большого спроса на кислород можно ожидать от развития метода подземной газификации угля, вследствие чего должна значительно улучшиться и экономика получения водорода электролизом воды. Недавно в печать проникли сведения [43] о том, что метод конверсии метана, как метод получения водорода, вытесняется в Батон-Руже крекингом метана на ацетилен и водород. При этом методом отходом производства водорода, вместо трудно реализуемой углекислоты, является ацетилен — важнейшее и остро дефицитное сырье промышленности органического синтеза, — в результате чего себестоимость производства водорода естественно снижается.

Углеродсодержащие газы как ресурс синтетического моторного топлива

Пути, по которым углеродсодержащие газы (окись углерода, этилен, метан и т. д.) могут быть обращены в жидкое топливо, весьма многообразны. Так, синтетический метанол из окиси углерода и водорода под давлением впервые был получен Баденской анилиновой фабрикой в 1913 г. Быстрое развитие эта промышленность получила после войны, и уже в 1923 г. завод в Мерзебурге (Leuna-Werke) вырабатывал по 10—20 т синтетического метанола в сутки, экспортируя его, главным образом, в Америку, где галлон (4.5 л) синтетического продукта продавался за 50 центов, против 85 центов за галлон лесохимического метанола. Наводнение страны германским мета-

нолом послужило стимулом для развития американской метаноловой промышленности, вскоре занявшей первое место по производству метанола. Что же касается германской метаноловой промышленности, то производительность ее в настоящее время¹ превышает 150 000 т в год. Правда, метиловый спирт стоит несколько дороже бензина, но в случае войны не представляет уже труда, форсируя это производство, заместить метанолом в смеси с бензином гидрогенизации импортируемые сейчас в Германию контингенты природной нефти.

За пределами Германии пионером промышленности синтетического метанола явился французский инженер Патар. Первая опытная установка им была выстроена в Энбер, близ Парижа. Она послужила моделью для сооружения более мощных установок в каменноугольном бассейне северной Франции. Большой завод работает в настоящее время при копях Ланс. В Италии завод для синтеза метанола выстроен Казале в Терни; в США имеется завод в Пэории, переоборудованный из завода синтеза аммиака. Затем завод в Ле-Бель (близ Чарльстоуна), пользующийся смесью водяного и генераторного газа, на котором готовится не метиловый, а высшие алкоголи, находящие себе сбыт по более высоким ценам. Завод комбинирует синтез алкоголей с синтезом аммиака, направляя на последний смесь водорода и азота, уже освобожденную в процессе синтеза алкоголей от окиси углерода. Аналогичная промышленная установка имеется и во Франции, в Бетюне. Union Carbide and Carbon Corporation поставила в 1930 г. на Ниагарском водопаде новую установку для синтеза метанола, использующую отбросные газы карбидного производства. Это же общество построило завод в Западной Виргинии, мощностью в 10 000 000 галл. этанола из природного газа. Общая продукция синтетического метанола в США в 1930 г. уже превышала 7 000 000 галл. Столь же значительны темпы развития этой новой промышленности и в других странах.

Если себестоимость метилового спирта в настоящее время не настолько низка, чтобы им можно было широко пользоваться в качестве моторного топлива, то несомненно, что при военных осложнениях, когда вопрос цены топлива не играет такой большой роли, существующие уже установки по синтезу метанола смогут заметно увеличить топливные ресурсы стран, лишенных своей природной нефти, содействуя делу их обороны.

Что касается этилового спирта, то главные контингенты его, используемые в качестве моторного топлива, получаются за счет сельскохозяйственных ресурсов. Однако некоторое количество этанола получается и за счет этилена и этана коксовых газов, этана природного газа и т. д. Развитие синтеза этанола из этилена сильно тормозится высокою ценою требующейся для этого серной кислоты. Возможно, что количественные итоги этого производства будут совсем иными при намечающемся развитии прямой гидратации этилена водой под давлением.

Впрочем, что касается топливно-химического использования этилена, то в этом отношении с гидратацией этилена в спирт уже конкурирует метод полимеризации его на бензин и смазочные масла.

Если синтез алкоголей из отбросных газов, несмотря на недавнее возникновение, имеет уже известную промышленную историю, то у переработки в моторное топливо метана (через ацетилен) пока еще имеется только будущее.

В развитии этого метода можно констатировать следующие успехи. В электрической печи Schönheer удалось полностью провести конверсию метана, расходуя 1 kWh на 85—90 л ацетилена, что составляет 30—40 % полезного использования электроэнергии, тогда как в процессе образования окислов азота сжиганием воздуха эффект полезного использования энергии не превышает 2—3 % [44].

¹ Приводимые здесь цифры, конечно, характеризуют состояние метаноловой промышленности в последние перед второй империалистической войной годы.

Пропуская получающуюся смесь ацетилена и водорода над никелевым катализатором с добавками можно получить по желанию или авиабензин или изобутилен.¹

Актуальность промышленного осуществления этого метода синтеза моторного топлива с очевидностью вытекает из анализа ресурсов отходящих газов коксования, природных газов и т. д. В Германии, например, коксовые печи дают 12—15 млрд. м³ коксовых газов, причем для энергетических нужд идет лишь 6—7 млрд. Дальнейшее газоснабжение, несмотря на большую плотность населения, берет только 0.5 млрд., а на ближайшие годы максимум предвидится лишь удвоение этого рода потребления [45]. Таким образом, 6 млрд. м³ газа остаются свободными, а они дают (в т):

Этилена	150 000	водорода	300 000
Окиси углерода . .	375 000	метана	1 050 000

Что касается природного газа (главным образом состоящего из метана), то в 1929 г. в одной только Калифорнии его выпускали «на воздух» в сутки в количестве 900 млн. фт.³. По официальным данным, за период 1920—1930 гг. утилизировано лишь 62% газа, а остальные 38% были выпущены на воздух. Все это показывает, что даже классическая страна газовой промышленности — в области газового хозяйства далеко еще не стоит на должной высоте. Как мы видим, утилизация лишь избытков метана природного и коксовых газов, не находящих себе энергетического использования, в состоянии дать весьма значительные контингенты синтетического моторного топлива.

Наконец, в отношении этилена и этана, коксовых газов и газов крекинга-промышленности следует отметить, что утилизация этих компонентов газовых смесей за последние годы уже перешла из стадии полужаводских установок на заводы не только по линии получения этанола (о чем уже упоминалось выше), но и синтетических смазочных масел (на заводах Standard-Oil) и бензина (Universal Oil Prod. Co.).

Если гидрогенизация угля, требующая весьма высоких энергетических затрат (достигающих 40%, тогда как даже при парофазном крекинге расходуется лишь 15—20%) и дешевого водорода, обещает быть рентабельной и способной давать моторное топливо, конкурирующее с природной нефтью, лишь на базе мощных гидроэлектростанций, дающих дешевую энергию, то в еще большей степени это справедливо для синтеза из газов. Синтез метанола и в особенности синтез бензина из метана — это виды промышленности, требующие колоссальных затрат электроэнергии. Для крекинга на ацетилен, например, 100 000 т метана необходимо затратить 0.6 млрд. kWh. Само собою разумеется, что на ближайший период, при слабом еще использовании гидроэнергетических ресурсов, не может быть и речи о том, чтобы вся требующаяся для разложения метана электроэнергия получалась за счет этих ресурсов. На разложение одной (меньшей) части метана пока еще неизбежно придется расходовать энергию другой (большей) его части, что, однако, не может иметь значения, так как огромные массы метана сейчас еще бесцельно выбрасываются на воздух.

Впрочем, серьезным конкурентом переработки метана через ацетилен на бензин является использование его в сжатом виде в баллонах на автотранспорте.

Интересные статистические данные о современном состоянии промышленности заменителей природного бензина в западноевропейских странах недавно сообщил Эглоф (G. Egloff) [46]. В Европе в 1937 г. в качестве моторного топлива было израсходовано 510 000 т спирта (главным образом этилового), что составляет 4.3% от общего потребления моторного топлива (11 882 600 т). Общая же продукция заменителей, учитывая спирт, каменно-

¹ Данные исследования, проведенного в ИОХ АН Л. И. Анцус. [Известия АН, № 2, 1940 и Труды конференции по гетерогенному катализу, 1940].

угольный бензол, синтетический бензин из угля и сланцевые масла, достигала 2 306 622 т, или 18 % общего потребления.

Производство жидких заменителей природного бензина по отдельным европейским странам приводится в табл. 3 (в тоннах)

Таблица 3

Страны	Спирт	Бензол	Синтетич. бензин из угля	Бензин из сланцев	Общая про- дукция за- менителей	Общее пот- ребление моторного топлива	% замени- телей
Германия	210 000	430 000	800 000	—	1 440 000	2 640 000	54,5
Эстония	—	—	—	7 300	7 300	14 300	51,9
Франция	153 400	80 000	13 000	1 500	247 900	2 827 000	8,8
Англия	16 000	230 000	116 000	26 000	392 000	4 840 000	8,7
Италия	37 000	—	—	—	37 000	483 500	7,7
Прочие страны . .	93 922	84 500	—	3 200	182 422	2 209 900	
Всего	510 322	824 500	929 000	38 000	2 306 622	13 014 700	17,7

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что наибольшее значение имеют заменители в Германии, где спирта расходуется 210 000 т в год (140 000 т этанола и 70 000 метанола), каменноугольного бензола 430 000 т и синтетического бензина (получаемого прямым гидрированием угля и по Фишеру-Тропшу) 800 000 т. Помимо жидких заменителей бензина, в значительных количествах здесь используется вместо бензина также сжатый газ. Сжатый метан (коксовых газов) в баллонах для нужд автотранспорта производился в Германии в 1938 г. в количестве, эквивалентном 150 000 т бензина. В Италии (на базе природного газа) сжатый газ в цилиндрах выпускался в количестве, эквивалентном 40 000 т бензина (предполагалось, что в ближайшие два года это производство увеличится в 4 раза). Во всех же европейских странах в 1938 г. сжатый газ использовался в количестве, эквивалентном 250 000 т бензина. Общая продукция жидких заменителей бензина в западно-европейских странах в 1938 г. составила уже 25 % потребности в легком моторном топливе.

Использование в столь больших количествах заменителей обходится потребителям и государствам Европы не дешево. Переплата составляет 300 млн. долл. в год. Однако ценой этой переплаты приобретена значительная независимость. В случае войны и блокады, развертывая промышленность искусственного жидкого топлива, используя вслед за сжатыми газами также и газогенераторный автотранспорт, работающий на дереве, западно-европейские страны смогут обойтись и без привозной американской нефти. Следует отметить, что в приведенных данных не учитываются ресурсы дизельных топлив (весьма значительные в углехимической промышленности), а также и то, что удельный вес двигателя Дизеля в транспорте неуклонно из года в год растет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя приведенные выше данные и типичный цифровой материал, рисующий (не претендуя на полноту) состояние промышленности искусственного жидкого топлива в отдельных странах, а также пути развития этой промышленности, мы можем сделать следующие выводы:

1. Промышленность искусственного жидкого топлива является вполне очевидной и реальной величиной в ряде западноевропейских стран, особенно же в странах, не располагающих своей природной нефтью и обладающих большими ресурсами угля и сланцев. Развитие этой промышленности всюду идет при направляющем влиянии военных кругов и ставит главной

своей задачей обеспечение страны «национальным горючим». Размеры продукции в данный момент не велики и не идут ни в какое сравнение с масштабами добычи природной нефти, хотя в некоторых странах, например в Германии, до войны они уже покрывали не менее 60% национальной потребности в моторном топливе (леуна-бензин + метанол + высокотемпературная смола). В то же время очевидно, что при всяких затруднениях в снабжении моторным топливом из природной нефти для Германии, Англии, Франции и других стран не представит труда весьма значительно увеличить размеры существующей продукции.

2. Развитие промышленности искусственного жидкого топлива до крупных масштабов и в нормальных условиях конкуренции с природной нефтью весьма желательно для угольной промышленности, которая в значительной мере под влиянием колоссального роста нефтяной промышленности и промышленности природного газа давно уже стабилизирована, а в некоторых странах (Англия, США) и заметно деградировала. Рост промышленности искусственного жидкого топлива, впрочем, отвечал бы не только интересам рационального плана использования угольных ресурсов, но и интересам рационального и экономного расходования всех энергетических ресурсов. Однако для этого необходимо значительно повысить рентабельность данной промышленности, что не может быть достигнуто без перехода от множества мелких и разбросанных заводиков к мощным комбинатам и без комбинированного использования угля и гидроэлектроэнергии, а также заметного снижения себестоимости последней.

3. Что касается различных ресурсов и методов получения искусственного моторного топлива, то здесь наиболее реальным на данный момент представляется использование высокотемпературной смолы, что, однако, не в состоянии дать значительных контингентов моторного топлива. Полукоксование до сих пор еще не оправдало возлагавшихся на него больших надежд, хотя не трудно предвидеть возможность дальнейшего роста низкотемпературной перегонки при блокировании ее со строительством электростанций (теплоэлектроцентралей) и дальнейшей рационализации использования полуккокса в промышленности. Наиболее же обещающими методами переработки угля на моторное топливо являются его гидрогенизация и газификация (с последующим синтезом жидкого топлива из газов). Так как газификацию угля целесообразно вести через стадию полуккоксования, то, очевидно, будет стимулировать и развитие низкотемпературной перегонки углей и крекинга первичных смол, а также гидрогенизации последних.

4. В результате решений XVIII Партсъезда в Третьей Сталинской пятилетке СССР также приступил к строительству промышленности искусственного жидкого топлива. Для этого строительства мы располагаем лучшими предпосылками, чем западноевропейские страны, благодаря социалистической системе нашего хозяйства и отсутствию конкуренции между отдельными предприятиями, обслуживающими различные стороны народного хозяйства. На Западе владелец копеек, желающий рационализировать использование угольной мелочи путем ее газификации, неизбежно наталкивается на сопротивление монополистов газовой промышленности. Владелец не дающего прибыли полуккоксового завода, производящего бездымное домашнее топливо, тщетно, конечно, будет звать о дотации ему... по соображениям заботы о народном здравии населения больших городов и т. д. У нас этих трудностей не может быть, а поручкой возможности преодоления неизбежных технических трудностей являются: 1) высокий уровень развития металлургической промышленности, достигнутый во Второй пятилетке; 2) успешное решение (прежде Запада) проблемы подземной газификации, вводящее в строй промышленного использования нерентабельные для обычной разработки маломощные пласты; 3) освоенность методов производства искусственного жидкого топлива на опытных установках и наличие значительных кадров специалистов по нефтепереработке, которые могут и должны помочь развертыванию новой промышленности.

ГЛАВА I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ И ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ПРИРОДНЫХ НЕФТЕЙ

Топлива, идущие на снабжение авиационных и автотракторных моторов, можно разбить на три группы:

- 1) углеводородные топлива нефтяного происхождения;
- 2) углеводородные топлива каменноугольного, бурогоугольного и сланцевого происхождения;
- 3) топлива, состоящие целиком или частично из кислородсодержащих соединений — спиртов, кетонов, простых эфиров — и получаемые или брожением или органическим синтезом.

Главную массу топлив, поступающих на снабжение, составляют топлива нефтяного происхождения. По количественному значению в системе производства и снабжения они располагаются в следующий убывающий ряд: бензин прямой гонки, крекинг-бензин, моторный бензол (пиролиза), керосин, соляр, лигроин, газовый стабилизированный бензин, моторная нефть, газойль. Так как все указанные продукты получаются при соответствующей переработке нефтей, то и химические свойства их, естественно, определяются химическим составом исходных нефтей.

Химические свойства нефтей в значительной степени определяются их элементарным составом. Подавляющее большинство углеводородов природной нефти имеет насыщенный характер; в основном это углеводороды ряда метана или парафины, а также полиметиленовые углеводороды или нафтенy.

Распределение этих углеводородов в различных нефтяных погонах и содержание их в различных нефтях крайне неравномерно. Наиболее богаты парафинами газообразные части нефтей, состоящие почти исключительно из низших гомологов метана; представители же других рядов углеводородов содержатся в этих газах лишь в качестве небольшой примеси. Жидкие нефтяные погоны содержат более или менее значительное количество углеводородов ряда метана лишь в пределах 100—150°, во фракциях же, кипящих выше 150°, содержание этих углеводородов быстро падает до 20% и ниже. Масляные фракции нефтей часто содержат твердый парафин, количество которого иногда составляет 10—12% на сырую нефть. Существуют, однако, нефти, в которых количество парафина не превышает 1—2% (слабопарафинистые), или даже трудно определяемых следов (беспарафиновые нефти). Даже в парафинистых нефтях, начиная с фракций, кипящих при 50° и выше, к углеводородам ряда метана начинают присоединяться углеводороды других рядов и прежде всего простейшие нафтенy. Среди моноциклических нафтенов в нефтях содержатся исключительно нафтенy рядов циклопентана и циклогексана; присутствие нафтенов с 4-членными циклами считается спорным, нафтенy же с 7, 8 и т. д. атомами углерода в цикле до сих пор в нефтях не обнаружены и, по видимому, в них не содержатся.

Кроме нафтенных моноциклических, в высших фракциях нефтей содержатся и нафтены полициклические.

На ряду с парафинами и нафтенами в нефтях постоянно присутствуют ароматические углеводороды. Низшие, наиболее интересные в практическом отношении углеводороды — бензол, толуол и ксилол — содержатся в большинстве нефтей, но в незначительном количестве (обычно 1—10 % на широкую бензольную, толуольную и ксилольную фракции). Имеется, однако, очень небольшое количество нефтей, весьма богатых, ароматическими (20 % на бензольную фракцию темп. кип. 60—95°; 50—60 % на толуольную и ксилольную фракции). К числу таких нефтей относятся: нефть Чусовских городков (Урал), нефть Зондских островов (Ява, Борнео) и в гораздо меньшей степени майкопская нефть.

Таким образом, парафины, нафтены и ароматические углеводороды являются главной составной частью нефтей. Представители других рядов углеводородов, например олефиновые, диолефиновые и ацетиленовые углеводороды, хотя и обнаружены в различных нефтях, но в крайне незначительных количествах. Возможно, что эти углеводороды образуются в результате термического разложения нефтей при их перегонке.

В основу классификации нефтей кладется преобладание углеводородов того или иного ряда, соответственно чему можно наметить три основных типа нефтей:

- 1) метановые нефти;
- 2) нафтенные нефти;
- 3) ароматические (бензольные) нефти.

Выделение и идентификация индивидуальных углеводородов в сырых нефтях — одна из наиболее трудных проблем органической химии. Для ее решения в распоряжении исследователя, кроме ограниченного числа некоторых специальных химических методов, имеются лишь такие методы исследования, которые требуют много времени и притом не всегда дают положительные результаты; таковы, например, фракционированная перегонка и фракционированная кристаллизация. Выделение и идентификация разгонкой низкомолекулярных углеводородов нефти с температурой кипения до 60—70° возможны. Но затем, с ростом молекулярного веса, различие в температурах кипения углеводородов быстро уменьшается, и в то же время число возможных изомеров углеводородов быстро возрастает, в результате чего разделение разгонкой становится уже невозможным, тем более, что разделение смесей углеводородов очень быстро осложняется образованием постоянно кипящих смесей. Вследствие этого Washburn [47], давший недавно ряд образцовых работ по исследованию состава некоторых американских нефтей, чтобы удостовериться в чистоте выделенных из нефти углеводородов, рекомендует определение пяти основных свойств этих углеводородов: коэффициента преломления, удельного веса, температуры кипения, температуры замерзания и отношения к галогенированию.

За немногими исключениями, выделение фракционировкой из бензинов природной нефти индивидуальных углеводородов более чем с 6—7 атомами углерода, оказывается, как о том свидетельствуют новейшие работы, пока невозможным. Применение для выделения из нефти индивидуальных углеводородов других методов возможно лишь в некоторых специальных случаях. Так, например, высшие твердые парафиновые углеводороды могут быть разделены многократной фракционированной перекристаллизацией. Некоторые растворители обладают селективной растворяющей способностью в отношении тех или иных классов отдельных углеводородов, но выделение индивидуальных углеводородов этим путем все же затруднительно. Тем не менее, селективное действие растворителей может быть использовано для концентрации некоторых типов углеводородов в одну или несколько фракций. Примером такого селективного действия растворителей может служить используемая уже в промышленных условиях экстрак-

ция жидкой SO_2 ароматических углеводородов (на ряду с примесями олефиновых углеводородов, если они присутствуют) из керосиновой и бензиновой фракций нефти. Однако возможность выделения индивидуальных углеводородов в чистом виде представляет особенно большой интерес главным образом для промышленности органического синтеза. Ценные заключения о составе бензинов и, следовательно, их моторных свойствах могут быть сделаны, как об этом свидетельствуют цитируемые ниже работы Brown и Carr, и без выделения отдельных углеводородов в чистом состоянии.

Бензин прямой гонки

В относящейся к 90-м годам XIX в. работе Young и Thomas [48] было установлено присутствие в американской нефти: п-пентана, изопентана, п-гексана, изогексана, п-гептана и изогептана. Но если тогда присутствие гексанов и гептанов изо-строения и было заподозрено, все же оно не могло считаться окончательно доказанным. Присутствие парафиновых углеводородов изо-строения было бесспорно доказано в ряде новейших исследований, к которым относятся следующие работы:

Работа Brown и Carr [49], фракционировавших в полулабораторной колонне 135 галл. бензина нефти Cabin Creek и показавших анализом кривой разгонки (без выделения углеводородов) присутствие бутана, бензола, циклопентана, толуола, изогептана, пентана, изопентана, изогексана, п-гексана, п-гептана, изооктана, п-октана и п-нонана.

Работа Bruun и Hicks-Bruun [50], изучавших гексановую фракцию бензина Оклагомы и выделивших следующие изомеры: 2,3-диметилбутан, 2- и 3-метилпентаны, п-гексан. Позднее они изолировали и п-гептан [51] (т. кип. 98.4°C), п-декан [52] (т. кип. 174°), 2-метилгексан [53] (т. кип. 89.67°) и показали вероятное присутствие 2,2-диметилпентана [54].

Работа Leslie и Schick Tanz [55], выделивших из того же бензина Оклагомы п-октан фракционированной разгонкой и перекристаллизацией при низких температурах, и Лесли [56], выделившего 2-метилгептан (т. кип. 117.2°) перекристаллизацией из жидкого метана.

Работа Tonberg и Fenske [57], изолировавших 2-метилпентан (т. кип. 60.3°), гептан (т. кип. 98.4°), метилциклогексан (т. кип. 100.8 — 100.9°) и п-октан (т. кип. 125.2°) — фракционировкой пенсильванского бензина прямой гонки.

Работа Shepard, Henne, Midgley [58], выделивших в чистом состоянии ряд нормальных углеводородов от пентана до декана — отделением углеводородов изо-строения обработкой хлорсульфоновой кислотой, и др.

Что касается нафтеновых углеводородов, то здесь чистый метилциклопентан из нефти Mid-continent удалось выделить Hicks-Bruun и Bruun [59] нитрованием примеси бензола, сопровождаемым фракционировкой, и фракционированным вымораживанием нафтенового углеводорода. Позднее этим же авторам и в том же сырье удалось идентифицировать и 1,1-диметилциклопентан [60] (т. кип. 87.5°). Из нефти Mid-continent Bruun и Hicks-Bruun [61], кроме того, выделили циклогексан (т. кип. 80°) и метилциклогексан (т. кип. 100.8°).

Окта-, нона- и деканфтены были найдены Кобаяши [62] в японских нефтях. Исследование ароматических углеводородов нефти Бирмы было проведено Mulany и Watson [63], а нефти Оклагомы — Leslie и Schick Tanz [64]. Эти последние отметили, что все фракции с температурой кипения 90 — 112° содержат толуол. Наивысшая концентрация толуола найдена во фракции с температурой кипения 107 — 110° . Определение толуола через 2,4-динитротолуол показало, что он содержится в этой нефти в количестве 0.33% . В этой же нефти затем были изолированы три ксилола [65], этилбензол [66], мезитилен, псевдокумол и гемимелитол [67]. Обзор цитированных выше исследований Bureau of Standard, проведенных на средства рокфеллеровского фонда [68] и имевших дело с одним образцом нефти

(из скважины № 6 South Ponca Field, Kay County, Okla.), опубликован Washburn [69]. В своем обзоре Washburn свел изученные углеводороды в приводимую ниже таблицу, показывающую содержание этих углеводородов в сырой нефти и степень чистоты выделенных образцов углеводородов (табл. 4).

Таблица 4

Формула	Углеводороды	Количество на сырую нефть в %	Чистота образца в мол. %	Формула	Углеводороды	Количество на сырую нефть в %	Чистота образца в мол. %
Парафиновые				Нафтеновые			
C_2H_6	Этан	—	—	C_5H_{10}	Циклопентан	—	—
C_3H_8	Пропан	—	—	C_6H_{12}	Метилциклопентан	0.2	98.9
C_4H_{10}	Бутан	—	—	C_6H_{12}	Циклогексан	0.3	99.98
C_5H_{12}	Пентан (два изомера)	—	—	C_7H_{14}	Метилциклогексан	0.3	99.9
C_6H_{14}	п-Гексан	0.5	98.3	C_7H_{14}	1,1-Диметилциклопентан	0.03	95
C_6H_{14}	2,3-Диметилбутан	—	95.0	C_9H_{18}	Нонанафтен	—	—
C_6H_{14}	2-Метилпентан	0.3	95.0	Ароматические			
C_6H_{14}	3-Метилпентан	—	95.0	C_6H_6	Бензол	0.08	98.8
C_7H_{16}	п-Гептан	0.9	99.9	C_7H_8	Толуол	0.3	—
C_7H_{16}	2,2-Диметилпентан	0.03	54	C_8H_{10}	р-Ксилол	0.04	99.9
C_7H_{16}	2-Метилгексан	0.25	99.9	C_8H_{10}	о-Ксилол	0.12	99.0
C_7H_{16}	3-Метилгексан	—	—	C_8H_{10}	п-Ксилол	0.12	99.9
C_8H_{18}	п-Октан	1	99.9	C_9H_{10}	Этилбензол	0.03	94
C_8H_{18}	2-Метилгептан	0.16	99.9	$C_{10}H_{12}$	Гемимеллитол	—	—
C_9H_{20}	п-Нонан	1	99.9	$C_{10}H_{12}$	Псевдокумол	—	—
$C_{10}H_{22}$	п-Декан	0.8	99.99	$C_{10}H_{12}$	Мезитилен	—	—

Состав майкопского, грозненского и бакинского бензинов был исследован в Грозненском научно-исследовательском нефтяном институте [70]. Он представлен ниже в табл. 5. Идентификация отдельных углеводородов проводилась, после разгонки на 5-метровой колонне, на основании косвенных определений, и потому приведенные в таблице данные весьма условны и не вполне верны, поскольку косвенные (по анилиновым точкам) методы определения метановых и нафтеных углеводородов очень часто приводят к большим ошибкам. В условиях использованной фракционировки не удалось достаточно четко проследить метановые углеводороды изо-строения и пятичленные нафены, так как для их обнаружения необходимы более тщательная фракционировка и более тонкие методы исследования, которых не было в распоряжении работников Грозненского института. К сожалению, у нас, в отличие от США, важность детализированного изучения химического состава нефтепродуктов не встречает еще должного понимания и поддержки. Помимо указанных в таблице углеводородов, в грозненском бензине обычно присутствует еще пропан (около 0.5 %) и бутан (около 3 %). Кроме того, Габриэлян [71] выделил обработкой хлорсульфоновой кислотой п-гексан, п-нонан и п-декан из майкопского бензина и п-гептан и п-октан из грозненского бензина.

Сырая нефть Nadoin была изучена Landa [72], обнаружившим в ней: бензол, циклопентан, метилциклопентан, п-гексан, циклогексан, диметилциклопентан, п-гептан, метилциклогексан, ксилол, мезитилен, а в высших фракциях: нафталин, 1, 3-диметилциклогексан, 1, 3, 5-триметилциклогексан, трициклодекан и адамантин. Последнее соединение было найдено в остатках

Таблица 5

Углеводороды	Содержание углеводородов в весовых %					
	Майкопский бензин		Грозненский бензин		Бакинский бензин	
	на легкий до 150°	на тяжелый до 200°	на легкий до 150°	на тяжелый до 200°	на легкий до 150°	на тяжелый до 200°
Изопентан	2.2	1.7	2.1	1.5	0.5	0.3
п-Пентан	4.8	3.6	5.9	4.3	1.6	1.0
Циклопентан	0.4	0.35	0.1	0.1	0.2	0.1
Изогексаны	2.1	1.6	4.0	2.9	1.0	0.6
п-Гексан	8.6	6.6	7.6	5.4	3.0	1.8
Метилциклопентан	5.4	4.1	2.4	1.7	2.6	1.5
Циклогексан	2.5	1.9	3.3	2.2	7.0	4.2
Бензол	2.1	1.6	0.3	0.25	0.2	0.15
Изогептаны	2.8	2.1	4.4	3.2	6.1	3.6
п-Гептаны	11.1	8.4	9.9	7.1	3.0	1.8
Гептанафены	13.3	10.2	10.1	7.4	19.3	11.7
Толуол	4.7	3.6	1.5	1.1	1.0	0.7
Изооктаны	5.2	4.0	9.0	6.4	9.6	5.8
Октанафены	6.9	5.3	6.8	4.9	15.5	9.4
п-Октан	7.9	6.0	8.9	6.3	5.6	3.4
Ксилолы	6.5	4.9	3.2	2.3	2.1	1.3
Нонанафены	5.3	4.0	5.8	4.2	13.3	8.2
Изопраны	4.7	3.6	8.6	6.1	5.4	3.2
п-Нонан	3.5	2.7	6.1	4.4	3.0	1.8

от экстракции SO_2 . Оно легко сублимировалось и запахом напоминало камфору.

Индивидуальные углеводороды бензиновых фракций нефтей недавно были подвергнуты детальному исследованию Tomberg и Fenske [73]. Двадцать видов нефтей (главным образом нафтенного и парафинового характера), взятых из различных точек земного шара, было подвергнуто фракционировке на усовершенствованных колонных аппаратах в целях выделения индивидуальных углеводородов. Оказалось, что изопентан, п-пентан, циклопентан, циклогексан, метилциклогексан, диметилциклогексаны, этилциклогексан, нафтен (т. кип. 135—136°), нафтен (т. кип. 143—146°) и нафтен (т. кип. 151—153°) присутствовали во всех 20 видах нефтей. В максимальном количестве из этих углеводородов во всех нефтях оказался представленным метилциклогексан. Во всех нефтях, за исключением трех типичных нафтенных, присутствовали п-гексан и п-гептан. (Некоторые нефти оказались превосходным сырьем для выделения п-гептана.) Все нефти содержали ароматические углеводороды с температурой кипения 130—142° (ксилолы и этилбензол). Упомянутые выше нафтенны (т. кип. 148—151°), вероятно, состояли из метил-этилциклогексанов, пропилциклогексанов и циклопентанов с 9 атомами С; п-нонан был идентифицирован в 17 видах нефтей.

Фракционировкой удалось выделить фракции, заключавшие до 5 % бензина и состоявшие на 50 % из индивидуальных углеводородов или смеси трех-четырех индивидуальных углеводородов. Углеводороды, которые оказалось возможным таким образом выделить, таковы: 2-метилбутан, п-пентан, 2-метилпентан, циклопентан, п-гексан, метилциклопентан, циклогексан, п-гептан, метилциклогексан, толуол, диметилциклогексаны, п-октан, этилбензол, ксилолы, п-нонан, ароматические углеводороды с 9 атомами С и п-декан. В ряде случаев двукратная фракционировка на колоннах с 100 тарелочками давала индивидуальные углеводороды 80—95 % чистоты.

Это было в случае указанных выше парафиновых углеводородов и для циклогексана, метилциклогексана и этилциклогексана.

Как известно, большая химическая промышленность возникла на ароматических углеводородах каменноугольной смолы. Tomberg и Fenske выражают уверенность, что столь же благоприятное поле для деятельности химиков представят парафиновые и нефтеные углеводороды, выделяемые из нефти.

Керосиновые фракции нефти

Из отдельных групп углеводородов этих фракций лучше всего изучены ароматические углеводороды. Сернокислотная очистка керосина выделяет ароматические углеводороды в так называемый кислотный слой. Ароматические углеводороды, присутствующие в кислотном слое, извлекались при обработке персидского керосина дымящей серной кислотой с 20% SO_3 .

Эти углеводороды были изучены Birch и Norris [74]. Ими были идентифицированы через соответственные кристаллические нитропроизводные толуол, *m*- и *p*-ксилолы, мезитилен, псевдокумол, гемимелитол, *p*-этилтолуол, этилксилол, диметилнафталин и триметилнафталин. Согласно Mulany и Watson [75], *p*-цимол является наиболее значительным компонентом ароматических углеводородов, содержащихся в керосине.

Ароматические углеводороды керосина были изучены, кроме вышеупомянутых исследователей, также Carpenter [76], показавшим наличие среди них ряда высших гомологов бензола включительно до пентаметилбензола (т. кип. 277°). Бициклические углеводороды ароматического и гидроароматического ряда присутствуют во многих керосинах. Нафталин, 2-метилнафталин и 2,6-диметилнафталин были изолированы из керосина нефти Формозы [77]. Из керосиновой фракции одной из румынских нефтей через пикраты были выделены α - и β -метилнафталины [78]. Углеводороды состава $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ были изолированы Wagner [79] жидкой SO_2 из керосина Оклахомы. Эти углеводороды частью представляли собою гидроароматические производные гомологов нафталина. Об углеводородах керосиновой фракции, относящихся к другим рядам, известно очень мало. Несомненно, что среди них присутствуют углеводороды парафинового и циклопарафинового рядов (гомологи циклогексана и циклопентана). Однако выделение их в чистом виде, по крайней мере методом фракционированной дистилляции, — почти безнадежная задача. Неоднократно делались попытки использовать для выделения неароматических углеводородов бензиновой и керосиновой фракций метод селективно действующих растворителей, но пока без большого успеха. Метод концентраций парафиновых и нефтяных углеводородов в бензине с помощью жидкой SO_2 был описан Egloff, Morgel и Moore [80]. Но позднее Seyer и Gill [81] показали, что этот метод дает неудовлетворительные результаты. Ferris [82] предложил для концентрации парафинов и нефтяных нитробензол. Были предложены для этого и другие растворители: фенол [83], крезолы древесного дегтя [84], β, β_1 -дихлордиэтиловый эфир [85] (хлорэкс) и др.

Были сделаны попытки выделения нефтяных и химическим путем (имея в виду затронуть таким путем лишь нефтены) — окислением [86], комбинацией нефтяных с хлористым бензоилом [87] в присутствии AlCl_3 действием дымящей азотной кислоты [88] и т. д. Однако, если эти реагенты не действуют на нормальные парафиновые углеводороды, то на более реакциспособные парафины изо-строения эти реагенты действуют.

Высшие фракции нефти

Еще более ограничены наши знания химической структуры углеводородов высших фракций нефти. Разделение разгонкой здесь затруднительно, и вследствие большого числа изомеров и вследствие начинающегося при

разгонке термического разложения. Здесь также были предприняты многочисленные попытки разделения с помощью селективно действующих растворителей. Так, например, Mabery [89] с некоторым успехом применил для разделения высококипящих фракций нефти смесь эфира и этилового спирта. Если в состав низших фракций нефти — бензина и керосина — входят преимущественно углеводороды рядов C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , то в состав высших фракций входят преимущественно более бедные водородом углеводороды от C_nH_{2n-2} до C_nH_{2n-12} и даже до C_nH_{2n-20} . Встречающийся в нефтях твердый парафин (т. пл. 48—62°) состоит из углеводородов с числом С-атомов от 23 до 28. Главную составную часть парафина составляют углеводороды нормального строения, но среди последних присутствуют и углеводороды изо-строения [90]. Последних в парафинах грозненской и американской нефтей, по определению С. С. Наметкина и Нифонтовой [91], содержится до 25—30% (определено исследованием нитропроизводных).

Весьма мало известно о строении углеводородов фракций нефти, отвечающих смазочным маслам. Несомненно лишь, что среди этих углеводородов нет парафиновых нормального строения. Кугоролос [92] считает, что типичные фракции смазочных масел из пенсильванской нефти состоят преимущественно из изопарафиновых углеводородов, а Davis и McAlister [93] полагают, что они состоят из нафтеновых углеводородов с длинными боковыми цепями. Не только удельный вес, но и вязкость, «маслянистость» и другие важнейшие свойства смазочных масел зависят от структуры составляющих их углеводородов. Так, например, G. Hugel [94] констатировал, что в ряду углеводородов равного молекулярного веса вязкость циклических углеводородов выше, чем у парафинов. Детальнее на структуре углеводородов смазочных масел, в частности на новейших исследованиях по этому вопросу (отправляющихся от сопоставления свойств природных масел со свойствами «модельных», полученных синтетическим путем, углеводородов определенной структуры), мы будем иметь повод остановиться в соответствующих главах.

Смеси углеводородов, получаемые искусственным путем

К смесям углеводородов, получаемым искусственно, относятся прежде всего нефтепродукты, производимые тем или иным термическим разложением нефтей (пиролизом, крекингом) или действием на отдельные фракции тех или иных химических агентов (например, $AlCl_3$); затем различные модификации искусственной нефти, получаемой термическим разложением ископаемых твердых каустобиолитов; наконец, смеси углеводородов, получаемые тем или иным синтезом из газов или разложением кислородсодержащих соединений.

Если в прошлом переработка нефти сводилась к выделению **р а з г о н к о й** — бензина, керосина (для осветительных целей) и смазочных масел, то несколько иное положение создалось в настоящее время. Изменившиеся требования не только в отношении количества, но и **к а ч е с т в а** бензина и смазочных масел обусловили появление и развитие крекирования и гидрогенизации под высоким давлением, а также развитие применения хлористого алюминия для получения и бензина и смазочных масел.

Специальные требования на бензин высоких антидетонационных свойств стимулируют развитие парофазного крекинга нефти, дающего бензин, резко отличный по составу и строению составляющих его углеводородов от бензина прямой гонки и обуславливающего появление и в газах крекинга больших количеств непредельных углеводородов.

Для иллюстрации влияния крекинга на состав бензина приводим сравнительные данные И. Бесполова [95] о составе бензина прямой гонки и бензина парофазного крекинга (пиролиза) нефти (табл. 6).

Как мы видим из приведенного примера, крекинг переводит сырье, в котором, очевидно, преобладают нафтеновые и парафиновые углеводо-

роды (как и в отвечающем этому сырью бензине прямой гонки), в низкомолекулярную бензиновую продукцию с преобладанием непредельных и ароматических углеводородов. Выход газа в парофазном крекинге на бензин по системе Драйро (Gygo) составляет 15% от веса загрузки, при пиролизе нефти на толуол — 33%, а при газофазном крекинге на дивинил — 65%. При этом от 30 до 50% от веса газовой фракции крекинга падает на реакциспособные олефиновые углеводороды, стимулирующие развитие методов переработки не только этих углеводородов, но и сопутствующих им насыщенных углеводородов парафинового ряда. В настоящее время крекируются не только тяжелые фракции нефтей, но и бензин прямой гонки, — для его облагораживания, т. е. целесообразного изменения структуры составляющих его углеводородов.

Таблица 6

Пределы кипения в °C	Бензин прямой гонки в %				Бензин с реторт завода Нефтегаз в %			
	непред.	аромат.	нафтен.	параф.	непред.	аромат.	нафтен.	параф.
58—93	0.0	0.5	62.1	37.4	37.9	56.2	1.0	4.9
93—123	0.5	0.7	71.7	27.1	43.0	49.0	1.7	7.1
123—153	0.5	4.7	76.0	18.8	47.0	40.3	2.2	10.2
153—173	3.1	14.3	63.0	14.6	46.4	33.6	4.0	16.0
173—200	3.4	13.9	70.2	12.5	39.3	35.1	9.0	16.6

Равным образом, и керосин для тракторов, дизельное топливо и смазочные масла, получаемые из некоторых видов нефтяного и не нефтяного сырья, целесообразно облагораживать, повышая антидетонационные свойства (керосин), понижая температуры застывания и самовоспламенения (для дизельного топлива) или делая более пологой температурную кривую вязкости (смазочные масла). В основном эти задачи решаются теми же средствами, т. е. крекированием, гидрогенизацией и полимеризацией, на чем мы будем еще иметь повод останавливаться неоднократно в дальнейшем.

Иногда к этим методам (особенно при получении качественных смазочных масел) добавляется использование селективно действующих растворителей, большей частью хлоропроизводных газообразных углеводородов крекинга нефти. Следовательно, методы современной нефтепереработки дают возможность получить из тех или иных качественно различных видов природной нефти искусственное жидкое топливо и смазочные масла, обладающие строго стандартными свойствами и составленные из углеводородов желаемого строения и характера. Таким образом, современная переработка нефти по своим методам является одним из видов промышленности органического синтеза.¹

Синтетические нефтепродукты для идентификации и разделения отдельных составляющих их компонентов представляют собою более благодарный материал, чем получаемые разгонкой погоны природной нефти. Однако, вследствие молодой еще практики получения синтетического моторного топлива и смазочных масел (как из нефти, так и из ненефтяных видов сырья), имеющиеся по данному вопросу исследования еще весьма малочисленны.

¹ По свидетельству С. Ellis [Ind. Eng. Chem., 25, 125 (1933)], в одной и той же аппаратуре высоких давлений может производиться как гидрогенизация нефти на бензин, так и синтез растворителей для промышленности пластмасс. См. также А. Д. Петров, «Органический синтез», изд. Акад. Наук, 1934.

Крекинг-бензин

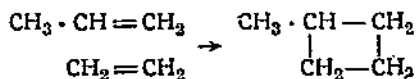
Выше мы уже касались данных анализа парофазного крекинг-бензина, проведенного И. Бесполовым. Более детально этот же бензин был изучен в лаборатории автора И. З. Ивановым [96]. Бензин с температурой кипения 20—150° в количестве 5.5 кг был разделен на 10°-ные фракции. Разгонка показала очевидное преобладание выделяемых фракционировкой ароматических углеводородов (идентифицированы бензол, толуол и ксилол). В промежуточных фракциях преобладали непредельные углеводороды; количество их в отдельных фракциях достигало 70%. Исследование непредельных углеводородов (обработкой их уксусноокислой ртутью в метанольном растворе по Н. Tropisch) показало наличие среди них значительного количества углеводородов сильно разветвленного строения (окисляющихся уксусноокислой ртутью), причем содержание последних возрастает с повышением температур кипения от 25% (для фракции 60—70°) до 40% (для фракции 120—125°). Дальнейшее исследование непредельных углеводородов окислением их и анализом серебряных солей указало на наличие алифатических углеводородов, имеющих двойную связь в α -, β - и γ -положении (найжены были α - и β -гептилены, α -гексен и α - и β -октилены).

Предельная часть бензина оказалась состоящей, главным образом, из нафтеновых углеводородов (повидимому, частично вторичного происхождения). Установлено наличие в последних шестичленных циклов и углеводородов с третичными атомами углерода (вероятно, гомологов как циклогексана, так и циклопентана).

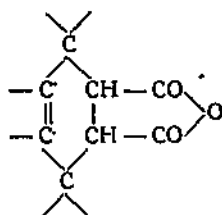
Возможность образования нафтеннов из олефинов была показана Раупе и Lovi [97], подвергавшими нагреванию под давлением парофазный крекинг-бензин. Ими отмечено, что в обработанном таким образом бензине падает содержание олефинов и возрастает содержание нафтеновых углеводородов:

	Исходный бензин с темп. кип. до 201.5°	Бензин, нагретый под давлением
Олефины	35%	24.5%
Ароматики	17	15.5
Нафтены	25.9	34.2
Парафины	22.1%	25.8

Далее, ими было отмечено вероятное присутствие во фракции 29.4—35° метилциклобутана (по высокому удельному весу фракции и высокому содержанию насыщенных углеводородов). Образование метилциклобутана, повидимому, обязано реакции конденсации этилена с пропиленом:



Помимо олефинов, в небольшом количестве в парофазном крекинг-бензине всегда содержатся также диолефиновые углеводороды (промежуточные продукты — образования ароматических углеводородов). Scott и Birch [98] обработкой бензина малеиновым ангидридом выделили ряд кристаллических производных типа:



Таким образом, ими были получены производные: бутадиена, пиперилена, изопрена и циклопентадиена. Применение малеинового ангидрида (цена которого вследствие развития методов окисления за последнее время сильно упала) для очистки парофазного крекинг-бензина защищается патентами. Получающиеся при этом продукты начинают интересовать промышленность пластмасс.

Жидкофазный крекинг отличается от парофазного прежде всего меньшим выходом газа, обычно не превышающим 5—6 % от загрузки крекинга. Жидкофазные крекинг-бензины по составу также заметно отличаются от парофазных. Жидкофазный крекинг-бензин, полученный из керосина на установке Cross, был изучен Brame и Hunter [99]. Этот бензин содержал 27,2 % непредельных углеводородов, 4,97 % ароматических и 67,83 % (по разности) насыщенных углеводородов.

Состав этого бензина по отдельным фракциям приводится в табл. 7.

Таблица 7

Пределы кип. в °C	Состав бензина в %				
	Непред.	Бензол	Толуол	Нафтенy	Парафины
21—45	36	—	—	—	—
45—57	18	—	—	28,7	53,3
57—68	25	3,0	—	15,8	56,2
68—76	24	2,7	—	25,5	47,8
76—85	20	2,7	—	33,1	44,2
85—94	16	3,3	—	42,9	37,8
94—99	14	4,9	—	41,0	40,7
99—104	20	2,1	—	54,6	23,3
104—110	18	—	7,5	38,8	35,3
110—112	6	—	12,8	32,8	42,4
112—120	14	—	6,2	—	47,0

Среди парафиновых углеводородов идентифицированы: гексан, гептан, изогексан, триметилэтилметан, диизопропил, п-пентан, изопентан и изогептан. Среди нафтенy — метилциклопентан, циклогексан, диметилциклопентан и метилциклогексан, а среди олефинов — 3- и 2-метилпентены и 4- и 5-метилгексены. Нафтилены констатированы в высококипящих фракциях, диолефины, в частности пиперилен (1-метилбутадиен), — в низкокипящих фракциях. Во фракции с температурой кипения 90—120° среди других непредельных углеводородов был идентифицирован метилциклопентен.

Содержание диолефиновых углеводородов в бензине жидкофазного крекинга ниже, нежели в бензине парофазного крекинга. Образование парафиновых и олефиновых углеводородов изо-строения под давлением, повидимому, частично обуславливается здесь процессами изомеризации.

Состав жидкофазных крекинг-бензинов из различных видов сырья СССР был исследован в Грозненском научно-исследовательском нефтяном институте [70]. Некоторые результаты этого исследования приведены в табл. 8.

Наконец, в практике использования моторных топлив приходится еще иметь дело с нефтяным пиробензолом, получаемым путем пиролиза нефтяных фракций и представляющим собою в основном смесь бензола с ксилолами и другими высшими гомологами бензола. Летний нефтяной технический бензол составляет из 75 % бензола, 18 % толуола, 7 % ксилолов; зимний — из 50 % бензола, 35 % толуола и 15 % ксилолов.

Таблица 8

Исходное сырье	Способ крекинга	Химический состав крекинг-бензина в весовых %			
		ароматические	непредельные	нафтеновые	парафиновые
Парафин	Лабораторный крекинг	1	42	7	50
Грозненский парафиновый де- стиллат	То же	5	35	12	48
Сураханский мазут	То же	5	29	16	50
Грозненский парафиновый ма- зут	Установка Винклера-Коха	5	44	10	41
То же	То же, опыт № 2	7	40	8	44
Грозненский парафиновый фильтрат	Установка Вилкерса	5	31	13	51
Грозненский парафиновый фильтрат	Крекинг-установка Джен- кинса	6	33	12	49
То же	То же, опыт № 2	5	37	10	48

Бензин первичных смол и синтетический бензин из окиси углерода и водорода

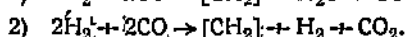
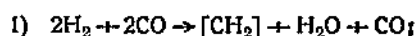
Из работ, освещающих состав и строение углеводородов и других соединений отдельных фракций первичной каменноугольной смолы, отметим работы Koch [101], Weisgerber и Moerle [102], Weisgerber [103] и Krüger [104]. Более полный обзор относящихся сюда работ приведен у Sander [105].

Koch исследовал каменноугольный бензин из угля шахты Гарденберга (Hardenberg) и нашел, что фракции до 75° состоят преимущественно из ненасыщенных углеводородов, незначительного количества пентанов и других насыщенных алифатических углеводородов, а также соответственных меркаптанов, и что они могут содержать (для некоторых видов углей) до 14% ацетона. Во фракции 75—150°, на ряду с ненасыщенными соединениями, были найдены также ароматические и гидроароматические углеводороды. Из ароматических углеводородов самым незначительным является содержание бензола, количество толуола в 2—3 раза выше, еще выше содержание ксилола. Были найдены также и более высокие гомологи бензола в сопровождении гидроароматических углеводородов.

Weisgerber и Moerle исследовали нейтральные масла фракции 200—300°. Ароматических углеводородов содержалось в них 50—60%, парафинов и нафтенов 10—14%. Установлено присутствие α - и β -метилнафталинов, 1,6-диметилнафталина, дуrola и псевдокумола. Среди смолообразующих непредельных углеводородов были найдены гомологи индена. Krüger выделил из фракции 170—210°: 1,2-диметил-4-этилбензол, 1,2-диметил-4-изопропилбензол и 4-метилгидринден. Weisgerber, кроме того, нашел 1,2,3-этилксилол, 2-метилцимол, 4,6-диметилгидринден и аценафтен. Из гидроароматических соединений были изолированы: декалин, 2-метилдекалин, 1,6-диметилдекалин; из непредельных — метилинден, диметилинден и кумароны.

Из позднейших исследований, посвященных уже высшим фракциям первичной каменноугольной смолы, интересны исследования D. T. Morgan с сотрудниками [106]. Этими исследованиями было показано, что первичная каменноугольная смола содержит довольно большое количество фенолов и смоляных кислот. Среди фенолов были изолированы нижеследующие:

фенол, о-, м- и р-крезолы, ксиленолы, изокуменол, 3-метил-5-этилфенол, α - и β -нафтолы. Из антраценовых углеводородов были изолированы: антрацен, 2-метил, 2, 6-диметил-, 2, 3, 6-триметил- и 2, 3, 6, 7-тетраметилантрацены. Бензин сапропелитовых смол, более богатых алифатическими соединениями, чем каменноугольные смолы, был исследован Н. М. Караваевым и И. Б. Рапопорт [107], показавшими, что среди непредельных углеводородов здесь присутствуют олефины с двойной связью в α - и β -положении. Наконец, парофазный крекинг-бензин торфяной генераторной смолы недавно исследован А. Д. Петровым и В. И. Гнубкиным [108], отметившими высокое содержание в нем легко выделяемых разгонкой бензола, толуола и ксилола и близкое сходство бензина-крекинга торфяной смолы с бензином пиролиза нефти. Синтетический бензин, по F. Fischer и H. Tropsch, получается при гидрировании окиси углерода под атмосферным давлением по схеме:



При этом происходит полимеризация метиленовой группы. Состав жидких продуктов реакций можно, в зависимости от условий гидрирования, изменить, делая его или полностью предельным или состоящим наполовину из олефиновых углеводородов.

Состав этого вида синтетического бензина, полученного на ползаводской установке, был подробно изучен H. Tropsch и H. Koch [109]. Несмотря на высокое (свыше 50 %) содержание олефинов, бензин был весьма стойким продуктом, остававшимся бесцветным при хранении в течение года. Этому, конечно, способствовало доказанное отсутствие в нем диолефиновых углеводородов, обычно всегда присутствующих в крекинг-бензинах. Разгонка в метровой колонке 10 кг бензина дала следующие результаты (табл.9):

Таблица 9

Пределы кип. в °C	Выход в вес. %	Уд. вес	Ионное число	Содержание олефина в вес. %
до 75	19	0.670	241	76
75—100	24	0.697	185	68
100—125	17	0.718	151	63
125—150	22	0.733	129	62
выше 150	18	0.774	84	49

Олефины оказалось возможным отделить от предельных углеводородов (без какого-либо окисления непредельных) с помощью уксуснокислой ртути через образуемые последнюю с олефинами комплексные соединения. Уже это обстоятельство показало, что олефины имеют нормальное или, во всяком случае, мало разветвленное строение. В процессе дальнейшего изучения, путем многократной фракционировки и окисления отдельных, отвечающих индивидуальным соединениям фракций, было установлено содержание в бензине следующих углеводородов: п-пентана, п-гексана, п-гептана, 3-метилоктана, п-нона, пентена-1, пентена-2, гексена-2, 3, 3-диметилпентана-1, гептена и октена-2. Нафтены найдены не были. Ароматических углеводородов оказалось очень мало; бензола 8 % во фракции 72—87° или 0.1 % на весь бензин; толуола 16.5 % во фракции 103.5—117°, или 0.4—0.5 % на весь бензин. На составе других видов синтетических бензинов, а именно: а) бензина, получаемого полимеризацией олефиновых углеводородов — тазов крекинга, и б) бензина, получаемого гидрированием и полимеризацией ацетилено-водородных смесей, образующихся при электрокрекинге метана, мы остановимся в дальнейшем, в главе III — «Синтезы бензинов из газов».

II. ДЕТОНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ОТДЕЛЬНЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Детонация вызывается окислением углеводородов (или их радикалов со свободными валентностями) в обладающие взрывчатыми свойствами пероксиды или моноксиды. Углеводороды различного строения обладают и различной окисляемостью. Повидимому, в какой-то связи с окисляемостью углеводородов стоит также и вызываемая ими детонация. Здесь, однако, нет прямого параллелизма, и характер несомненно существующей здесь зависимости пока еще не вполне установлен. Измеряемая на моторах детонация отдельных моторных топлив, или составляющих их индивидуальных углеводородов, лишь за последнее время получила равнозначную оценку — в октановой шкале, ранее же ее выражали или в так называемых ароматических эквивалентах, или числом миллиметров этиловой жидкости (антидетонатора тетраэтилсвинца, добавленного к стандартному бензину), или в анилиновых эквивалентах. Все это крайне затрудняет обзор и сравнительную оценку весьма уже обширного материала по детонации, имеющего первостепенную важность в виду непрерывного роста антидетонационных свойств торговых образцов бензина авто- и авиатранспорта.

В самом деле, сразу после войны октановое число среднего торгового бензина не превышало 35. О росте октановых чисел бензинов за годы 1922 — 1931 дает представление табл. 10 (составленная по данным Torncroft и Ferguson [110]).

Таблица 10

Годы	Октановое число	
	бензина I-го сорта	среднего торгового бензина
1922	51	43
1925	55	53
1928	58	55
1931	68	61

В настоящее время в практике использования находятся бензины с октановыми числами порядка 100 и выше.

Первые попытки оценки детонации исследуемого бензина на основании сравнительной количественной оценки детонации составляющих его углеводородов были сделаны Ricardo. Наиболее не-

стойки в отношении воздействия кислорода при высокой температуре — нормальные парафиновые углеводороды. Согласно Ricardo, наиболее стойкими углеводородами являются ароматические, после них идут нафтеновые и затем олефиновые. Ricardo предложил находить для бензина ароматический эквивалент на основании данных химического состава бензина следующим образом. При расчете к проценту ароматики, содержащейся в бензине, прибавляют четверть процентного содержания нафтеновых углеводородов и пятую часть олефиновых углеводородов, в предположении, что в отношении антидетонирующих свойств нафтенны в 4 раза, а олефины в 5 раз менее активны, чем ароматические.

Однако уже сам Ricardo [111] отметил, что эта оценка весьма приближенна, так как необходимо считаться с вариациями в детонирующих свойствах внутри каждого класса углеводородов. Так, например, предельная степень сжатия для пентана 6.85, между тем как для чистого гептана 3.75.

Далее, Edgar [112] нашел, что нормальный гептан обладает более высокими детонирующими свойствами, чем все коммерческие сорта бензина, в то же время один из октанов изо-строения — 2, 2, 4-триметиленпентан, — наоборот, имеет меньшие, чем коммерческие бензины, детонирующие свойства. Первый метод непосредственного измерения детонации на моторе заключался в определении ее абсолютной величины. Во время работы мотора, при некоторых определенных и постоянных условиях, увеличивалась степень сжатия его до такой величины, при которой мощность двигателя переставала подниматься. Этот метод «наивысшей допустимой степени

сжатия» скоро был признан непригодным, так как оценка по этому методу всецело зависит от конструкции двигателя и условий его работы. Если, например, объем цилиндра или положение свечи, или какие-нибудь другие условия работы изменяются, то получается совершенно новое значение наивысшей допустимой степени сжатия для этого же бензина.

В дальнейшем Edgar был предложен новый метод испытания топлив, в настоящее время общепринятый. Заключается он в том, что сравнивают испытуемое горючее на моторе со смесью из двух эталонных горючих: одного сильно детонирующего и другого — антидетонатора. Оценка производится по числовой величине процентного содержания антидетонатора в смеси с детонирующим эталонным горючим. Следовательно, чтобы иметь возможность производить оценку различных горючих в отношении стойкости их к детонации, необходимо иметь шкалу для топлив, получаемую посредством смесей из двух эталонных горючих. В качестве последних, как известно, в настоящее время используются n-гептан и 2, 2, 4-триметилпентан, хотя уже чувствуется необходимость подъема верхнего предела шкалы путем замены 2, 2, 4-триметилпентана другим изопарафиновым углеводородом, с более высоким октановым числом.

И по этому методу детонация измеряется на моторах строго определенного типа и конструкции и в условиях стандартной методики.

Результаты исследований детонационных свойств ряда ароматических углеводородов, произведенных Howes и Nash [113] на двигателе Делько (при 500 об/мин. и при температуре охлаждения рубашки цилиндра 82°), приводится в табл. 11, а результаты исследования ряда частью тех же,

Таблица 11

Ароматические углеводороды	Количество этаноловой жидкости на литр стандартного бензина	Октановое число	
		20% смеси углеводорода в бензине	индивидуальных углеводородов (вычисленное)
20% бензола в стандартном бензине	0.46	59.2	96
20% толуола » »	0.61	61.3	106.5
20% о-ксилола » »	0.71	64.6	114
20% m-ксилола » »	0.88	62.8	125.5
20% p-ксилола » »	0.93	65.1	129
20% этилбензола » »	0.84	64.6	123.5
20% изопропилбензола » »	0.57	60.9	104.5
20% цимола » »	0.93	65.6	138
20% вторичн. бутилбензола в стандартном бензине	0.40	58.2	91
20% первичн. бутилбензола в стандартном бензине	0.84	62.8	114
20% третичн. амилбензола в стандартном бензине	0.71	62.8	114
20% p-третичн. бутилтолуола в стандартном бензине	—	64.6	123

частью других ароматических углеводородов Garner и Evans [114] — в табл. 12. Испытания здесь велись на том же моторе Делько, но при температурах охлаждения рубашки 100 и 149° С. Дефектом обоих исследований является то, что они проводились с 20% смесями углеводородов и октановые числа индивидуальных углеводородов в ы ч и с л я ю т с я — экстраполяцией, что сопряжено с значительными ошибками.

Таблица 12

Углеводороды	Октаповое число			
	Температура 100°		Температура 149°	
	20% смеси	чистого углеводорода (вычисленное)	20% смеси	чистого углеводорода (вычисленное)
Бензол	60.2	101	55.2	88
Толуол	62.2	113	58	102
Этилбензол	64.1	120.5	60	112
Смесь ксилолов	62.5	112.5	56.1	92.5
n-Пропилбензол	64	120	59.9	112
Мезитилен	66.2	131	64.4	134
n-Бутилбензол	62.1	110.5	56.8	102

Таким образом, толуол имеет лучшую детонационную характеристику, чем бензол, а ксилолы лучшую, чем толуол. Далее, вообще следует отметить, что p-замещенные гомологи бензола обладают несколько лучшими антидетонационными свойствами, нежели o- и m-замещенные. Высокими антидетонационными свойствами обладает также третичная группа. Из всех ароматических углеводородов низшими антидетонационными свойствами, чем бензол, обладает только вторичный бутилбензол.

Для полноты приведенной выше характеристики укажем, что испытания велись с помощью иглы Midgley [115]. Соотношение смеси бензина и воздуха было принято такое, которое давало максимальное стучание. Сделано это было в соответствии с рекомендацией Campbell, Lovell и Boyd [116].

Сопоставляя данные табл. 11 и 12, мы, даже и не считая верными приведенные значения октановых чисел по абсолютной величине, должны прийти к выводу, что ряд ароматических углеводородов обладает весьма высокими октановыми числами, порядка 100 и выше, что в ряду изомеров при нормальном строении боковой цепи (или цепей) представители с несколькими короткими цепями имеют более высокое октановое число, чем с одной длинной цепью (для углеводородов состава C_8H_{18} октановое число мезитилена выше, чем пропилбензола), и что изомеры с разветвленными боковыми цепями имеют более высокие октановые числа, чем изомеры с нормальными цепями.

Детонационные характеристики некоторых парафиновых углеводородов приводятся в работе Campbell, Lovell и Boyd. Выраженные в анилиновых эквивалентах, они представлены в табл. 13. Положительный анилиновый эквивалент означает, что углеводород детонирует слабее, чем исследуемый стандартный бензин, и числовое выражение его означает количество анилина в сотых долях грамм-молекулы на литр, которое должно быть добавлено к стандартному бензину для получения топлива, эквивалентного по стучанию молекулярному раствору углеводорода в данном бензине. Отрицательный анилиновый эквивалент указывает, что углеводород детонирует сильнее, чем стандартный бензин, и означает количество анилина, выраженное в сотых грамм-молекулы на литр, которое должно быть добавлено к молекулярному раствору углеводородов в бензине, для того чтобы сделать последний эквивалентным по стучанию со стандартным бензином.

Из табл. 13 видно, что парафиновые углеводороды нормального строения детонируют тем сильнее, чем больше их молекулярный вес и чем выше температура кипения. Углеводороды изо-строения детонируют тем менее, чем более разветвленным строением они обладают.

Таблица 13

Углеводороды	Анилино- вый эквивалент	Углеводороды	Анилино- вый эквивалент
n-Пентан	1	3,3-Диметилпентан	13
2-Метилбутан	9	2,2,3-Триметилбутан	19
2,2-Диметилпропан	15	2 Этилпентан	4
n-Гексан	6	n-Октан	—21
2-Метилпентан	4	2,5-Диметилгексан	5
3-Метилпентан	8	2,2,4-Триметилпентан	16
2,2-Диметилбутан	13	2,2,3-Триметилпентан	17
2,3-Диметилбутан	19	2,2,3,3-Тетраметилбутан	26
n-Гептан	—14	n-Нонан	—28
2-Метилгексан	0	2,6-Диметилгептан	—6
3-Метилгексан	3	n-Декан	—30
2,2-Диметилпентан	12	2,7-Диметилоктан	—10
2,4-Диметилпентан	8	3,3,4,4-Тетраметилгексан	29

Весьма интересные данные показало также изучение в указанном отношении олефинов с различной степенью ветвления боковых цепей и различным положением двойной связи в молекуле. Во второй работе Wheeler, G. Lovell, J. M. Campbell и A. T. Boyd [117] были исследованы детонационные характеристики (в анилиновых эквивалентах) 21 олефина различной структуры. Результаты их исследований приведены в табл. 14.

Таким образом, олефины с прямой цепью детонируют тем меньше, чем ближе к центру цепи расположена двойная связь. Олефины изо-строения детонируют слабее, чем соответствующие представители олефинов с прямой цепью. Тенденция к стучанию здесь уменьшается, кроме того, по мере увеличения числа боковых цепей и передвижения двойной связи к центру молекулы.

Результаты третьей работы Wheeler, G. Lovell, J. M. Campbell и A. T. Boyd, по детонационным свойствам нафтеных углеводородов (выраженным, как и для парафиновых и олефиновых углеводородов, в анилиновых эквивалентах) приводятся в табл. 15.

Детонационная характеристика непредельных циклических углеводородов дана в табл. 16.

Интересно отметить, что анилиновый эквивалент циклопентана 14, тогда как n-пентана 1, циклогексана и n-гексана соответственно 7 и 6. Таким образом, анилиновый эквивалент падает с увеличением числа членов цикла (при переходе от 5- к 6-членным циклам. Далее мы видим, что углеводороды циклического характера всегда имеют более высокие антидетонационные свойства, чем нормальные парафиновые углеводороды с тем же числом атомов углерода.

Кроме того, анилиновый коэффициент падает с увеличением длины неразветвленной боковой цепи как в случае моно- и динормальных алкилциклопентанов и циклогексанов, так и в случае алкилциклогексенов.

Таким образом, соотношение между детонационной характеристикой и длиной неразветвленной боковой цепи имеет общий характер как для парафиновых и олефиновых, так и для алкилнафтеных углеводородов.

Различие между изомерами: 1-2, 1-3 и 1-4-диалкилнафтенами не велико, но обычно анилиновый эквивалент у соединений 1-2 несколько выше, чем у соединений 1-3 и 1-4. Далее, как и в случае разветвленных парафиновых углеводородов, анилиновый эквивалент у изопропилциклогексана выше, чем у n-пропилциклогексана. В случае бутилциклогексанов анилиновый эквивалент постепенно увеличивается от n-бутилциклогексана к третично-бутилциклогексану. Среди амилциклогексанов также имеет место значи-

Таблица 14

Углеводород	Структура	Анилин- вый экви- валент
1-Пентен	$C=C-C-C-C$	10
2-Пентен	$C-C=C-C-C$	16
1-Гексен	$C=C-C-C-C-C$	8
2-Гексен	$C-C=C-C-C-C$	12
1-Гептен	$C=C-C-C-C-C-C$	0
3-Гептен	$C-C-C=C-C-C-C$	12
1-Октен	$C=C-C-C-C-C-C-C$	8
2-Октен	$C-C=C-C-C-C-C-C$	0
3-Октен	$C-C-C=C-C-C-C-C$	6
4-Октен	$C-C-C-C=C-C-C-C$	12
2-Метил-2-бутен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C \end{array}$	23
3-Метил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C-C \end{array}$	14
2,3-Диметил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C=C-C-C \end{array}$	27
2,4-Диметил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C=C-C-C \end{array}$	20
2,2-Диметил-4-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	27
2,2,3-Триметил-3-бутен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	23
3-Этил-2-пентен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C=C-C-C \\ \\ C \end{array}$	20
2-Метил-5-гексен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C=C \end{array}$	8
3-Метил-5-гексен	$\begin{array}{c} C \\ \\ C-C-C-C-C=C \end{array}$	9
2,2,4-Триметил-4-пентен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C-C-C=C \\ \\ C \end{array}$	32
2,2,4-Триметил-3-пентен	$\begin{array}{c} C \quad C \\ \quad \\ C-C-C=C-C \\ \\ C \end{array}$	30

Таблица 15

Углеводороды	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент	Углеводороды*	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент
5-членного типа			6-членного типа		
Циклопентан	0.749	14	1,3-Диэтилциклогексан	0.800	—13
Метилциклопентан	0.750	4	1,4-Диэтилциклогексан	0.802	—13
1,3-Диметилциклопентан	0.746	— 1	n-Пропилциклогексан	0.793	—10
Этилциклопентан	0.766	1	Изопропилциклогексан	0.799	0
1,3-Метилэтилциклопентан	0.763	— 3	1,2-Метил-n-пропилциклопентан	0.810	— 5
n-Пропилциклопентан	0.776	—10	1,3-Метил-n-пропилциклопентан	0.796	—10
n-Бутилциклопентан	0.784	—19	1,4-Метил-n-пропилциклогексан	0.798	—10
1,3-Метил-n-бутилциклопентан	0.781	—19	1,4-Метил-изопропилциклогексан	0.798	1
n-Амилциклопентан	0.787	—23	n-Бутилциклогексан	0.799	—16
1,3-Метил-n-амилциклопентан	0.788	—22	Изобутилциклогексан	0.797	— 6
1,3-Метил-изоамилциклопентан	0.787	—19	Вторичный бутилциклогексан	0.811	— 3
6-членного типа			Третич. бутилциклогексан	0.813	16
Циклогексан	0.779	7	1,2-Метил-n-бутилциклогексан	0.813	—16
Метилциклогексан	0.769	5	1,3-Метил-n-бутилциклогексан	0.801	—20
1,2-Диметилциклогексан	0.792	6	1,4-Метил-n-бутилциклогексан	0.807	—20
1,3-Диметилциклогексан	0.774	4	1,3-Метил-изобутилциклогексан	0.799	— 5
1,4-Диметилциклогексан	0.777	6	n-Амилциклогексан	0.804	—21
1,3,5-Триметилциклогексан	0.777	2	Изоамилциклогексан	0.800	—14
Этилциклогексан	0.787	— 3	Третич. амилциклогексан	0.821	— 6
1,2-Метилэтилциклогексан	0.805	0	1,2-Метил-n-амилциклогексан	0.816	—17
1,3-Метилэтилциклогексан	0.791	— 6	Декагидронафталин	0.886	— 3
1,4-Метилэтилциклогексан	0.791	— 8	Днциклогексил	0.876	—21

тельное различие между n-амилциклогексаном и наиболее разветвленным третично-амилциклогексаном.

Далее мы видим, что диметилциклогексаны имеют более высокий анилиновый эквивалент, чем этилциклогексан, и метилэтилциклогексаны, чем n-пропилциклогексан. Два диэтилциклогексана также имеют более высокий анилиновый эквивалент, чем бутилциклогексан, и более низкий, чем метилпропилциклогексан и особенно третично-бутилциклогексан. Точно так же анилиновый коэффициент триметилциклогексанов выше, чем у метил-, этил- или пропилциклогексанов.

Таким образом, централизация молекулы или распределение боковой цепи на ряд коротких цепей способствуют увеличению анилинового эквивалента. И если нефтяные углеводороды по антидетонационным свойствам всегда стоят выше нормальных парафиновых углеводородов (с тем же числом атомов углерода), то в ряду разветвленных парафиновых углеводородов (по отношению к нефтяным) нередко имеет место и обратное соотношение.

В заключение интересно отметить значительное возрастание анилинового эквивалента (на 15 единиц) при переходе от нефтяных к соответствующим нафтиленам.

НАФИЛЕННЫ

Углеводороды	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент	Углеводороды	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент
Углеводороды 5-членного типа			Углеводороды 6-членного типа		
Циклопентен	0.772	16	1-Метил-2 п-пропилциклогексен	0.832	18
1-Метилциклопентен	0.780	20	2-п-Пропил-4-метилциклогексен	0.816	18
1-Этилциклопентен	0.799	12	1-п-Пропил-4-метилциклогексен	0.815	12
1-п-Пропилциклопентен	0.804	12	п-Бутилциклогексен	0.828	3
1-п-Бутилциклопентен	0.807	9	1-Метил-2-п-бутилциклогексен	0.828	13
1-п-Амилциклопентен	0.811	3	2-п-Бутил-4-метилциклогексен	0.820	13
Углеводороды 6-членного типа			1-п-Бутил-4-метилциклогексен	0.818	7
Циклогексен	0.800	10	п-Амилциклогексен	0.831	1
1-Метилциклогексен	0.809	20	Изоамилциклогексен	0.826	3
1,2-Диметилциклогексен	0.826	19	1-Метил-2-п-амилциклогексен	0.834	11
2,4-Диметилциклогексен	0.805	19	Циклогексилциклогексен	0.906	5
1-Этилциклогексен	0.828	13			
1-Метил-2-этилциклогексен	0.832	25			
2-Этил-4-метилциклогексен	0.815	20			
1-Этил-2-метилциклогексен	0.814	18			

Переходим к характеристике (в анилиновых эквивалентах) детонационных свойств диеновых и ароматических углеводородов. Анилиновые коэффициенты большого количества углеводородов различной структуры, относящихся к указанным категориям, найденные в исследовании Wheeler, G. Lovell, J. M. Campbell и A. T. Boyd [118], представлены табл. 17.

Из приведенных в табл. 17 данных видно, что в ряду ароматических углеводородов от бензола к п-пропилбензолу анилиновый эквивалент постепенно увеличивается, а далее — к гептилбензолу, — также по мере возрастания длины боковой цепи, столь же постепенно снижается. Последовательное метилирование бензольного кольца также увеличивает анилиновый эквивалент; так, толуол по антидетонационным свойствам выше бензола, ксилолы выше толуола, а мезитилен выше ксилолов. Эффект введения метильной группы может вести и к увеличению и к уменьшению анилинового эквивалента, в зависимости от места, занимаемого метильной группой. Что касается антидетонационных свойств изомеров, то, как правило, они у р-изомеров выше, чем у m-изомеров, а у m-изомеров выше, чем у o-изомеров.

Разветвление боковой цепи, состоящей более чем из трех углеродных атомов, связано с заметным увеличением анилинового эквивалента. Вообще говоря, чем более симметрична и централизована молекула, тем выше ее анилиновый эквивалент.

При сравнении отдельных ароматических углеводородов с соответственными нафтенами ясно видно, что гидрирование бензольного кольца заметно понижает анилиновый эквивалент. Это уменьшение анилинового коэффициента при гидрировании алкилбензолов возрастает с молекулярным весом этих последних, и между мезитиленом и соответствующим ему нафтену имеется большее различие, чем, например, между бензолом и циклогексаном. Сравнивая анилиновые коэффициенты углеводородов всех классов —

Таблица 17

Углеводороды	Мол. вес	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент	Углеводороды	Мол. вес	d_{20}^{20}	Анилиновый эквивалент
5-членного типа				6-членного типа			
Циклопентадиен	66	0.803	34	Изобутилбензол	134	0.855	20
Дициклопентадиен	132	0.978	65	вторич.-Бутилбензол . . .	134	0.860	21
Диметилфульвен	106	0.885	61	третич.-Бутилбензол . . .	134	0.867	25
Метилфульвен	168	1.021	36	1,2-Метил-п-пропилбен- зол	134	0.880	19
				1,3-Метил-п-пропилбен- зол	134	0.864	25
				1,4-Метил-п-пропилбен- зол	134	0.861	25
				1,2-Метилизопропилбен- зол	134	0.885	20
				1,3-Метилизопропилбен- зол	134	0.865	26
				1,4-Метилизопропилбен- зол	134	0.857	27
				1,3-Диэтилбензол	134	0.860	30
				1,4-Диэтилбензол	134	0.865	34
				1-Фенил-1,3-бутадиеи . . .	140	0.928	33
				п-Амилбензол	148	0.862	17
				третич.-Амилбензол	148	0.866	23
				1,2-Метил-п-бутилбензол . .	148	0.874	14
				1,3-Метил-п-бутилбензол . .	148	0.869	21
				1,4-Метил-п-бутилбензол . .	148	0.860	25
				Триметилф.нилаллен	158	0.922	36
				1,2-Метил-п-амилбензол . . .	162	0.874	14
				1,3-Метил-п-амилбензол . . .	162	0.861	14
				1,4-Метил-п-амилбензол . . .	162	0.857	18
				1,2-Метилизоамилбензол . . .	162	0.869	16
				1,3-Метилизоамилбензол . . .	162	0.858	20
				1,4-Метилизоамилбензол . . .	162	0.858	26
				Фенилциклогексен	158	0.986	26
				Диф.нилметан	168	1.006	26
				п-Гептилбензол	176	0.867	3
				Фенилциклогексан	160	0.948	7
6-членного типа							
Бензол	78	0.878	10				
1,3-Циклогексадиен	80	0.828	39				
1,4-Циклогексадиен	80	0.842	29				
Толуол	92	0.866	15				
Фенилацетилен	102	0.930	5				
Фенилэтилен	104	0.903	20				
Этилбензол	106	0.868	19				
о-Ксилол	106	0.879	17				
п-Ксилол	106	0.865	23				
р-Ксилол	106	0.861	26				
3-Фенилпропилен	116	0.939	8				
1-Фенилпропилен	116	0.939	11				
Инден	116	1.006	21				
р-Толилэтилен	118	0.896	30				
п-Пропилбензол	120	0.864	24				
Изопропилбензол	120	0.865	22				
1,2-Метилэтилбензол	120	0.883	15				
1,3-Метилэтилбензол	120	0.868	22				
1,4-Метилэтилбензол	120	0.863	27				
Мезитилен	120	0.863	31				
Псевдокумол	120	0.870	20				
2-о-Толилпропилен	132	0.892	25				
2-п-Толилпропилен	132	0.899	37				
2-р-Толилпропилен	132	0.898	37				
Тетрагидронафталин	132	0.975	29				
п-Бутилбензол	134	0.862	20				

парафинов, олефинов, нафтенов и ароматических углеводородов, мы видим, что последние представляют собою класс углеводородов с наивысшими антидетонационными свойствами. Впрочем, некоторые представители парафиновых и олефиновых углеводородов (с максимально разветвленными цепями) по своим антидетонационным свойствам вполне сравнимы с ароматическими углеводородами и даже иногда превышают их.

Следует, наконец, отметить высокие антидетонационные свойства у соединений с сопряженными двойными связями — циклопентадиена, 1,3-циклогексадиена, 2,4-гексадиена и особенно у диметилфульвена (детонационные свойства последнего равны 0.6 таковых анилина). К сожалению, свойственная этим соединениям склонность к высокому смолообразованию делает их все же нежелательным компонентом в моторном топливе (по крайней мере, без добавок ингибиторов).

В заключение приводим сводную таблицу (табл. 18) октановых чисел важнейших индивидуальных углеводородов по данным Alden, Tornycraft и Ferguson, Garner и Evans [119], Howes и Nash [120], Nash и Wilkinson др. [121].

Углеводороды	Температура кипения в °С	d_4^{20}	Октановое число	Углеводороды	Температура кипения в °С	d_4^{20}	Октановое число
Изобутан	— 12,2	—	100 (99)*	*Циклопентан	49	0,754	122
п-Бутан	— 0,6	0,601	92 (91)	*Метилциклопентан	71,9	0,781	89 (82)
Изопентан-2-метилбутан	28,0	0,622	91 (90)	*Этилциклопентан	103	0,799	57
п-Пентан	36,2	0,613	94-66	*1,3-Диметилциклопентан	90,5	0,750	85
2,3-Диметилпропан	—	—	(83)	*п-Пролилциклопентан	130,6	0,802	27
п-Гексан	69,0	0,660	45 (59)	*п-Бутилциклопентан	157,2	0,807	0
п-Гептан	98,4	0,684	0	*Циклогексан	80,9	0,777	97,5 (77)
п-Октан	124,6	0,704	-32 (-20)	*Метилциклогексан	101	0,770	75
п-Нонан	150,6	0,718	-44 (-28)	*1,2-Диметилциклогексан	127,9	0,787	81
п-Декан	174,0	0,732	-53	*1,3-Диметилциклогексан	121,6	0,772	68,5
2,3-Диметилбутан (динзопропил)	—	—	124 (95)	*1,4-Диметилциклогексан	121,7	0,773	73,5
2,2,3-Триметилбутан	—	—	116	*Этилциклогексан	131,6	0,787	41
2,2,4-Триметилпентан	—	—	100	*п-Пропилциклогексан	155,7	0,793	14
2,2,3,3-Тетраметилбутан (гексаметилэтан)	—	—	130	*п-Бутилциклогексан	180,5	0,800	—5
*Пропилден	—	—	124	Бензол	80,4	0,878	96 (97)
*Бутел-1	—	—	130	Толуол	110,4	0,865	106,5 (100)
Бутен-2	—	—	94,5	*Этилбензол	136,1	0,868	123
Изобутен	—	—	95 (80)	*о-Ксилол	144	0,879	114
*Пентен-1	—	—	83	*п-Ксилол	139	0,865	125,5
*Гексен-1	—	—	87	*Смесь ксилолов	137,7	0,861	128
*Гептен-1	—	—	82	*Изопропилбензол	138,9	0,859	112,5
*Октен-1	—	—	68,5	*п-Пропилбензол	153,4	0,864	104,5
*Нонен-1	—	—	54,5	*Мезитилен	158,6	0,853	120
2,2,4-Триметилпентен-4	—	—	39,5	*р-Цимол	164	0,867	131*
Триизобутилен	—	—	20,0	*вторич, Бутилбензол	—	—	128
Гептин-1	—	—	112 (84)	*третич, Бутилбензол	189,3	0,874	91
	—	—	87	*п-Бутилбензол	182,1	0,869	114
	—	—	79,5	*третич, Амилбензол	—	—	110,5
	—	—	—		—	—	114

* В скобках даны октановые числа по новейшим данным G. Egloff.

Звездочки в таблице указывают на то, что октановое число определено для смесей с бензином и затем пересчитано для чистого углеводорода (и что, следовательно, эти цифры не отличаются большой точностью).

Детонационные свойства спиртов были определены А. Schmidt, работа которого была доложена Нефтяному конгрессу в Лондоне (в 1933 г.).

Результаты исследования получились следующие:

Спирт	Октановое число
Этиловый	80
n-Пропиловый	63—64
Изопропиловый	61—62
n-Бутиловый	53—54
Изоамиловый	50

Приведенные октановые числа даны для смесей из 30% спирта и 70% стандартного бензина (для чистых спиртов октановые числа не вычислялись). В отличие от углеводородов, на основании приведенных данных мы еще не можем установить ясной зависимости между химическим строением спиртов и их антидетонационными свойствами.

На основе разнообразного материала намечаются прежде всего следующие выводы.

Бензины, полученные из нефтей нафтенового основания, будут иметь октановые числа более высокие, чем бензины, полученные из нефтей парафинового основания. Бензины с большим содержанием ароматических и непредельных углеводородов (крекинг-бензины) будут иметь более высокие октановые числа, чем бензины, полученные прямойгонкой нефти парафинового основания. В то же время бензины с одинаковым количеством нафтеновых, ароматических и непредельных углеводородов, но содержащие парафиновые углеводороды изо-строения, будут иметь октановое число более высокое, чем бензины, содержащие парафиновые углеводороды нормального строения.

Эти выводы действительно подтверждаются при рассмотрении материала, иллюстрирующего детонационные свойства отдельных видов бензинов и их узких фракций. В самом деле, изучение, например, фракции 60—70° грозненского, майкопского и бакинского бензинов [70] дало следующие результаты (табл. 19).

Таблица 19

Бензины	d_{15}^{15}	Процентное содержание углеводородов			Октановое число
		ароматич.	нафтенов	метановых	
Грозненский парафинистый	0.699	3	32	65	57
Майкопский	0.696	8	21	71	63
Бакинский	0.691	1	30	69	76

Групповой химический состав грозненского и бакинского бензинов, как мы видим, мало отличается, октановые же числа показывают большее расхождение. Ясно, что во фракции грозненского бензина преобладает n-гексан, в бакинском же бензине — изогексаны и, повидимому, главным образом диметилбутан. Майкопский бензин занимает промежуточное положение.

Детонационные свойства парафинистых и нафтеновых бензинов различного фракционного состава (с различным концом выкипания) охарактеризованы в табл. 20.

Таблица 20

Наименование продукта	% отбора от нефти	Начало кипения в °С	Конец кипения в °С	Октановое число
Грозненский парафин	10.14	33	132	62
То же	20.81	44	177	51
Биби-эйбатский	8.55	70	145	71
То же	14.80	75	164	68
Балаханский	4.86	71	136	82
То же	19.81	93	191	68
Сураханский	6.21	72	138	80
То же	—	119	202	60
Грозненский газовый стабиль- ный	—	26	134 до (100°—87°) ₁₀	69

Из данных этой таблицы видно, что октановые числа бакинских бензинов с утяжелением фракционного состава показывают меньшее ухудшение детонационных свойств, чем бензины грозненской парафинистой нефти. Однако тяжелые бакинские бензины, сохраняющие высокие антидетонационные свойства, обладают слишком тяжелым фракционным составом. Почти полное отсутствие легких головных, так называемых пусковых фракций делает эти бензины малопригодными в качестве товарных продуктов. Эти пусковые фракции могли бы быть созданы добавкой, например, грозненского газового бензина. Однако, из-за присущих данному бензину относительно невысоких антидетонационных свойств, такая добавка не улучшила бы антидетонационных свойств смеси.

Значительно лучше бакинский газовый бензин (октановое число 85), однако ресурсы его невелики.

Легкие бензины балаханской и сураханской нефтей, бензины нафтеновой основы, обладают исключительными антидетонационными качествами. Октановое число этих бензинов приближается к октановому числу бензинов парофазного крекинга. К тому же стабильность их при хранении, отсутствие неприятного запаха и бесцветность делают их весьма ценным топливом. Бензины эти удовлетворяют требованиям, предъявляемым к лучшим сортам бензинов «премиум» (по американской терминологии).

В то же время наши грозненские бензины далеки от бакинских бензинов по своим детонационным качествам и нуждаются в серьезном улучшении для того, чтобы удовлетворить требования современных моторов.

Интересные результаты, дополняющие и иногда исправляющие не вполне точные данные химического исследования, показало изучение [120] октановых чисел узких фракций грозненского и бакинского бензинов прямой гонки (табл. 21 и 22).

Октановые числа грозненского бензина позволяют отметить, что в нем п-гептан начинает перегоняться несколько ниже 90° и концентрируется около своей температуры кипения 98°. Разумеется, в этих фракциях наряду с гептаном присутствуют и метановые углеводороды изо-строения. В бакинском бензине п-гептан или отсутствует вовсе или содержится в весьма ограниченных количествах, меньших, чем показано в табл. 5. Во фракциях 100—105° и 150—110° октановое число, вследствие уменьшения содержания п-гептана, начинает повышаться и достигает 64. Октановые числа аналогичных фракций бакинского бензина сохраняют свои высокие значения, около 75. В этих температурных интервалах концентрируются: толуол, метилциклогексан, этилциклопентан и изооктаны. Высокие октановые числа этих фракций, повидимому, обеспечены концентрацией нафтенов. Они имеют значения более высокие, нежели октановое число этилциклопентана, и приближаются к октановому числу метилциклогексана.

У обоих бензинов около фракции 115° наблюдается резкое снижение октанового числа: для бакинского бензина на 10 единиц, для грозненского

Таблица 21

Пределы кипения в °С	Химический состав в %			Октановое число
	ароматич.	нафтеновые	метановые	
20—60	0	следы	100	76
60—65	0.5	4	96	66
65—70	2.5	26	72	57
70—75	3	47	50	64
75—80	2.5	59	38.5	73
80—85	2	65	33	76
85—90	1	52.5	46.5	65
90—95	1.5	38	60.5	56
95—100	4	36	60	51
100—105	7	41	52	58
105—110	7.5	39.5	53	64
110—115	6	37	57	57
115—120	4	38	58	43
120—125	2.5	28	69.5	39
125—130	6	33	61	42
130—135	9	32.5	61	45
135—140	14.5	27	64	43
140—145	13.0	23	64	35
145—150	8.5	25	66.5	32

Таблица 22

Пределы кипения в °С	Химический состав в %			Октановое число
	ароматич.	нафтеновые	метановые	
28—61	—	—	—	84
64—67	1	30	69	76
65—75	2.5	47.5	50	75
75—86	1.5	63.5	35	80
86—93	1	56	43	79
88—98	2	65	33	75
97—103	3	60	37	75
100—105	3	57	40	73
107—114	3	57	40	73
109—116	1	56	43	77
116—120	2	66	32	67
120—126	3	70	27	66
125—133	6.5	69.5	33	66
133—138	7.5	54.5	38	66
138—144	5	58.5	36.5	61.5
144—150	3.5	68.5	28	53

на 20; здесь начинает перегоняться п-октан, чем и можно объяснить это ухудшение.

Наименьшее октановое число в этой группе фракций принадлежит фракции 120—125°, т. е. собственно октановой фракции. От 125° октановое число узких фракций начинает повышаться за счет концентрации ксилолов (что особенно отчетливо сказывается на грозненском бензине, где, несмотря на увеличение молекулярного веса углеводородов, октановые числа не только перестают падать, но даже возрастают).

Около 140° отмечается третье резкое уменьшение октанового числа за счет появления в этих фракциях п-нонана.¹

Сопоставление октановых чисел высококипящих фракций (около 150°) с данными табл. 18 позволяет отметить, что нафтенy этих фракций имеют

¹ Химический состав нефтей, 2-е изд. ОНТИ, 1935.

значительно более высокие октановые числа (по расчету, примерно около 70), чем кипящие в этих пределах бутилциклогексан и бутилциклопентан, октановые числа которых равны 5 и 0. Очевидно, нафтены высококипящих фракций бензина имеют иное строение, чем указанные углеводороды. Возможно, что нафтены этих фракций имеют или несколько замещенных атомов водорода или разветвленные боковые цепи.

Октановые числа узких фракций бакинского бензина не показывают наличия минимумов на кривой этих чисел, т. е. не показывают наличия «центров» детонации, как грозненский бензин, что подтверждает нафтеновую природу бакинского бензина.

В детонационных свойствах грозненского бензина наличие центров детонации (нонановой, октановой, гептановой и гексановой фракций) играет существенную роль. Было испытано [120] после разгонки бензина на 5 фракций удалять фракции, отвечающие этим детонационным центрам. Полученные при этом результаты приводятся в табл. 23.

Таблица 23

Смесь всех фракций	% выхода смеси на тяжелый бензин	Начало кипения в °С	Конец кипения в °С	Октановое число смеси
до 150°С	72,4	56	151	52
до 130°С	58,4	51	133	55
до 115°С	41,4	50	120	63
до 115° без октан. фракции (95—100°)	32,5	45	119	66
115° без гептан. и гексан. фракций (65—70°)	19,55	40	104	72

Таким образом, удаление важнейших центров детонации (нонановой и октановой фракций) в третьей смеси уменьшает выход бензина почти вдвое при повышении октанового числа лишь на 11 единиц. Благодаря несовершенству разгонки и тому, что метановые углеводороды начинают перегоняться значительно раньше своей температуры кипения (а кончают позднее), на ряду с ними удаляется также и заметное количество нафтеновых углеводородов. Поэтому практическое значение предложения Fenske (удаления центров детонации разгонкой) для грозненского бензина при настоящей технике фракционировки не велико и сводится к повышению октанового числа за счет облегчения фракционного состава. Наивысшими детонационными свойствами из природных бензинов СССР обладает уральский бензин, благодаря высокому содержанию суммы нафтеновых и ароматических углеводородов. Однако вследствие значительного содержания сернистых, трудно удаляемых, соединений он в настоящее время еще не получил распространения в авиации.

Весьма высокое место занимает бакинский газовый бензин (октановое число 85), но ресурсы его недостаточны.

Относительно крекинг-бензинов можно сделать следующие суммарные выводы [121]. По сравнению с другими крекинг-бензинами, жидкофазные крекинг-бензины имеют наиболее низкие антидетонационные свойства, но все же более высокие, чем у бензинов прямойгонки из нефтей того же основания. Так, крекинги на грозненском сырье дают бензин с октановым числом 64 или немного выше. Более высокое октановое число дают жидкопарофазные крекинги (до 76). Максимальные октановые числа (82—88) дают парофазные крекинги, а также пиролиз (пиробензин имеет октановое число 87—89). Такого же порядка (83—87) и октановые числа парофазных крекинг-бензинов из торфяной смолы.

Несмотря на сравнительно высокие антидетонационные свойства крекинг-бензинов, они не получают широкого распространения в качестве авиатоплива и являются топливным ресурсом преимущественно автотранспорта. Причина этого кроется в их химической нестабильности — способности образовывать смолы при хранении, забивать смолистой массой всасывающий клапан и отлагать на остальных деталях двигателя нагар (кокс). На этих обстоятельствах мы будем иметь еще повод остановиться детально в одной из следующих глав. Мало еще изучены в антидетонационном отношении бензины из первичных каменноугольных и сланцевых смол, которым, впрочем (за исключением бензинов деструктивной гидрогенизации), свойственны те же недостатки, что и крекинг-бензинам. Стабилизированный автором настоящей монографии [122] методом гидрирования сланцевый бензин с концом кипения 177° имел октановое число 65, весьма неплохое, если учесть, что и бакинский бензин с концом выкипания 180° имеет октановое число 70 и что мы имели дело с лабораторным образцом, частично потерявшим легкие фракции. К сожалению, промышленность искусственного жидкого топлива у нас до сих пор строилась крайне медленно, и пока еще мы не располагаем сколько-нибудь заметными контингентами бензинов не нефтяного происхождения.

Предельно низким октановым числом (всего 40) в ряду бензинов обладает синтетический бензин, получаемый по Фишеру и Тропшу (из окиси углерода и водорода). По данным Egloff [123], при крекинге получающегося одновременно с данным бензином тяжелого остатка и при полимеризации газов крекинга может быть получен — с выходом в 84% на исходное сырье — результирующей бензин с октановым числом 65.

Еще ниже октановые числа керосинов. В грозненском керосине по узким фракциям (от 196 до 280°) они колеблются от 14 до —3. В бакинском керосине они значительно выше и колеблются от 40 до 24. Таким образом, детонирующие грозненские керосины, очевидно, должны использоваться лишь как осветительное топливо или в двигателях Дизеля; наоборот, бакинские нафтеновые керосины — незаменимое топливо для тракторных карбюраторных двигателей внутреннего сгорания.

Из кислородсодержащих соединений хорошими антидетонационными свойствами обладают этиловый спирт и изопропиловый эфир. В отличие от этилового эфира — сильного детонатора (приближающегося к *n*-гептану), изопропиловый эфир обладает октановым числом, близким к 100. Его удобно применять в смеси как с бензином, так и с 2, 2, 4-триметилпентаном, ресурсы которого в крекинг-промышленности недостаточны. Найденные недавно (в 1936 г.) высокие антидетонационные свойства у изопропилового эфира обещают быстро создать значительное его производство и ликвидировать излишки изопропилового спирта, имевшего тенденцию затовариваться.

Этиловый спирт по антидетонационным свойствам стоит значительно выше других спиртов и примерно эквивалентен толуолу. Его дефект — в меньшей, чем у бензина, теплотворной способности. Выяснившееся резкое различие в антидетонационных свойствах между диэтиловым эфиром и диизопропиловым эфиром, очевидно, ставит в порядок дня исследование антидетонационных свойств у простых и смешанных эфиров, которые могут быть получены из разветвленных спиртов — высших гомологов этилового спирта. (Достигнутые в этом направлении результаты приводятся нами в последней главе монографии.)

III. ВЛИЯНИЕ АНТИДЕТОНАТОРОВ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ КАЧЕСТВА БЕНЗИНОВ

Из сильных антидетонаторов, к каковым относятся металлоорганические соединения, наиболее распространен и эффективен тетраэтиловый свинец (т. э. с.). Последний обычно применяется в смеси с дибромэтиленом, монохлорнафталином и анилиновой краской. Смесь эта называется *э т л о*

в о й ж и д к о с т ь ю. Одной из причин распространения этой жидкости, помимо улучшения антидетонационных свойств, явилось также и то обстоятельство, что эта жидкость не изменяет физико-химических свойств бензинов. Теплотворная способность, физико-химическая стабильность (разложение и расслаивание), испаряемость и другие качества бензинов после прибавления этиловой жидкости не изменяются. Поэтому, получая выгоды, обусловленные устранением детонации, и увеличивая вследствие этого радиус действия машины, мы в то же время не ухудшаем пусковых свойств бензина, «приемистости» мотора и не разжижаем смазку.

Недостаток свинцовых бензинов — их ядовитость (не имеющая, впрочем, значения при осторожном обращении) и отложение нагара на деталях мотора.

Этиловая жидкость в бензине, естественно, менее эффективна, чем один тетраэтиловый свинец. В США применяют этиловую жидкость следующего состава:

	Объемн. %
Тetraэтиловый свинец (уд. в. 1.65)	54.6
Дибромэтилен (уд. в. 1.55)	36.4
Монохлорнафталин (уд. в. 1.264)	8.99
Анилинодая (красная) краска	0.01

0.3% этой жидкости в бензине повышают степень сжатия на 34%, а такое же количество тетраэтилового свинца — на 42%. Только тетраэтилсвинец обуславливает антидетонационные свойства этиловой жидкости, дибромэтилен же предназначается исключительно для превращения образующихся при работе мотора окислов свинца в бромистый свинец, который более легко уносится из мотора. Активность тетраэтилсвинца, по наиболее вероятной теории действия антидетонаторов, объясняется разложением образующихся при горении топлива перекисей, превращающихся при передаче кислорода или свинцу или углеводородам в стабильные вещества. Меньшим распространением как антидетонатор пользуется пентакарбонилжелезо, используемое, главным образом, в Германии. Бензин с 0.2% пентакарбонилжелеза называют здесь м о т а л и н о м.

В 1937 г. состав этиловой жидкости был изменен следующим образом:

	Объемн. %
Тetraэтилсвинец	63.30
Этиленбромид	25.74
Этилендихлорид	8.73
Краситель	2.26
	100%

Интересна история распространения тетраэтилсвинца, недавно изложенная Thomas Midgley [124]. Т. э. с. используется сейчас в $\frac{3}{4}$ бензинов, продаваемых в США и в Канаде. Он разрушает один из барьеров, стоящих на пути развития автомобилизма, — барьер детонации. Он обуславливает повышение мощности и регулярности в работе более чем 50 000 автомобилей. Он обеспечивает постоянное повышение качества и снижение стоимости бензина. Он обеспечивает летное совершенство авиации и служит целям обороны. Он снижает расходы по транспорту топлива и сокращает расходование запасов нефти. Он обеспечивает развитие одной из отраслей минеральной химической промышленности, базирующейся на неисчерпаемых ресурсах океанской воды.

Но все это пришло не сразу. На создание препарата этиловой жидкости было затрачено 3 млн. долл., прежде чем продукт этот начал приносить прибыль. Исследования были начаты по инициативе General Motors Ch. Kettering, принявшим на себя ответственность за безрезультатную на первых порах работу. Далее в эту работу включились Th. Midgley, T. A. Boyd и C. Hochwalt, и не случайным после длительных и неудачных поисков

явилось открытие тетраэтилсвинца. Затем оказалось, что к этому соединению необходимо добавлять этилендибромид. Бром тогда получался лишь в небольших количествах для фотографической промышленности.

Главным известным источником брома была морская вода. Однако в ней на 1 млн. частей воды содержится лишь 67 частей брома. Ethyl-Gasolin Corporation построило специальное судно, названное «S.-S. Ethyl», которое обошлось в 500 000 долл., и на нем началась добыча брома из морской воды. Но и здесь успех выпал лишь после кооперации с Dow Chem. Co. Сейчас объединенная Ethyl-Dow-Chemical Co. получает свыше 1½ млн. фн. брома в месяц, располагая заводом, построенным среди песчаных дюн Северной Каролины.

Нахождение путей синтеза тетраэтилсвинца не только в лабораторных, но и в промышленных условиях также не остановило исследований и в этой области. В настоящее время в Ethyl Corp. 112 человек занято исследовательской работой (улучшение путей синтеза и применения), которая ежегодно обходится в 370 000 долл. Исследование действия этиловой жидкости на индивидуальные углеводороды нафтенного, ароматического и олефинового рядов было проведено Garner и Evans [125]. Испытание велось с 20 %-ной по объему концентрацией индивидуальных углеводородов в бензине А-2 с октановым числом 50. Этиловой жидкости (т. э. с.) бралось 1 см³ на галлон (3,78 л) смеси. Результаты испытания, при температуре охлаждения цилиндра 100°, приводятся в следующей табл. 24.

Таблица 24

Углеводороды	Октановое число 20% смеси с т. э. с.	Октановое число 20% смеси без т. э. с.	Разница октановых чисел
Циклопентан	72,8	64,4	8,4
Метилциклопентан	66,5	57,8	8,7
Этилциклопентан	61,3	51,4	9,9
1,3-Диметилциклопентан	66,4	57,0	9,4
n-Пропилциклопентан	56,8	45,4	11,4
n-Бутилциклопентан	52,6	40,0	12,6
Циклогексан	66,1	59,5	6,6
Метилциклогексан	64,9	55,0	9,9
Этилциклогексан	57,8	48,2	11,6
o-Диметилциклогексан	64,6	56,2	8,4
m-Диметилциклогексан	63,5	53,7	9,8
p-Диметилциклогексан	63,0	54,7	8,3
n-Пропилциклогексан	55,4	42,8	12,6
n-Бутилциклогексан	50	39	11,0
Бензол	67,6	60,2	7,4
Толуол	70,8	62,6	8,2
Этилбензол	73	64,1	8,9
Смесь ксилолов	70,5	62,5	8
n-Пропилбензол	73,3	64	9,3
Мезитилен	76,1	66,2	9,9
n-Бутилбензол	68,8	62,1	6,7
1-Пентен	68,4	59,7	8,8
1-Гексен	64,5	56	8,5
1-Гептен	61,6	51,9	9,7
1-Октен	60,8	47,7	13,1
1-Нонен	55,4	43	12,4

Самый стандартный бензин А-2 от прибавления 1 см³ этиловой жидкости на галлон повышал октановое число на 10,5 единицы.

Рассмотрение таблицы показывает, что наименьший рост октанового числа от добавки т. э. с. отмечается для ароматических углеводородов, затем следуют нафтеновые и олефиновые углеводороды. В ряду нафтенных и ароматических углеводородов по мере роста длины боковой цепи (или

числа цепей) до цепи или цепей с 3—4 углеродными атомами, что для нефтяных углеводородов связано с падением, а для ароматических углеводородов с ростом абсолютных величин октановых чисел, в обоих случаях отмечается рост разницы в октановых числах. Повидимому, это объясняется максимальной «приемистостью» в отношении т. э. с. (среди углеводородов различных классов) углеводородов парафинового ряда.

В ряду α -олефиновых углеводородов от пентена-1 до октена-1 отмечается непрерывный рост разницы в октановых числах при добавке т. э. с., чем частично компенсируется падение октановых чисел по абсолютной величине, связанное с ростом молекулярного веса углеводородов. Разумеется, данные по чувствительности к т. э. с. углеводородов различных классов и структуры, полученные при работе на смесях, нуждаются в проверке и уточнении на материале индивидуальных соединений. Весьма возможно, что на октановые числа 20 % смесей различных углеводородов стандартный бензин влияет не одинаковым образом, а увеличивает чувствительность к т. э. с. одних углеводородов и уменьшает чувствительность других.

Прежде всего было бы интересно уточнить на индивидуальных углеводородах вопрос о чувствительности к т. э. с. со стороны нефтяных и олефиновых углеводородов; так как отмеченная выше (по данным исследования Garner и Evans) равноценность этих классов углеводородов кажется сомнительной.

В работе Alden и Fenske [126] приведены данные о влиянии тетраэтилсвинца на повышение октановых чисел бензинов прямой гонки. В табл. 25 мы приводим данные о влиянии прибавления 2 см³ тетраэтилсвинца к 1 галл. бензина для бензинов различных спецификаций и с различными октановыми числами.

Таблица 25

Бензины	Начало кипения в °C	Конец кипения в °C	Октановое число	Октановое число с т. э. с.	Разница октановых чисел
Газовый	42,5	130	64,1	85,1	21
Прямой гонки	41,2	216	45,2	61,6	16,4
Прямой гонки (канзас) .	54,5	223	44,0	58,5	14,5
Прямой гонки (тяжелый)	105,5	275	41,3	51,8	10,5

Аналогичные результаты были получены для бензинов СССР Говаковым и Розенфельд. Эти результаты приводятся нами в табл. 26 (для случая добавки 1 см³ т. э. с. на 1 л бензина).

Таблица 26

Бензины	Начало кипения в °C	Конец кипения в °C	Октановое число	Разница октановых чисел
Метанового основания	48	121	60	20
	42	165	54	22
	53	211	46	21
Нефтяного основания	66	134	74	14
	68	156	72	13

В среднем, по данным испытаний на двигателе Вокеша (ГрозНИИ), от прибавления 1 см³ этиловой жидкости на литр бензина октановое число грозненских бензинов прямой гонки увеличивается на 20—22 единицы, бакинских — на 13—14,5, майкопских — на 18—19, а крекинг-бензинов — на 8—12 единиц.

Уменьшение эффекта в повышении октанового числа от прибавления т. э. с. к крекинг-бензину лишь частично объясняется меньшей «приемистостью» ароматических углеводородов. Частично же объяснение меньшего эффекта следует искать в плохой очистке и плохой вторичной перегонке крекинг-бензина, потому что даже следы сернистых соединений уменьшают эффект действия тетраэтилового свинца [127].

Детальнее на влиянии сернистых соединений на эффект действия тетраэтилсвинца мы останавливаемся ниже (гл. IV). Данные по отношению к т. э. с. смесей различных индивидуальных углеводородов приводятся в работе Birch и Stansfield [128]. Составляя смеси, авторы стремились брать углеводороды в таких пропорциях, чтобы октановое число смеси было примерно 65 (табл. 27).

Таблица 27

Углеводороды	Пропорции	Октановое число		
		без т. э. с.	с 1 см ³ т. э. с. на галлон	с 3 см ³ т. э. с. на галлон
Изооктан	65	65	76	84
n-Гептан	35			
Бензол	68	64.8	74	81.2
n-Гептан	32			
Циклогексан	68	65.5	73	79.65
n-Гептан	32			
2-Пентен	48	64	70.5	76
n-Гептан	52			
Триметилаэтилен	44	65	71.1	75
n-Гептан	56			
Диизобутилен	42	65.2	72.5	78.3
n-Гептан	58			
Циклогексен	75	63.5	63.1	67
n-Гептан	25			
2,3-Диметил-1-3-бутадиеп	34	64.8	70.8	76.1
n-Гептан	66			

Здесь интересно отметить низкую чувствительность к т. э. с. смесей n-гептана с олефинами и диолефинами и особенно с циклогексеном. Повидимому, это объясняется большой склонностью диолефинов и циклогексена к образованию перекисных соединений.

Обширный цифровой материал по чувствительности к т. э. с. крекинг-бензинов и бензинов прямой гонки из различных видов сырья и после различных степеней их очистки приводится в недавней работе Fr. Graves [129]. Автор приводит данные также и по «приемистости» к т. э. с. полимер-бензина и гидрированного полимер-бензина (табл. 28).

Таблица 28

Данные разгонки в °F	Полимер-бензин	Гидриров. полимер-бензин	
		№ 1	№ 2
Начало кипения	104	100	106
10% выше	145	132	150
50%	216	208	216
90%	248	272	235
Конец кипения	312	280	297
% серы	0.055	0.010	0.015
Октановое число			
без т.э.с.	84.1	79.9	89
с 0.5 см ³ т.э.с. на галл.	—	—	94.9
с 1 " " "	85.6	92.2	100.0
с 2 " " "	86.0	93.9	—
с 3 " " "	86.4	95.8	—
Приемистость к т.э.с.	0.27	2.58	3.08

Различие антидетонационных свойств гидрированных образцов № 1 и № 2, повидимому, объясняется различными пропорциями изобутилена в исходном сырье.

В приведенных данных интересно отметить высокую приемистость к т. э. с. изопарафиновых углеводородов, представляющих резкий контраст с малой приемистостью ароматических углеводородов даже в смесях их с парафиновыми углеводородами. По данным Hebl, Rendel и Garton [130], смесь толуола с авиабензином и изопентаном, имеющая октановое число 96, требует 4 см³ т. э. с. на галлон для повышения его до 99, т. е. показывает приемистость к т. э. с. всего 0.4.

По данным F. Rice [131] (показавшего, что эффект влияния антидетонаторов сводится к уменьшению числа продуктов распада), также оказалось, что такие, например, углеводороды, как 2, 5-диметилгексан и 2, 6-диметилгептан (у которых третичные углеродные атомы находятся недалеко от конца цепи), дают в присутствии катализатора — тетраэтилсвинца — большее количество молекул продуктов распада, чем в отсутствии его. Таким образом, для данных углеводородов тетраэтилсвинец служит агентом не понижения, а повышения детонации, способствуя распаду этих углеводородов.

Резюмируя сказанное, следует подчеркнуть, что чувствительность по отношению к т. э. с. как индивидуальных углеводородов различных классов и структуры, так и смесей этих углеводородов в настоящее время все еще остается мало изученной областью. Возможно, что детальное исследование смесей компонентов с высокой и низкой чувствительностью позволяет установить пропорции компонентов, при которых результирующий бензин (смесь) по чувствительности будет следовать компоненту с высокой чувствительностью к т. э. с.

Это соображение, реальность которого вытекает из некоторых, пока еще отрывочных наблюдений, должно послужить стимулом к исследованию чувствительности к т. э. с. различных смесей углеводородов определенного строения.

ГЛАВА II

РОЛЬ КРЕКИНГА И ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТО- И АВИАТОПЛИВ

1. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА И ГИДРИРОВАНИЯ

Если в прошлом технология крекинг-процесса развивалась преимущественно по линии решения простейшим путем задач количественного характера, то теперь перед ней стоит, главным образом, проблема решения задач качественного порядка, — проблема целесообразного изменения структуры углеводородов отдельных нефтепродуктов в соответствии с требованиями со стороны конструкторов мотора и со стороны промышленности химического синтеза.

Для максимального увеличения эффективности карбюраторного двигателя необходим бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов или олефиновых или парафиновых углеводородов изо-строения. Для дизель-моторов, наоборот, нужно топливо с минимальным содержанием ароматических углеводородов. Промышленность химического синтеза предъявляет особенно высокие требования на некоторые углеводороды ароматического, олефинового и диолефинового рядов (толуол, этилен, бутadiен), что, естественно, создает предпосылки для комбинирования этой промышленности с промышленностью переработки нефти на качественное моторное топливо и смазочные масла.

С точки зрения производственника, заботящегося о рационализации и интенсификации переработки нефти, на очереди стоит также внесение корректива в процесс крекинга в соответствии с индивидуальными особенностями и свойствами перерабатываемых видов сырья. Эти и им подобные соображения вполне оправдывают широкий интерес к изучению химизма крекинга на индивидуальных соединениях, в отсутствии и в присутствии катализаторов, под атмосферным и высоким давлением, создаваемым как упругостью паров крекируемого сырья, так и дополнительно вводимым в реакционную зону водородом, что имеет место в процессе деструктивной гидрогенизации. В настоящей главе, однако, мы не будем задерживаться на систематическом обзоре химизма крекинга индивидуальных углеводородов различных классов, так как об этом подробно изложено в монографии автора «Успехи химии углеводородов алифатического ряда» [132] да и, кроме того, интересующиеся могут теперь получить по данному вопросу исчерпывающие данные в переведенных и на русский язык монографии С. Ellis «Chemistry of Petroleum Derivatives» [133] и обзорах G. Egloff [134].

Мы же имеем в виду остановиться здесь, главным образом, на характеристике крекинга и деструктивной гидрогенизации как ведущего звена в цепи разнообразных задач современной промышленности по переработке нефти, а также на возможностях получения этими методами качественного высокооктанового моторного топлива. Кроме того, в заключение остано-

вимся на еще весьма малочисленных исследованиях по крекингу и деструктивной гидрогенизации не нефтяных видов сырья.

Для увеличения ресурсов моторного топлива крекинг-процесс имеет совершенно исключительное значение: использование нефти как моторного топлива благодаря крекингу повышается по меньшей мере на 100 %, считая лишь на светлые продукты. Если же принять во внимание возможность путем легкого разложения нефти сильно увеличить выход соляровых дистиллатов, обычно содержащихся в сыром продукте в количестве не более 5—8 %, то это позволит чрезвычайно расширить топливную базу и для легких быстроходных дизелей. В настоящее время крекинг-соляры еще совершенно не вырабатываются из-за отсутствия на них спроса, вследствие малого распространения еще слишком дорогих дизелей. Крекингу только на бензин подвешивают, главным образом, легко перерабатываемые дистиллаты, хотя возможность применять для крекинга и мазут вполне доказана. Последний, таким образом, является сырьевым резервом крекинг-промышленности. Но и при таком несовершенном еще, с точки зрения использования всех ресурсов, состоянии переработки за последние годы сохранено не менее 25 % нефти, а в дальнейшем этот процент должен все более и более расти.

При фракционированной перегонке природной нефти количество дистиллата, перегоняющегося ниже 225°, не превышает 25 % для большинства видов нефти, добываемых в различных пунктах земного шара. А современные требования на высокооктановый бензин не только для авиации, но и для автотранспорта, как мы видели, побуждают снижать верхнюю границу выиспания бензинов, что еще более снижает выход бензинов, получаемых прямой фракционировкой. В виду того, что рост спроса на бензин значительно превышает рост спроса на тяжелые фракции (керосин, соляровые и смазочные масла), непрерывный рост крекинг-промышленности из года в год является абсолютной необходимостью. Это и имеет место на самом деле, как то показывают данные общих выходов бензина на перерабатываемую нефть за 1921—1928 гг. на американских нефтеперерабатывающих заводах:

Годы	% бензина	Годы	% бензина
1921	27.7	1925	34.9
1922	29.6	1926	37.7
1923	31	1927	40
1924	33	1928	41

Техническое оформление крекинг-установок — одно из наиболее блестящих достижений в области создания химической аппаратуры за последние годы. Сложная система циркуляции нагревательных, реакционных и ректифицирующих элементов работает автоматически, управляемая при помощи многочисленных регистрирующих приборов. Использование тепла столь велико, что по коэффициенту полезного действия некоторые системы стоят в одном ряду с лучшими котельными установками, хотя для последних условия работы значительно легче.

С момента начала интенсивного распространения крекинг-процесса, т. е. примерно с 1920 г., количество предложенных модификаций и усовершенствований в аппаратуре и ходе процесса исчисляется несколькими сотнями.

Основными моментами, которые варьируются в различных аппаратах, являются: 1) температура реакции и, как функция ее, время пребывания нагревой нефти в аппарате; 2) давление.

Все существующие системы крекинга разделяются на жидкофазные и паровые, хотя разграничение этих двух видов крекинга представляется нелегкой задачей. Принято считать процессами в жидкой фазе — процессы, применяющие температуры ниже 550° и дающие бензины, в которых преобладают насыщенные и непредельные углеводороды, а процессами в паровой фазе — применяющие температуры выше 550—580° и дающие бензины,

в которых преобладают непредельные и ароматические углеводороды. Кроме того, жидкофазный крекинг характеризуется малым выходом газа, порядка 5—6% на сырье, а парофазный — высоким, порядка 20% на сырье. Выход газа является едва ли не более важным критерием для различения систем крекинга, чем температура, так как он несравненно отчетливее характеризует степень термического разложения, определяемую не только температурой, но и временем пребывания сырья в зоне нагрева.

Крекинг как жидкофазный, так в особенности парофазный дает бензин даже из парафинистого сырья с уже достаточно высокими антидетонационными свойствами (см. выше).

Нельзя, однако, не пожелать установления таких видоизменений в проведении крекинг-процесса, в результате которых получался бы крекинг-бензин с еще более высокими антидетонационными свойствами.

Естественный путь для этого заключается прежде всего, конечно, в углублении и увеличении длительности процесса. В работе Geniesse и Reuter [135] было изучено влияние температуры и времени нагревания на ход парофазного крекинга нефти. Время нагревания в опытах варьировало от 0.75 до 4800 сек. и температура от 430 до 700°. Было установлено, что в этих температурных интервалах, при повышении температуры на 17°, тот же эффект крекинга достигается за вдвое более короткий промежуток времени. Это позволяет упростить выражение данных крекинга, комбинируя время и температуру в одну функцию. Если мы примем температуру 480° в качестве стандартной, то индекс крекинга по времени и температуре выразится формулой:

$$\frac{T-480}{17} \times \text{мин.},$$

где T — температура опыта.

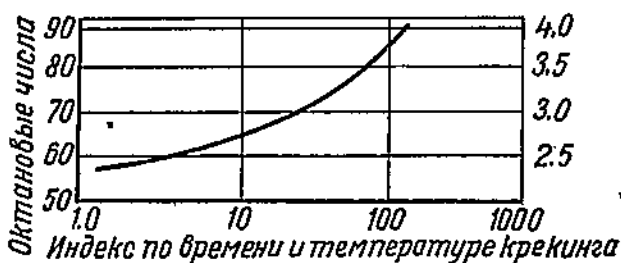
Значения индекса при контакте в 1 мин. даны ниже:

Температура в °C	Индекс	Температура в °C	Индекс
430	0.135	580	58
460	0.44	600	132
480	1.00	625	363
500	2.26	640	690
550	17.4	700	7.940

Детонационные свойства бензинов (в октановых числах), получаемых при указанных условиях, отображены на фиг. 15, где по оси абсцисс отложены индексы крекинга в масштабе полулогарифмики.

Как мы видим, при надлежащем подборе температуры и соответственной длительности крекинга можно получить бензины с весьма высокими антидетонационными свойствами и октановыми числами, близкими к 100.

Свойства жидкофазных крекинг-бензинов, получаемых при глубо-



Фиг. 15. Индексы по температуре и времени крекинга.

ком крекинге под давлением и при температурах 425—450°, были изучены А. Н. Сахановым и М. Д. Тиличевым [136]. Было установлено, что по мере увеличения глубины крекинга количество непредельных углеводородов быстро уменьшается, в то время как количество ароматических быстро возрастает. Крекинг-бензин, например, шестиричного крекинга эмбенского

солярового дистиллата представляет собой почти чистую ароматику; так как анилиновая точка этого крекинг-бензина была ниже — 17°. Кроме того, установлено, что при высоком давлении часть непредельных углеводородов превращается в нафтеносодержащие углеводороды, другая же часть — в высококипящие продукты полимеризации. Факт благоприятствования нагревания под давлением образованию из олефиновых углеводородов — углеводородов нафтеносодержащего ряда позднее был подтвержден в специальном исследовании влияния нагревания под давлением на парофазный крекинг-бензин Раупе и Лови [97]. Они показали, что в обработанном таким образом бензине падает содержание олефинов и возрастает содержание нафтеносодержащих углеводородов, как видно из следующего сопоставления:

Бензины	Исходный бензин (в %) с т. кип. до 201.5°	Бензин нагретый под давлением (в %)
Олефины	35	24,5
Ароматические	17	15,5
Нафтены	25,9	34,2
Парафины	22,1	25,8

Кроме полимеризации и конденсации, олефиновые углеводороды, а частично (хотя и значительно меньше) и парафиновые углеводороды могут, кроме того, особенно под давлением, подвергаться и изомеризации.

На это указывают как отдельные исследования над индивидуальными углеводородами, так и сравнительные исследования бензинов жидкофазного и парофазного крекингов. Пирогенетическая изомеризация п-октана в изо-октаны была отмечена Friedman [137], а также G. Hugel [138]. Н. Д. Зелинский и Левина [139] констатировали превращение 2,6-диметил-7-октена в 2,6-диметил-6-октен, т. е. передвижение двойной связи из α в β -положение. Strafford [140] показал, что в присутствии небольших количеств $AlCl_3$ при 110—150° этилциклогексан почти полностью превращается в диметилциклогексан, а пропил- и бутилциклогексан дают три- и тетраметилциклогексаны и т. д.

Опыт исследований над индивидуальными углеводородами свидетельствует, однако, что для заметной изомеризации необходимо и присутствие специфических изомерирующих катализаторов и значительная длительность контакта сырья с катализатором, чего нет в существующих системах жидкофазного и парофазного крекингов, но что, частично, повидимому, может быть обеспечено в процессах каталитического крекинга и деструктивной гидрогенизации. (Однако в последнем процессе положительный эффект изомеризации на антидетонационные свойства, при неполноте изомеризации, может быть сведен на-нет гидрированием нормальных олефиновых углеводородов в обладающие высокой детонацией нормальные углеводороды парафинового ряда.)

П. С. Панютиным и Н. В. Миловицкой [141] было исследовано отношение к уксуснокислой ртути олефинов четырех узких фракций бензинов парофазного (с завода «Нефтегаз») и жидкофазного (с установки Винклер-Южа) крекингов. Олефины парофазного крекинга оказались значительно более реакционноспособными в отношении уксуснокислой ртути, чем бензины жидкофазного крекинга. В парофазном крекинг-бензине количество непрореагировавших олефинов составляло $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ их начального содержания, а в жидкофазном удавалось удалить менее половины присутствовавших олефинов. Родановая реакция показала обратное отношение. Приняв во внимание, что еще Jauss отметил, что олефины тем труднее вступают в реакцию с уксуснокислой ртутью, чем разветвленнее их строение, мы должны будем признать, что в бензинах жидкофазного крекинга преобладают олефины с высокой степенью разветвленности углеродной цепи.

Мы, однако, не можем полагать, что все олефины изо-строения обязаны своим возникновением процессам изомеризации; в образовании их, конечно,

весьма большую роль играли и процессы полимеризации низкомолекулярных олефинов, по примерной схеме:

этилен → изобутилен → тетраметилэтилен → динизобутилен

Резюмируя сказанное, мы можем установить, что менее глубокий жидкофазный крекинг облагораживает парафинистое сырье, склонное к легкому окислению и поэтому к детонации, путем: 1) изомеризации низкомолекулярных парафиновых углеводородов (возникающих при крекинге) в парафиновые углеводороды изо-строения, 2) конденсации олефинов крекинга в нафтеновые углеводороды, 3) изомеризации и полимеризации низкомолекулярных нормальных олефинов крекинга в олефиновые углеводороды изо-строения при частичном образовании за счет последних ароматических углеводородов.

Что же касается более глубокого высокотемпературного парофазного крекинга, то он дает обладающий высокими антидетонационными свойствами бензин в силу того, что этот бензин состоит почти исключительно из олефиновых и ароматических углеводородов.

Последнее обстоятельство составляет не только силу, но и слабое место бензина парофазного крекинга. Высокое содержание ароматических углеводородов вызывает и высокое нагарообразование в цилиндре мотора, способствующее возникновению детонации; кроме того, непредельные углеводороды парофазного бензина (содержащие заметное количество диолефиновых углеводородов) склонны к окислению и образованию смол. Далее процесс крекинга и в жидкой и в паровой фазе обладает тем крупным недостатком, что он дает значительные, имеющие малое товарное значение крекинг-остатки.

Указанные недостатки высокотемпературного парофазного и жидкофазного крекингов в значительной степени устраняются в так называемом каталитическом крекинге, которому за последнее время как в США, так и у нас в СССР уделяется большое внимание. Данные об этом крекинге, известном под названием крекинга по Houdry или каталитического крекинга Universal-Oil Products Co., можно почерпнуть в статьях, опубликованных в 1939 г. в Ind. Eng. Chem. [142], а также в обзорной статье Н. Ф. Седых [143]. Как и парофазный крекинг, этот вид крекинга осуществляется под атмосферным давлением, но при значительно сниженных температурах, порядка 385—485°. Возможность же проводить крекинг при столь сниженных температурах достигается использованием катализаторов (в качестве них служат разнообразные природные и синтетические глины), а также крекинг-аппаратуры особого типа. В этой аппаратуре время пребывания сырья в горячей зоне значительно короче, чем при обычном жидкофазном крекинге. В то время как обычный, не каталитический крекинг газойля дает бензин с октановым числом 72 при выходе в 70—75% на сырье, каталитический крекинг того же сырья дает бензин с октановым числом 81 и выше, при выходе в 85%. При каталитическом крекинге не получается тяжелых крекинг-мазотов, характерных для обычного крекинга, а как и бензин, крекинг-остатки имеют облегченный фракционный состав. Это обстоятельство дает возможность или использовать крекинг-остатки для рисайклинга (без рисайклинга выход бензина не превышает 60%), или применять его в качестве дизельного топлива. Выход газа несколько ниже, чем при парофазном крекинге, но состав его для химического синтеза не менее благоприятен.

По опытам Циатима, бензин каталитического крекинга (т. кип. до 200°), полученный из доissorского и балаханинского сырья, имел октановое число 80—81. Эти же бензины с 3 мл т. э. с. имели октановые числа 90—92. И этот же бензин с 30% изооктана и 3 см³ т. э. с. имел октановое число 95. В зависимости от характера исходного сырья бензин каталитического крекинга содержит от 20 до 40% непредельных углеводородов и до 17% ароматических.

По данным, приводимым G. Fitzgerald [144], только Socony-Vacuum и Sun-Oil построено уже 11 установок каталитического крекинга, на которые затрачено 35 000 000 долл.

Автором приводится схема процесса и дается описание аппаратуры — существенную часть которой составляют две каталитические башни, поочередно включаемые каждые 30 мин. Во время работы одной башни катализатор, находящийся во второй башне, регенерируется (освобождается от отложившегося угля) пропусканием воздуха и водяного пара. Выхода, достигаемые на катализаторе (активированном гидросиликате алюминия), практически не изменялись при работе его как в течение полугода, так и года. Подтверждена приложимость процесса Houdry ко всем видам сырья за исключением бензинов прямой гонки.

Бензин каталитического крекинга (к сожалению, не указано, с каким концом кипения и из какого сырья), взятый в количестве 75% в смеси с 25% изооктана и 3 см³ т. э. с., дает бензин с октановым числом 110 (по армейскому методу), что свидетельствует о хорошей приемистости его по отношению к т. э. с.

Далее, на ряду с каталитическим крекингом, большой интерес представляет проблема получения бензина с высокими антидетонационными свойствами и высокой стабильностью — методом деструктивной гидрогенизации того или иного высокомолекулярного сырья. А priori совершенно очевидно, что характер воздействия на сырье при методе деструктивной гидрогенизации, осуществляемой в жидкой фазе, должен быть вполне аналогичным таковому жидкофазного крекинга, и что, следовательно, этот процесс должен складываться из процессов: крекинга высокомолекулярных парафинов на низкомолекулярные парафины и олефиновые углеводороды, изомеризации парафиновых и олефиновых углеводородов нормального строения, конденсации олефинов в нафтенy и т. д. Можно было лишь опасаться, что метод деструктивной гидрогенизации, сводящийся к воздействию водорода в присутствии катализаторов при высоких температурах и под давлением, при всех своих преимуществах (высокие выходы целевого продукта бензина, необразование кокса, получение продукции, вполне освобожденной от серы и не нуждающейся в дополнительной химической очистке, и т. д.), будет давать бензин с преобладанием углеводородов парафинового ряда, и, следовательно, с довольно значительной детонацией. Этого, казалось, можно было ожидать потому, что образование нафтенy и ароматики должно было бы задерживаться присутствием водорода, гидрирующего большую часть возникающих олефинов в соответственные углеводороды парафинового ряда.

Однако, как показал опыт работы первых установок в США, о котором сообщили Haslam и Russel [148], этого удастся, по крайней мере частично, избежать при известных видоизменениях в ходе процесса. Повидимому, эти видоизменения сводятся к ускорению процессов изомеризации и полимеризации при некотором замедлении скоростей гидрирования олефинов крекинга (использование повышенных температур катализаторов сниженной активности и т. д.).

При этом некоторая зависимость от рода исходного сырья сохраняется, но даже из высокопарафинистого сырья удастся получить бензин с относительно хорошими, как видно из табл. 29, антидетонационными свойствами.

Таблица 29

Определения	Высокопарафинистый	Среднепарафинистый	Среднеароматический	Высокоароматический
Выход бензина в % . .	89,9	91,4	88,0	89,0
Октановое число	72,6	75,3	85,0	86,2

Далее, как показала работа Haslam и Вауер, бензин деструктивной гидрогенизации отличается тем интересным и ценным свойством, что и тяжелые фракции бензина (в отличие от бензинов прямой гонки и крекинга) обладают высокими антидетонационными свойствами (фиг. 16).

Кроме того, эти бензины стойки при хранении (в отношении окисления), более однородны по составу (преобладают нафтенy) и обладают более высокой температурой вспышки. Наконец, бензины деструктивной гидрогенизации более чувствительны к добавлению тетраэтилсвинца, чем крекинг-бензины, что дает возможность получать бензины с октановым числом порядка 100, а быть может и несколько выше, при соответствующем подборе сырья для гидрогенизации, облегчении фракционного состава бензина деструктивной гидрогенизации и т. д.

Из выполненных в СССР работ по бензинам деструктивной гидрогенизации отметим большую работу А. Н. Саханова и М. Д. Тиличеева. Их исследование показало, что фракционный состав бензинов деструктивной гидрогенизации значительно легче, чем крекинг-бензинов. Так, например, бензины

деструктивной гидрогенизации с концом кипения 200—215° содержат в среднем 70 % фракций до 140°, 35 % фракций до 100° и 15 % фракций до 80°. Крекинг-бензины, как известно, в таком количестве этих легких фракций не содержат. Причина такого различия бензинов деструктивной гидрогенизации и крекинг-бензинов заключается, повидимому, в том, что в условиях деструктивной гидрогенизации легкие непредельные углеводороды насыщаются водородом и переходят в соответственные метановые углеводороды, примерно тех же температур кипения. Между тем в условиях крекинга легкие непредельные углеводороды полимеризуются и дают углеводороды более высокого молекулярного веса и более высоких температур кипения.

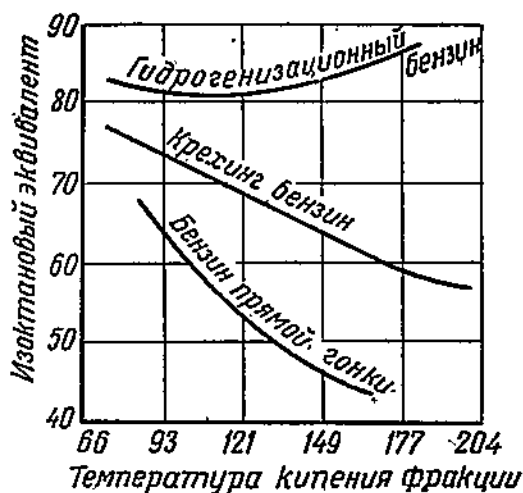
Химический состав бензина деструктивной гидрогенизации, полученного из грозненского парофазного полугудрона, суммарно таков: ароматических 5 %, непредельных 10 %, нафтовых 26 %, парафиновых 59 %.

Состав этого бензина по фракциям дается в табл. 30.

Таблица 30

Пределы кипения в °С	Выход фракции в вес. %	Содержание отд. классов углеводородов в вес. %			
		аромат.	непредельн.	нафтен.	парафин.
90—60	17.5	0.0	10.0	0.0	90.0
60—95	19.4	6.1	8.9	27.0	58.0
95—122	21.2	3.0	11.3	34.0	51.7
125—150	22.3	5.5	11.3	36.0	47.2
150—200	19.6	10.3	9.3	30.0	50.4

Интересные результаты показала деструктивная гидрогенизация сильно ароматизированного крекинг-газоля, именно фракции 200—300° шести-



Фиг. 16. Антидетонационные свойства бензинов.

ричного крекинга грозненского парафинистого дистиллата, удельного веса 0,963. Опыт гидрогенизации в автоклаве при 425° в течение 6 часов и в присутствии 10% окиси никеля дал около 20% бензина без признаков коксообразования. Бензин имел удельный вес 0,830, т. е. содержал весьма большое количество ароматических углеводородов. Последние, если и восстанавливались, то, очевидно, лишь в очень небольшой степени. Повидимому, этим обстоятельством объясняются отмеченные Haslam и Bauer (см. выше) высокие антидетонационные свойства высших фракций бензина бергинизации. Как мы уже отмечали ранее, большинство высших гомологов бензола (за исключением бутилбензола) обладают более высокими антидетонационными свойствами, нежели даже самый бензол.

Хотя метод деструктивной гидрогенизации и в состоянии дать, как было показано выше, бензин достаточно высоких антидетонационных свойств (особенно при более высоких температурах и в присутствии изомеризирующих добавок к основному катализатору MoS_3), но это обстоятельство ни в какой мере не снижает и значения крекинга (даже обычного, не говоря уже о каталитическом) для получения бензинов с высокими антидетонационными свойствами. По крайней мере, это следует сказать в отношении бензинов для автотранспорта, где не требуется столь высокой стабильности, которая нужна в бензинах для авиатранспорта. Повидимому, метод крекинга, хотя и с меньшими выходами, в состоянии дать бензин даже более высоких антидетонационных свойств, чем метод деструктивной гидрогенизации. Для иллюстрации приведем данные W. Sweeney и A. Voorhis [149] по сравнительному исследованию крекинга и деструктивной гидрогенизации двух видов нефтяного газойля (с различным содержанием водорода), весьма типично характеризующие различие результатов крекинга и деструктивной гидрогенизации (табл. 31).

Таблица 31

Определения	Газойль № 1 с содержанием водорода 12,0%		Газойль № 2 с содержанием водорода 13,8%	
	при крекинге	при гидрировании	при крекинге	при гидрировании
Выход бензина	41,0	109,5	57,0	108,5
Остаток в %	49,5	нет	29,5	нет
Октановое число	78,5	64	69,6	54

Отметим также, что при парофазном крекинге торфяной смолы, проводившемся группой Р. С. Яковлева на установке К. К. Дубровая, получались бензины с октановым числом 83—87, тогда как те же виды торфяной смолы при их деструктивной гидрогенизации (М. С. Немцов), даже проводившейся при максимально возможной температуре порядка 500°, давали бензины с октановым числом не выше 69—71. Эти результаты вполне естественны, поскольку в бензине крекинга содержание ароматических углеводородов всегда выше (а парафиновых ниже), чем в бензине деструктивной гидрогенизации.

Учитывая к тому же, что начальные капиталовложения и эксплуатационные расходы при крекинге в несколько раз ниже, чем при деструктивной гидрогенизации, мы приходим к выводу, что и крекинг и гидрогенизация имеют все права на одновременное сосуществование в деле переработки на бензин различных видов нефтяного и не-нефтяного сырья.

Основным методом получения бензинов с высокими антидетонационными свойствами для наиболее крупного их потребителя — автотранспорта, очевидно, еще на долгие годы останется крекинг.

Более дорогой метод — деструктивную гидрогенизацию, — комбинируя его с крекингом, целесообразно прилагать: а) к переработке уже некрекирующихся видов сырья — крекинг-остатков, б) к получению стабильных бензинов для авиатранспорта, в) к получению так называемых «безопасных» бензинов, характеризующихся, при высоких границах температур их кипения, все же достаточно удовлетворительными антидетонационными свойствами.

Весьма вероятно, что если развитие автотранспорта в свое время обусловило возникновение и развитие крекинг-процесса, то развитие авиатранспорта, повидимому, будет способствовать развитию деструктивной гидрогенизации и стабилизационного гидрирования крекинг-бензинов.

Роль крекинга как метода повышения антидетонационных свойств бензина особенно ярко подчеркивается приложением за последние годы крекинг-процесса даже к переработке бензинов прямой гонки из метановых нефтей. Это так называемый «реформинг-крекинг», единственным назначением которого является рациональное изменение структуры составляющих бензин углеводородов и повышение антидетонационных свойств бензина. Ведут реформинг-крекинг обычно при температуре 480—520° и давлении 12—30 ат. Полученные при этом бензины характеризуются высокими октановыми числами, порядка 90—100 [150] (при благоприятном составе исходного сырья).

На ряду с деструктивным гидрированием иногда используется и так называемое стабилизационное гидрирование, прилагаемое к переработке нестабильных бензинов: парофазного крекинга и пиролиза, а также бензинов из не-нефтяных видов сырья.

Задача этого гидрирования, обычно проводимого под давлением, заключается в устранении смолообразующих примесей, а также в целесообразном изменении структуры составляющих бензин углеводородов путем их изомеризации. Достижение, по возможности, значительной изомеризации нормальных цепей углеводородов в разветвленные является крайне заманчивой целью и стабилизационного гидрирования и дальнейшего развития и усовершенствования жидкофазного крекинга (крекинга под давлением). Достигнутые в этом отношении (т. е. в отношении изомеризации) практические успехи еще очень невелики (в особенности по отношению к углеводородам парафинового ряда), но, повидимому, на них все же можно будет в дальнейшем рассчитывать, в случае использования в жидкофазном крекинге катализаторов и более высоких давлений по сравнению с применяемыми на современных крекинг-установках.

Если смолы, вызывающие нагарообразование при сгорании и понижающие антидетонационные свойства бензина, могут быть устранены методами химической очистки, то устойчивость (стабильность) при последующем хранении может быть создана лишь устранением причин, вызывающих образование потенциальных-смол, т. е. изменением структуры углеводородов путем их изомеризации теми или иными методами.

Поэтому повышение роли и удельного веса изомеризации во всех технологических процессах по переработке нефти: жидкофазном крекинге, деструктивной гидрогенизации, стабилизационном гидрировании, реформинг-крекинге бензинов прямой гонки, крекинге бутана следует признать важнейшей задачей прогрессивного развития этих процессов.

Достижение реальных успехов на путях изомеризации позволило бы получать бензины стабильные, характеризующиеся высокими антидетонационными свойствами. К сожалению, в этом направлении, повторяем, пока еще делаются лишь первые шаги. Правда, проведенная W. Goldtrap [151] и J. Albright [152] оценка (в октановых числах) детонационных свойств реформинг-бензинов, получаемых на заводских установках при различных оперативных давлениях, показала, что при повышении оперативных давлений октановые числа бензинов повышаются.

Но работа в указанных условиях со сложными смесями углеводородов различного молекулярного веса и различных температур кипения не позволяет сказать, какую роль в повышении октанового числа с ростом оперативных давлений играют реакции собственно изомеризации. Известное значение, вероятно, имеют и реакции крекинга на низкомолекулярные олефины и полимеризации последних по изо-направлению (по примерной схеме: этилен $\rightarrow$ изобутилен $\rightarrow$ диизобутилен), а также передвижение распада молекул от периферии к центру с ростом давлений, согласно правилу Габера, что для реформинг-бензина должно повести к облегчению фракционного состава бензина. И, наконец, весьма вероятно, что с ростом давлений растет также и содержание в бензине ароматических углеводородов, что в свою очередь обуславливает некоторое повышение октанового числа.

Уточнение условий, способствующих росту собственно изомеризации, представляется удобным провести лишь на индивидуальных углеводородах различных классов. Наиболее точной, разумеется, была бы констатация степени изомеризации по изменению октановых чисел, подвергающихся тому или иному воздействию индивидуальных углеводородов. Однако для этого следовало бы располагать значительными количествами синтезируемых в лаборатории углеводородов нормального строения, что является тяжелой и мало благодарной для исследования задачей.

В цитированных выше первых наблюдениях наличия, повидимому, изомеризации *n*-октана, при нагревании его, даже без катализаторов, сделанных Friedman и G. Hugel, констатация изомеризации была основана лишь на расширении границ кипения исходного продукта (что частично могло иметь место и вследствие крекинга).

В 1933 г. С. Nenitzescu и A. Dragan [153], учитывая благоприятные результаты исследований по изомеризации нафтенных углеводородов в присутствии $AlCl_3$, которые были получены Grignard и R. Strafford [140, 154], исследовали действие $AlCl_3$ на *n*-гексан и *n*-гептан. При этом они нашли, что здесь, наряду с реакциями крекинга, имеют место и реакции изомеризации как исходных углеводородов, так и получающихся при крекинге нижекипящих углеводородов. Реакция изомеризации протекала как с влажным, так и с сухим $AlCl_3$. Из гексана авторы получили в значительном количестве нижекипящие изомеры, повидимому, 2- или 3-метилпентаны, и из гептана — изогептаны и нижекипящие углеводороды изо-строения. Авторы нашли, что реакция сильно ускоряется добавками галоидалкилов или хлористого ацетила. Nenitzescu и Dragan брали для опыта большие количества углеводородов (2 л), но, вследствие отсутствия метода для констатации разветвления углеводородных цепей, не производили количественных определений изо-соединений и все выводы относительно изомеризации делали на основании данных, полученных при недостаточно тщательной фракционировке продуктов реакции и определении удельных весов и коэффициентов рефракции отдельных фракций.

Несколько позднее (А. Д. Петровым, А. П. Мещеряковым и Д. Н. Андреевым [155]) была исследована каталитическая изомеризация *n*-гептана, *n*-октана и α -гексена, но уже, в отличие от Nenitzescu и Dragan, — под давлением и при более высоких температурах. Опыты велись как в присутствии специфических агентов изомеризации: $ZnCl_2$, $AlCl_3$, так и обычного катализатора деструктивной гидрогенизации (MoS_3). Вместе с тем для оценки вероятной степени изомеризации, достигнутой в тех или иных условиях, был принят метод A. Schaarschmidt [156] (хлорирования $SbCl_5$), который, при всей его неточности (обусловленной индуцированным хлорированием нормальных углеводородов), все же представлялся нам небезынтересным для приближенной, сравнительной оценки достигаемой в тех или иных условиях степени изомеризации. Результаты исследования показали: 1) рост изомеризации с ростом температур и введением галоидсодержащих катализаторов ($ZnCl_2$ и $AlCl_3$), 2) большую стойкость *n*-гептана, который даже при двухчасовом нагревании под давлением до 400—500° (но в отсут-

ствии катализаторов) остался неизменным, 3) наконец, передвижение двойной связи из α в β -положение (для гексена). В присутствии $ZnCl_2$ и при 300—400° п-гептан изомеризовался на 25% (конечно, если верить показаниям метода Schaarschmidt). Примерно, столь же активным катализатором изомеризации в отношении п-октана и п-гептана является MoS_3 , причем степень изомеризации, как оказалось, возрастала и с увеличением длительности нагрева.

Одновременно с этой нашей работой были опубликованы работы Б. Л. Молдавского и С. Е. Лившиц [157], в которых эти авторы видоизменили и уточнили метод анализа по А. Schaarschmidt, а также исследовали изомеризацию п-гексана и п-октана под атмосферным давлением и в присутствии $AlCl_3$, пользуясь для оценки степени изомеризации в своих опытах указанным видоизмененным методом Schaarschmidt.

Видоизменение метода базировалось на следующих положениях, найденных в опытах с индивидуальными углеводородами различной структуры:

1. Растворы $SbCl_5$ в хлороформе, предварительно высушенные над P_2O_5 , хлорируют изо-соединение с достаточной скоростью (при комнатной температуре) уже при концентрациях 0.2—0.3 N.

2. В противоположность данным Schaarschmidt, полученным при хлорировании смесей нормальных углеводородов с их изомерами с помощью $SbCl_5$, в отсутствии растворителя, при хлорировании сильно разбавленными растворами $SbCl_5$ в хлороформе не наблюдалось индуцированного хлорирования нормальных углеводородов.

Пользуясь этой видоизмененной методикой анализа, упомянутые авторы, в результате своей работы по изомеризации п-гексана и п-октана, пришли к следующим выводам:

1. Изомеризация с помощью $AlCl_3$ сильно активируется хлористым водородом или веществами, способными отщеплять последний, как, например, галоидалкилами, соединениями HCl с безводными сульфатами тяжелых металлов и др., так что реакция протекает с значительной скоростью уже при комнатной температуре.

2. В отсутствии HCl или других активаторов $AlCl_3$ изомеризация с заметной скоростью протекает лишь при повышенной температуре, причем вначале наблюдается индукционный период.

3. Увеличение поверхности $AlCl_3$ и размешивание сильно ускоряют реакцию изомеризации.

Результаты отдельных опытов, осуществлявшихся при непрерывном размешивании (в болтушке), мы приводим в табл. 32, 33 и 34.

Таблица 32

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ п-ОКТАНА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
И НЕПРЕРЫВНОМ ВЗБАТЫВАНИИ

№ опыта	Катализатор	Продолжит. в час.	Количество изо-соед. в вес. %
12	5% $AlCl_3$	24	нет
13	—	22	24.0 *
18	10% $AlCl_3$ + + 10% HCl	22	17.5

* В присутствии HCl .

То обстоятельство, что в работе Петрова, Мещерякова и Андреева при нагревании п-октана с 5% $AlCl_3$ при 405—410° в течение 3 час. и при 70 ат давления водорода наблюдалось образование около 23% углеводородов изо-строения (да и то, добавим, при определениях по Schaarschmidt, дающих преувеличение показания), в то время как у Молдавского, Кобыльской и

Лившица изомеризация проходила при комнатной температуре за 22 часа на 24% в условиях атмосферного давления эти авторы объясняют исключительно влиянием насыщения HCl .

Следует отметить, что титрованию SbCl_5 углеводороды после опыта подвергались без предварительной перегонки над металлическим Na и даже без обработки H_2SO_4 , так как на основании предварительных опытов считалось, что могущие здесь также образоваться непредельные углеводороды связывались AlCl_3 .

Влияние времени контакта (в опытах, проводившихся также при комнатной температуре) иллюстрирует табл. 33.

Таблица 33
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ n -ОКТАНА,
НАСЫЩЕННОГО HCl , В ПРИСУТСТВИИ
10% AlCl_3

№ опыта	Время взятия пробы в часах	Содержание изо-соединений в %
21	1.5	5
	4	15
	6	19
	8	24
	24	38
22	96	61
	—	23*
	8	36.5
	24	41
	96	43

* Свежий октан прилит к оп. 21

новонафтенного характера — была исследована Каржевым, Сиовой и Северьяновой [158].

Таким образом, с увеличением времени контакта изомеризация возрастает, а добавление свежего октана весьма значительно снижает активность катализатора. Приведенные выше опыты дают суммарные результаты. Для учета одновременно протекающих крекинга и распределения изо-соединений по фракциям была произведена разгонка 15 см³ изомеризованного октана после опыта, проведенного в условиях опыта № 21 (т. е. при комнатной температуре и длительности в 4 суток). Результаты этого опыта представлены в табл. 34.

Изомеризация в условиях высокотемпературного термического распада — циклогексана и некоторых насыщенных бензинов мета-

Таблица 34

Температура кипения в °C	Количество фракций в объемных %	Количество образовавшихся изо-соединений во фракции (в %)	Общее количество изо-соединений (в %)
До 100	16.2	82	45
100—120	17.2	54	
120—130	55.0	34	
130	10.7	не определено	

Опыты велись при 500—550° и более низких температурах под атмосферным давлением и в автоклавах. В качестве катализаторов служили: хромово-медный катализатор, приготовленный по Adkins [159 и 160], ортофосфорная кислота на глиноземе и другие катализаторы.

Результаты деструктивной изомеризации (при 500° и под атмосферным давлением) циклогексана отображены в табл. 35.

Опыт № 1, в отличие от остальных, был проведен при 500°. Рециркуляций в опытах № 1 и 3 была одна, в опытах № 2, 4 и 5 — две. Процент изо-соединений определялся по методу Шааршмидта — Молдавского.

По данным анализа можно полагать, что деструктивная изомеризация циклогексана в указанных условиях шла по известным схемам Н. Д. Зелинского, D. Jones и др.

Таблица 35

Катализаторы	Анализ полученного продукта в %				% изо-соединений по отношению к изфтен.+ парафин.
	Непредельные	Ароматические	Нафтеновые	Парафиновые	
Al_2O_3	4.2	29.5	66.3	—	—
$Al_2O_3 + ZnCl_2$	5.3	28.5	56.2	—	5.4
Хромово-медный	2.7	57.3	28.8	1.2	8.01
Хромово-медный	2.3	77.7	16.94	3.07	13.0
Ортофосф. к-та + Al_2O_3	4.3	5.3	87.7	3.7	6.0

Интересно отметить выводы, полученные из анализа опытов над бензинами. При деструктивной изомеризации под давлением в присутствии катализаторов в дестиллате заметно увеличивается содержание углеводородов парафинового ряда по сравнению с исходным бензином. На ряду с изомеризацией нафтенных в парафиновые углеводороды значительное место занимает также и реакция их дегидрирования в ароматические углеводороды. Al_2O_3 в смеси с ортофосфорной кислотой дает значительно более низкий выход ароматики по сравнению с хромово-медными катализаторами (переводит только 49 % расплавившихся нафтенных в ароматику) и одновременно повышает содержание жирных углеводородов в дестиллате на 33 % по сравнению с содержанием их в исходном бензине.

При работе с хромово-медными катализаторами наиболее эффективны температуры порядка 500—550°.

Применение этих катализаторов в качестве присадок к MoS_3 при деструктивной гидрогенизации в жидкой фазе в отношении ароматизации и изомеризации получающихся продуктов не дает значительного эффекта, так как температуры, при которых ведется процесс, низки.

При изомеризации под давлением водорода коксообразование в присутствии изученных катализаторов практически отсутствует, в то время как без водорода (при крекинге под давлением паров продукта) коксообразование весьма заметно и увеличивается с увеличением количества хрома в смешанном катализаторе.

Последний вывод особенно интересен, и, очевидно, он не сулит особенно благоприятных перспектив для повышения антидетонационных свойств бензина, получаемого даже методом деструктивной гидрогенизации в паровой фазе (при высоких температурах). Под давлением водорода процессы изомеризации не смогут пройти достаточно далеко, так как они будут перекрываться процессами гидрирования (не успевших изомеризоваться олефиновых углеводородов) в соответственные углеводороды парафинового ряда. Без водорода катализаторы изомеризации (к ним следует отнести и основной катализатор MoS_3 , как это было показано нами в цитированной выше работе) неизбежно будут закоксовываться. И очевидно, что перспективы повышения антидетонационных свойств будут тем менее благоприятны, чем большее количество олефинов нормального строения (обусловливаемое природой исходного сырья) будет возникать в процессе деструктивной гидрогенизации. А priori можно ожидать, что сырье нафтенного характера будет более благодарным материалом для деструктивной гидрогенизации, чем сырье метанового характера, особенно при нормальном его строении. Равным образом, это сырье является более благодарным материалом и для изомеризации в процессе крекинга с хлористым алюминием.

Крекинг с хлористым алюминием, проводимый в обычных условиях (по McAfee) и с 3 % этого катализатора, дает бензин невысоких антидетонационных свойств. Хорошие в этом последнем отношении результаты были получены лишь при осуществлении так называемого специального

крекинга. Специальный крекинг с хлористым алюминием проводят с 10% $AlCl_3$ на сырье и при длительной контактации катализатора с сырьем — порядка 3 часов (при 100°) до отгонки крекинг-бензина. От крекинг-бензина отбирают лишь фракцию с концом кипения 120°, выход которой составляет 12% от сырья. Октановое число этой фракции 75, а с добавкой 2 см³ т. э. с. на литр бензина 95—100. В условиях этого специального крекинга парафиновые углеводороды изо-строения, очевидно, образуются за счет обуславливаемых большим количеством катализатора и длительной экспозицией реакций деструктивного алкилирования (о последних ниже). Минусом этого вида крекинга, препятствующим широкому его использованию, являются высокие расходы катализатора (почти 1 кг катализатора на 1 кг бензина) и высокая цена последнего.

Как уже отмечалось, бензин парофазного крекинга состоит почти исключительно из ароматических и олефиновых углеводородов; последние в значительной мере имеют нормальное строение.

Вследствие этого при гидростабилизации нестабильного парофазного крекинг-бензина сильно должно падать свойственное этому бензину высокое октановое число.

Этого нежелательного явления можно было бы избежать, если бы предварительно удалось так или иначе провести изомеризацию нормальных олефинов в разветвленные.

Поэтому преследование задач изомеризации олефинов представляет интерес и вне условий деструктивной гидрогенизации или полимеризации низкомолекулярных олефинов.

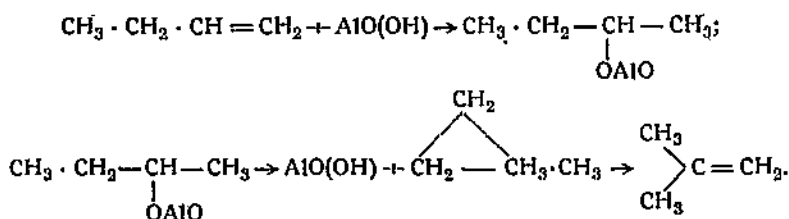
То или иное положительное решение этих задач, возможно, удастся совместить с гидростабилизацией крекинг-бензинов и тем самым повысить значимость этого процесса. Однако практический интерес представляет и раздельное последовательное осуществление этих процессов. Мы уже отмечали значительную легкость передвижения двойной связи из α в β -положение для случая нагревания гексена-1 под давлением в присутствии изомеризирующих катализаторов. К сожалению, полимеризация здесь наступала раньше изомеризации и приводила к значительным отходам полимеров, образованию которых, очевидно, способствовал и такой фактор, как высокое давление. Впрочем, это с уверенностью можно сказать лишь о случае длительного нагревания под давлением, при кратковременном же нагревании и активных катализаторах изомеризации, возможно, что реакции полимеризации удастся и подавить.

Весьма интересные и обнадеживающие в этом последнем отношении данные дает работа Н. Pines и R. Schaad [160] по изомеризации бутена-1 в бутен-2.

Ими было показано, что при пропускании бутена-1 со скоростью 1 мол. в час через пирексовую трубку, заполненную гидратом глинозема и ортофосфорной кислотой и нагреваемую до 427°, образуется смесь изомеров, содержащая 20—30% бутена-1 и 70—80% бутена-2; далее, что при проведении полимеризации под давлением 2.45—7.8 ат и в пределах 100—249° выход бутена-2 колеблется в пределах 36—100%, возрастая с повышением температуры (скорость пропускания бутена составляла 1 л в час, время контакта 200—250 сек.). Таким образом, при 249° бутен-1 может быть количественно превращен в бутен-2 и без образования полимеров. Отмечено, однако, что при длительном эксперименте и нагреве до 250—325° катализатор частично теряет свою активность. Так как изомеризация в бутен-2 снижается при этом до 70—80%, то возможно, что это уменьшение изомеризационной активности объясняется частичной дегидратацией ортофосфорной кислоты и образованием пиро- и метафосфорных кислот.

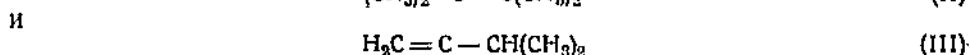
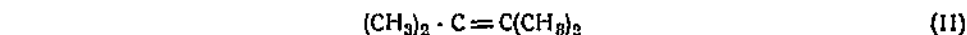
Другие каталитические агенты (хлорная кислота, водный раствор хлористого цинка, бензолсульфоновая кислота), действие которых, впрочем, испытывалось при значительно более низких температурах (ниже 100°),

оказались менее активными и осуществляли лишь частичную изомеризацию бутена-1 в бутен-2. Повидимому, химикам Universal Oil Prod. Co. удалось осуществить и реакцию изомеризации бутена-1 в изобутилен. Не приводя по этому важному вопросу никаких экспериментальных данных, они указывают на возможный механизм изомеризации α -бутилена в изобутилен под действием гидрата глинозема ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) по схеме:



Правда, как известно, под действием одного гидрата глинозема эта реакция не идет, но возможно, что ее удалось осуществить под действием тех или иных изомеризующих добавок к глинозему¹ или использованием малых объемных скоростей пропускания бутилена. По изомеризации углеводородов олефинового ряда интересная работа была выполнена такоже К. Laughlin, С. Nasch и Fr. Whitmore [161].

Они показали, что при пропускании третич. бутилэтилена несимметричного метилизопропилэтилена и тетраметилэтилена через катализатор (P_2O_5 на силикагеле) образуются смеси трех олефинов, состоящие из 61 ч. углеводорода II, 31 ч. углеводорода III и 3 ч. углеводорода I.



Здесь весьма интересна большая стойкость тетраметилэтилена в ряду изомерных ему гексенов, чем обуславливается превращение менее централизованных молекул в более централизованные и обладающие более высокими антидетонационными свойствами.

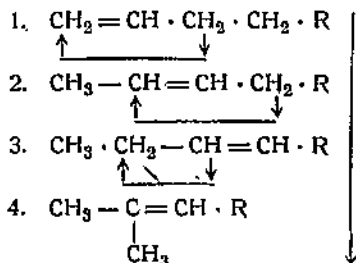
М. А. Чельцова и автор этих строк [162] показали, что смесь октана-1 и октана-2 (полученная дегидратацией октанола-2) обладала октановым числом 60 и не содержала углеводородов изо-строения (по контрольному опыту гидрирования и последующего хлорирования $SbCl_5$ в условиях Шааршмидта — Молдавского). После же того как эта смесь была нагрета в автоклаве в течение $1\frac{1}{2}$ часа до 350° в присутствии равного веса $ZnCl_2$ на пемзе, она имела октановое число уже 75, причем количество крекинг-продуктов (фракции с температурой кипения до 100°) в изомеризате не превышало 10%. Контрольный опыт гидрирования над Ni при 160° и последующего хлорирования $SbCl_5$ в условиях Шааршмидта — Молдавского (после обработки серной кислотой, показавшей отсутствие в изомеризате и следов ароматических углеводородов) показал содержание изо-соединений в 40%. Отход полимера (с т. кип. $> 124^\circ$) не превышал 25%. Аналогичные результаты были получены такоже и с гексеном-1, причем октановое число поднялось с 68.5 до 78.

Следующая работа А. Д. Петрова и В. И. Щукина [163] была посвящена выяснению структуры разветвленных гексенов, образующихся при изомеризации α -гексена. Опыты изомеризации α -гексена ставились над фосфорной кислотой (40 ч. H_3PO_4 на пемзе в отношении 1 : 1 на 32 ч. углеводорода), и длительность нагревания достигала 4—5 часов. Предполага-

¹ Обратимая изомеризация бутена-1 в изобутилен с выходом в 45% недавно осуществлена над фосфорной кислотой Д. М. Рудковским, Е. К. Серебряковой и А. В. Фрост (Доклады АН, XIV, № 8, 1936).

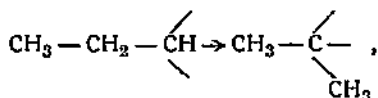
лось, что в этих жестких условиях создадутся оптимальные предпосылки для образования, повидимому, наиболее устойчивого из разветвленных гексенов — тетраметилэтилена [164]. Однако этого углеводорода в изомеризате обнаружить не удалось, а найден был другой изомер гексена — диметилэтилэтилен. Последний в ряду гексенов является аналогом наиболее устойчивого из амиленов — триметилэтилена.

Образование при изомеризации α -гексена диметилэтилэтилена (возникновению которого, очевидно, предшествует образование нормальных β - и γ -гексенов) позволяет последовательное протекание изомеризации углеводородов олефинового ряда, по крайней мере частично, представить следующей схемой:



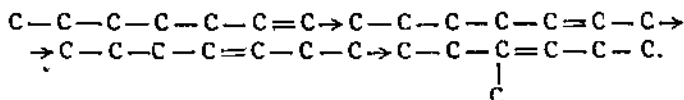
На всех этапах этой схемы мы имеем последовательную миграцию атомов водорода от центральных атомов углерода к периферийным, приводящую к росту числа метильных групп, т. е. явление вполне аналогичное изомеризации дипропаргила в диметилдиацетилен. Сущность изомеризации как явления, заключающегося в передвижении к центру кратных связей и в миграции атомов водорода на периферию отмечалась уже и ранее А. Е. Фаворским [165] на материале старых данных по изомерным превращениям бутиленов и амиленов, и здесь мы лишь распространяем эту характеристику на новые экспериментальные данные изомерных превращений α -гексена.

Что же касается перехода от третьего этапа к четвертому, то он имеет



только некоторую аналогию с хорошо известными изомерными превращениями этилбензола в ксилол и этилциклогексана в диметилциклогексан [166]. Впервые возможность перехода от нормального олефинового углеводорода к разветвленному (объясняемая указанным изомерным превращением) была установлена лишь недавно на материале α -бутена Е. К. Серебряковой и А. В. Фрост [167] и одновременно на материале α -гексена и смеси октена-1 и октена-2 А. Д. Петровым и М. А. Чельцовой [168].

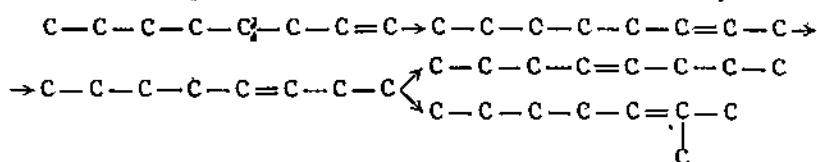
В дальнейшем в работе В. И. Шукина и А. Д. Петрова была исследована изомеризация n -гептена и n -октена. В продуктах окисления изомеризата гептена-1 были идентифицированы: метил-этилкетон, пропиновая и масляная кислоты, что дает возможность представить изомеризацию гептена-1 (аналогично изомеризации гексена-1), следующей схемой:



Продукт изомеризации был прогидрирован и подвергнут анализу по методу спектров Рамана,¹ было установлено наличие 3-метилгексана и отсутствие 2-метилгексана. В продуктах окисления изомеризата n -октена

¹ Анализ был любезно выполнен П. А. Бажулиным в лаборатории Г. С. Ландсберг в Физическом институте АН СССР.

были идентифицированы: ацетон, масляная и валериановая кислоты. Таким образом, изомеризацию п-октена можно представить следующей схемой:



Указанные результаты позволяют отметить сходство схем изомеризации углеводородов с четным числом атомов углерода, приводящих к образованию 2-метил-алкенов-2, в то время как гептен дает 3-метил-гексен-3.

Интересно отметить, что в недавно проведенном Eglöf, Morrel, Thomas, Bloch [J. Amer. Chem. Soc., 61, 3571 (1939)] исследовании изомеризации п-октена над алюмо-силикатным катализатором была получена более сложная смесь изооктенов (в продуктах их гидрирования были идентифицированы: 2-метилгептан, 3-метилгептан, 4-метилгептан и 2, 3, 4-триметилпентан). Здесь, повидимому, имели место как вторичные реакции изомеризации (перегруппировка 2-метилгептена в 3- и 4-метилгептены), так и образование разветвленных углеводородов за счет реакций полимеризации продуктов крекинга исходного углеводорода, приводящих к образованию дву- и трехзамещенных алкенов.

Таким образом, изомеризация олефинов, и притом состоящая не только в передвижении двойной связи, но и в частичном превращении нормально построенных олефинов в разветвленные, является вполне достижимой реальностью.

Этого рода изомеризация может быть осуществлена при минимальном крекинге, а сравнительно небольшой выход полимеров, вероятно, удастся еще снизить в условиях работы в непрерывно действующей установке. На закоксование катализатора можно смотреть оптимистически при частой его регенерации, аналогичной применяемой в процессе каталитического крекинга.

Изомеризацию олефинов, содержащихся в больших количествах, например, в парофазном крекинг-бензине, целесообразно осуществлять отдельной операцией до гидростабилизации этого бензина, так как совмещение двух этих процессов в один, по развитым выше соображениям, не сулит особенно благоприятных перспектив.

Значительно труднее, чем для случая олефинов, и в значительно меньшей степени, чем та, на которую можно было рассчитывать по результатам первых исследований, идет изомеризация (без крекинга или при минимальном крекинге) низкомолекулярных углеводородов парафинового ряда.

Calingaert [169] подверг сомнению приведенные выше результаты опытов Nenitzescu и Dragan и повторил их с большими количествами исходных углеводородов и в условиях более тщательной констатации содержания в продуктах реакции углеводородов изо-строения. Опыт изомеризации был проведен с 9750 г п-гептана (из *Pinus Jeffrey*), которые изомеризовались при кипячении с обратным холодильником отдельными порциями (по 500 г), к которым каждые 2 мин. добавлялась суспензия 10 г AlCl_3 в 10 г п-гептана. Эта техника была принята для избежания обволакивания катализатора смолообразными продуктами реакции. Получавшиеся в результате реакции более низкокипящие продукты (к которым относились и все изомеры гептана) непрерывно удалялись через колонну для фракционирования. Это обстоятельство позволяло предохранить от контакта с AlCl_3 уже образовавшиеся изомеры и свести к минимуму нежелательные вторичные реакции¹ (т. е. реакции распада, повидимому менее стойких, чем нормальные, углеводородов изо-строения).

¹ Однако это обстоятельство в то же время свело к минимуму и возможность протекания желательных вторичных реакций, к которым следует отнести реакции автодеструктивного алкилирования (см. ниже).

Остаток (т. кип. выше 98°) представлял собою вязкую смолу и состоял из нелетучих полимеров, среди которых углеводороды ряда октана-декана не были найдены. Отогнанные углеводороды кипели в пределах 45—98° и имели целиком насыщенный характер. Общий баланс опыта оказался следующим: 9750 г *n*-гептана, обработанные 6155 г AlCl_3 , дали: 1) фракцию с температурой кипения ниже 45° в количестве 2390 г, 2) фракцию с температурой кипения 45—98° в количестве 960 г, 3) регенерированного *n*-гептана 5450 г, 4) полимеров 950 г.

Детальной и тщательной фракционировкой и анализом констант отдельных фракций было установлено наличие и процентное содержание в продуктах реакции AlCl_3 следующих изомеров *n*-гептана (на 100 частей прореагировавшего гептана):

в %		в %	
Пентаны и нижекипящие	64,6	2,2,3-Триметилбутан	0,5
2-Метилпентан	3,4	3,3-Диметилпентан	0,4
3-Метилпентан	2,0	2-Метилгексан	1,2
<i>n</i> -Гексан	0,4	3-Метилгексан	1,6
2,4-Диметилпентан	1,5	Полимеры	24,4

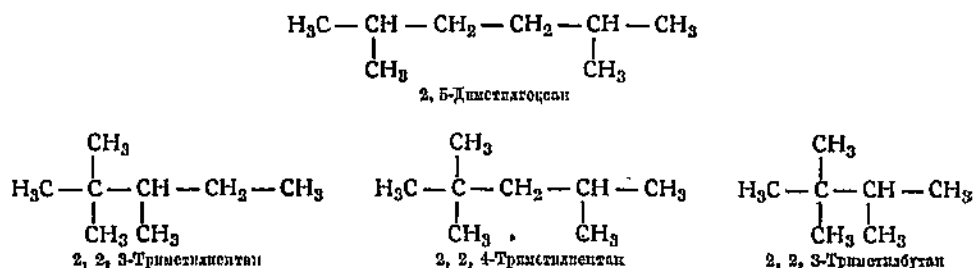
Несмотря на глубокое разложение, очевидным свидетельством чего служит большое количество низкокипящих продуктов и их полимеров, авторы не приписывают образование разветвленных гептанов реакциям полимеризации и конденсации, в виду отсутствия в продукции реакции октанов, нонанов, деканов. Однако, если образование трех разветвленных гексанов и, по крайней мере, трех разветвленных гептанов и является следствием реакций собственно изомеризации, то во всяком случае удельный вес этих реакций очень не велик и не превышает 5—6 %, как о том свидетельствуют приведенные выше данные.

Мы должны, однако, отметить, что Calingaert и Beatty учли выход разветвленных гексанов, но не учитывали выхода разветвленных пентанов, которые значительно улучшили бы баланс изомеризации гептана, правда, не как таковой, а как реакции, сопровождающей крекинг нормальных углеводородов. Позднее Glasebrook, Phillips и Lovell [170] провели интересное исследование по изомеризации *n*-пентана в присутствии AlCl_3 и AlBr_3 как в жидкой, так и паровой фазе, которое до известной степени позволяет понять причины противоречивых выводов и заключений в отношении изомеризации нормальных парафиновых углеводородов, к которым пришли, с одной стороны, Nenitzescu и Dragan, Б. Л. Молдавский и др., а с другой стороны, Calingaert и Beatty. Glasebrook, Phillips и Lovell показали, что сухой *n*-пентан как в жидкой, так и в паровой фазе почти не подвергается изменению в присутствии свежеевозогнанного AlCl_3 . При добавке же (в тех же условиях) воды, HCl , HBr или галоидалкилов образуются бутаны и изопентан; последний составляет главный продукт реакции. AlBr_3 является более активным катализатором и не требует для разложения пентана добавления указанных активирующих веществ. Степень разложения пентана определяется количеством катализатора и временем. Максимальный выход изопентана, которого удалось достигнуть при разложении *n*-пентана, составлял 55,9 %.

Доказав, как было отмечено выше, что данные Nenitzescu и Dragan не точны и что изомеризация нормальных парафиновых углеводородов и в присутствии больших количеств AlCl_3 идет в значительно меньшей степени, чем предполагали эти авторы, Calingaert подверг сомнению также и данные А. Д. Петрова, А. П. Мещерякова и Д. Н. Андреева по изомеризации *n*-гептана и октана, хотя он и не повторил опытов по изомеризации в наших условиях, под высоким давлением и при большей длительности контакта с катализатором. Так как мы сами считали свои данные по степени изомеризации неточными, потому что они основывались на дающем заведомо неточные данные методе анализа по Schaarschmidt, то мы решили их повторить и провести оценку результатов уже по методу Шааршмидта — Мол-

давского, а затем проконтролировать и эти результаты определением октановых чисел изомеризатов.

Исследование мы начали с проверки метода Шааршмидта — Молдавского на индивидуальных разветвленных углеводородах различного строения и их смесях с нормальными углеводородами. Были просинтезированы: 1) 2, 5-диметилгексан, 2) 2, 2, 3-триметилпентан, 3) 2, 2, 4-триметилпентан и 4) 2, 2, 3-триметилбутан:



Оказалось, что три последних углеводорода при титровании их SbCl_5 в растворе хлороформа ведут себя иначе, чем 2,5-диметилгексан (исследованный ранее Б. Л. Молдавским). В то время как 2,5-диметилгексан количественно хлорируется за 3 часа (и при более длительном его хлорировании начинают уже затрагиваться водороды, стоящие у первичных углеродных атомов), три последних углеводорода, у которых третичные углеродные атомы находятся как бы «под защитой» не реагирующих с SbCl_5 четвертичных углеродных атомов, за этот же срок хлорируются лишь на 30%. Для полного хлорирования водородов, стоящих у третичных углеродных атомов в этого типа углеводородах, нужно ждать свыше 10 часов, что делает результаты определений для смесей углеводородов, имеющих 1) только третичные углеродные атомы и 2) третичные углеродные атомы, на ряду с четвертичными, — очень неточными. Как известно, при хлорировании концентрированным SbCl_5 , по Schaarschmidt, углеводороды, содержащие четвертичный углеродный атом на ряду с третичным, ведут себя так же, как и углеводороды, не содержащие четвертичного углеродного атома. Следовательно, защитное действие четвертичного углеродного атома представляет собой специфическое явление, обнаруживаемое лишь при титровании разведенными растворами SbCl_5 .

Указанное обстоятельство, разумеется, делает метод Schaarschmidt неточным и в модификации Молдавского, причем уже в сторону получения преуменьшенных значений (при наличии в анализируемой смеси углеводородов, содержащих на ряду с третичными углеродными атомами четвертичные).

Тем не менее при исследовании изомеризации целесообразнее, конечно, пользоваться методом, который может дать преуменьшенные значения, чем методом, дающим преувеличенные значения.

Располагая значительными количествами *n*-гептана (благодаря разработанному нами методу синтеза этого последнего: гидрированием β - γ -гептинов — отходов производства α -гептинкарбоновой кислоты [171]), мы повторили прежние свои опыты по изомеризации *n*-гептана в присутствии ZnCl_2 . Но титрование SbCl_5 мы теперь вели по методу Шааршмидта — Молдавского, что дало нам процент изо-соединений 5 (вместо ранее найденных по Шааршмидту 25). Октановое число при этом поднялось с 0 до 1.

Установив таким образом, что изомеризация *n*-гептана без крекинга этого последнего почти не идет и что догадка Calingaert о преувеличенном нами выходе разветвленных углеводородов в проведенной ранее работе правильна, мы сделали попытку сравнить изомеризацию *n*-гептана при крекинге под давлением в отсутствии катализаторов и в присутствии значительных количеств AlCl_3 .

Целью изомеризации крекинга (распространенной нами не только на гептан, но и на октан и на гексадекан) было отыскание оптимальных условий для более значительного выхода разветвленных углеводородов, уже не вследствие только изомеризации, как таковой, а вследствие развития на базе осколков крекинга и реакций деструктивного алкилирования,¹ протекающих одновременно с реакциями крекинга.

Оказалось [172], что при значительном крекинге, под высоким давлением можно достигнуть заметной изомеризации и в отсутствии катализаторов. Вместе с тем выяснилось, что в присутствии больших количеств катализаторов (AlCl_3 , ZnCl_2 , H_3PO_4) удается достигнуть более высокого выхода разветвленных углеводородов, чем при крекинге без катализаторов.

Недавно Б. Л. Молдавский, М. В. Кобыльская и С. Е. Лившиц [173] опубликовали исследование по термической изомеризации (в отсутствии катализаторов) нормальных гексана и октана. Результаты их опытов по изомеризации п-октана приводятся в табл. 36.

Таблица 36

Аппаратура	Взято октана в мл	Температура в °C	Длит. в мин.	Максим. давлен. в ат	% изосодин. во фракц. до 130°	Выход газобраз. продуктов в мл
Стальная пробирка с серебряной футеровкой	40	325	120	74	нет	80
Стальная пробирка с серебряной футеровкой	20	450	120	69	9	800
Стальная пробирка с серебряной футеровкой	40	450	222	201	14	2800
Стальная пробирка с серебряной футеровкой	30	450	120	99	10	1 158
Стальная пробирка без футеровки	34	450	120	123	15	1 840
Изохермическая бомба	50	475	129	70	41	12 000
Медный змеевик	43	591	2.6	1	нет	4 500

Из выводов этих авторов интересно отметить их заключение о том, что и изомеризация тем выше, чем глубже крекинг, а также, что в предельных углеводородах, получающихся при крекинге под атмосферным давлением, разветвленные углеводороды отсутствуют.

Данные Б. Л. Молдавского были подтверждены в работе R. Marschner [174]. Этот автор получил фракционировкой бензина Mid-Continent и последующим вымораживанием октановой фракции — 6.5 л п-октана 95—98 % чистоты. Октан подвергался термическому разложению под атмосферным давлением и при температуре 571° в трубках из пирекса и стали при различных длительностях контакта. Качественно характер разложения во всех случаях оказался одним и тем же. В сложной гамме газообразных и жидких продуктов разложения были идентифицированы и количественно определены водород, метан, газообразные и жидкие углеводороды парафинового и олефинового рядов. Детальный анализ углеводородов состава C_5 — C_7 показал, что среди предельных углеводородов здесь присутствуют лишь нормальные пентан и гексан (наличие п-гептана сомнительно). Характер олефиновых углеводородов виден из табл. 37.

Таким образом, в указанных условиях, т. е. при крекинге под атмосферным давлением и в отсутствии изомеризирующих агентов, изомеризация,

¹ О последних см. ниже разделы алкилирования и деструктивного алкилирования.

Таблица 37

Фракция C ₅		Фракция C ₆		Фракция C ₇	
углеводород	объемн. % от фракции	углеводород	объемн. % от фракции	углеводород	объемн. % от фракции
1-Пентен . . .	66	1-Гексен . . .	80	1-Гептен . . .	63
2-Пентен . . .	7	2- и 3-Гексены	8	2- и 3-Гептены	12
Циклопентен .	3	Циклогексен .	7	Метилцикло- гексены . . .	20
n-Пентан . . .	24	n-Гексан . . .	4	n-Гептан (?) . .	5

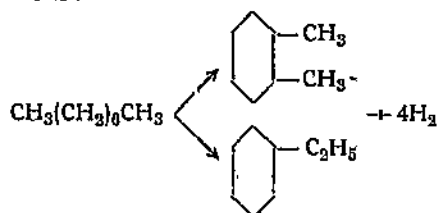
как и следовало ожидать, оказалась ничтожно малой и выразилась лишь в том, что небольшой процент α -олефинов перешел в β - и γ -олефины.

Если практические успехи в задаче повышения антидетонационных свойств насыщенного бензина прямой гонки путем форсирования изомеризационных процессов с помощью катализаторов в значительной степени дело будущего, то повышение антидетонационных свойств этого бензина за счет увеличения содержания в нем непредельных и ароматических углеводородов более достижимо.

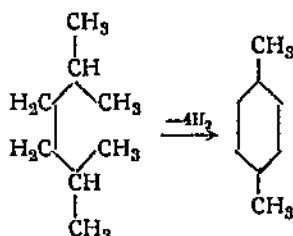
Увеличить в бензине содержание непредельных и ароматических углеводородов можно форсированием крекинга и переходом к пиролизу, а также использованием так называемого окислительного крекинга и проведением деструктивной гидрогенизации при высоких температурах в паровой фазе. Наконец, в последнее время разработан метод синтеза бензина, состоящего только из гомологов бензола и получаемого алкилированием бензола этиленом и его высшими гомологами.

Кроме того, как это было показано в работах Б. Л. Молдавского [175] и Б. А. Казанского [176], ароматические углеводороды могут быть также получены каталитической циклизацией углеводородов жирного ряда под атмосферным давлением. Этим термином был назван процесс, состоящий в превращении углеводородов жирного ряда при пропускании их над катализаторами (например, над аморфной окисью хрома, при температурах выше 400°), в соответственные ароматические углеводороды с тем же количеством углеродных атомов, как и в исходном углеводороде.

Из n-октана был получен с хорошим выходом оксилол и незначительные количества этилбензола:



Диизобутил (2, 5-диметилгексан) дал при пропускании над Cr₂O₃ параксилол:

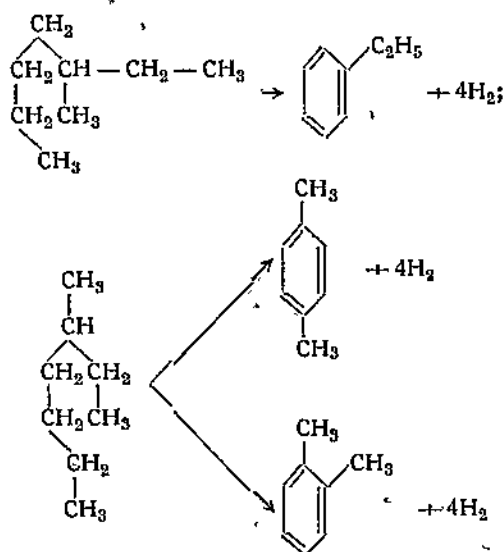


Из n-гептана был получен толуол, а из гексана — бензол.

Еще легче реакция протекала с олефинами. Так, например, из октена с хорошим выходом был получен о-ксилол (43% на смесь октена-1 и 2). Выхода ароматических углеводородов, получавшихся при 460—470°, вариировали от 17% (для n-гексана) до 82% (для диизоамила). Весьма важно отметить, что в жидких продуктах, получавшихся при указанных опытах, не наблюдалось фракций, кипящих ниже исходного соединения; в газах же, кроме водорода, содержались лишь некоторые количества предельных углеводородов.

Исследование возможностей синтеза ароматических углеводородов методом каталитической циклизации парафиновых углеводородов было недавно продолжено Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ [177] на материале индивидуальных углеводородов различной структуры с 6, 7, 8 и 9 атомами углерода. Было просинтезировано 5 углеводородов: n-гексан, 2-метилгексан, 3-метилгептан, 4-метилгептан и 4-метилоктан.

Хороший выход p-ксилола из диизобутила (отмеченный в предыдущей работе) мог быть объяснен тем, что диизобутил, обладающий четырьмя метильными группами, сравнительно легко может принять на катализаторе ту конфигурацию, которая ведет к образованию шестичленного цикла. Для нормального гексана, наоборот, такая возможность гораздо меньше и действительно, как показал опыт, он только с очень малым выходом превращается в бензол. То же самое справедливо и по отношению к 2-метилгексану и 4-метилгептану. 3-Метилгептан и 4-метилоктан имеют структуру более благоприятную для образования шестичленного цикла и, как показал опыт, эти углеводороды дают более высокий выход ароматических углеводородов (3,6% за один пропуск). Все эти опыты велись в одинаковых условиях над одним катализатором (платинированным углем) и при температуре 305—310°. Кроме того, над никелем на окиси алюминия была проведена при 350° каталитическая циклизация диизоамила, в результате которой за однократный пропуск было получено 25% ароматических углеводородов. Интересно отметить следующее. Например, для 3-метилгептана можно предвидеть образование трех ароматических углеводородов:



Опыт показал, что и на самом деле в продуктах изомеризации находятся все три изомера: этилбензол, о- и p-ксилолы. Этому же вопросу посвящены дальнейшие работы Б. Л. Молдавского с сотрудниками [178], а также работа Н. Коч [179]. Б. Л. Молдавским были исследованы различные катализаторы — ZnO, TiO₂, MoO₃, MoS₂ — и показано, что на ряду с ароматическими углеводородами всегда образуются большие или меньшие коли-

глубокий крекинг до недавнего времени имел весьма неблагоприятную экономику и осуществлялся лишь для снабжения химической промышленности ароматическими углеводородами, а не для получения моторного топлива.

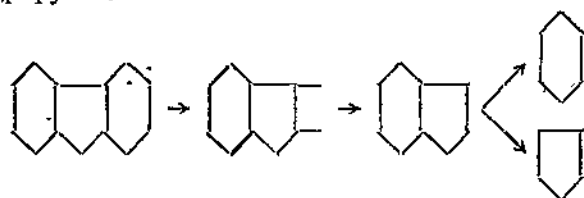
Недавно Центральным институтом авиационных топлив и масел была разработана технологическая схема, рационализирующая пиролиз комбинированием его с гидростабилизацией и деструктивной гидрогенизацией. Возможно, что эта схема улучшит экономику пиролиза и, при учете современных требований на бензин с высоким содержанием ароматических углеводородов, даст возможность использовать пиролиз и для получения качественного моторного топлива.

Схема заключается в гидрировании легкого масла (пиробензина) и деструктивной гидрогенизации остатков зеленого масла. Гидрирование пиробензина чрезвычайно снижает его потери, которые при получении товарного продукта обычной очисткой достигают 44 %. Кроме того, гидрирование пиробензина сохраняет пусковую головку, что дает возможность избежать добавления к такому гидрированному пиробензину (в отличие от обычного пиробензина) бензина прямой гонки, снижающего октановое число с 87—89 до 78—80.

Далее, гидрогенизация делает пиробензин стабильным и, превращая непредельные углеводороды, содержание которых во фракции до 200° обычно составляет около 30 %, в соответственные предельные углеводороды, принимающие т. э. с. в большом количестве, что дает возможность значительно выше (до 100) поднять октановое число бензина. Стабилизационное гидрирование пиробензина производится при 350° и 60 ат давления и требует расхода водорода порядка 0.5—0.7 %.

Деструктивная гидрогенизация зеленого масла проходит под давлением не ниже 200 ат и при 490—540°. Она дает выход бензина с концом выкипания в 175° в 70—75 % при затрате 6 % водорода.

Получающийся здесь бензин характеризуется весьма высоким содержанием ароматических углеводородов (достигающим 55 %). Высокий расход водорода, очевидно, обуславливается тем, что бензин здесь в основном получается за счет деструкции высших углеводородов ароматического ряда. Эти последние гидрируются по схеме



т. е. с большими выходами отходящих газов гидрирования и с высокими затратами водорода, переходящего в значительной степени за счет отрыва боковых цепей в метан. Получающийся здесь, наряду с другими углеводородами, бензол легко может быть выделен и направлен на синтез этилбензола с октановым числом 120.

Помимо гидростабилизации и деструктивной гидрогенизации, схема предусматривает и полимеризацию на бензин газообразных олефинов, составляющих половину газов пиролиза.

В итоге по данной схеме получается 18 % бензина (на сырье) за счет гидростабилизации, 22 % — за счет деструктивного гидрирования и 6 % за счет полимеризации газов (предварительно подвергающихся пиролизу), а всего 46 % бензина с средним октановым числом 82—84 без т. э. с. Кроме того, получается 15 % этилена и 39 % газа, состоящего, главным образом, из метана и водорода [181].

Положительная сторона этой схемы — возможность получать бензины с весьма высоким октановым числом, отрицательная — «передежка» кре-

кинга при пиролизе, сопровождающаяся потерей сырья, в результате чего получается в тяжелых остатках высокомолекулярная ароматика, от которой нужно затем освободиться путем переработки ее в низкомолекулярную ароматику деструктивной гидрогенизацией (вторичные потери).

Более правильной поэтому, казалось, была бы ориентация на комбинирование гидрогенизации с парофазным крекингом. (Крекинг-остатки — более благодарное сырье для деструктивной гидрогенизации, чем зеленое масло.)

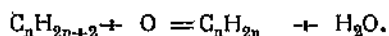
Естественным конкурентом пиролиза как метода получения ароматических углеводородов является в настоящее время каталитическая ароматизация или циклизация алифатических углеводородов, на которой мы уже останавливались выше. Практические успехи этого метода, повидимому, не заставят себя долго ждать. За это говорит и высокое содержание п-гептана во всех видах природных нефтей (в 3—4 раза превышающее содержание метилциклогексана) и высокие выходы ароматических углеводородов (и в частности толуола из гептенов и п-гептана), о которых сообщается в патентах Universal Oil Products Co. [182] и в статье J. Morrel [183].

Так называемый окислительный крекинг представляет собою разновидность парофазного крекинга.

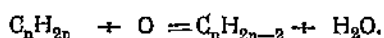
Окисление углеводородов большими количествами кислорода воздуха и при относительно невысоких температурах (150—400°) приводит к образованию, главным образом, различных кислородсодержащих соединений. Если же окисление производится выше 400° и при относительно невысоких пропорциях воздуха, то выход кислородсодержащих соединений становится ничтожно малым, так как действие кислорода, приводящее к образованию воды, направляется при этом на дегидрогенизацию алифатических и алициклических углеводородов.

Схематически реакции, идущие при этом процессе, изображаются следующими равенствами:

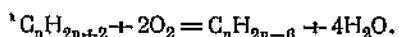
1. Превращение парафиновых углеводородов в олефины:



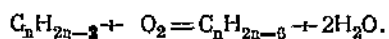
2. Превращение олефинов в диолефины:



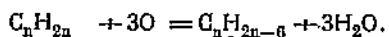
3. Превращение парафиновых углеводородов в ароматические:



4. Превращение диолефинов в ароматические углеводороды:



5. Превращение олефинов в ароматические углеводороды:



Окислительный крекинг, исследующийся в США рядом авторов, разрабатывается также и у нас К. К. Дубровой и А. Б. Шейман.

Разработанная этими последними авторами система парофазного крекинг-процесса дает возможность осуществлять термическое разложение с весьма невысокими расходами топлива.

Окислительный крекинг начинается уже при температуре 450°, но оптимум его лежит выше — при 540—590°; однако и эти температуры все же значительно ниже используемых в обычных парофазных крекингах, не говоря уже о пиролизе.

Воздух берется в количестве 1.5—2% от теоретически необходимого для сгорания углеводородов (200 л на 1 кг нефти).

При окислительном крекинге получается большой выход бензина. По данным лаборатории К. К. Дубровая [184], при крекинге с рециркулирующей керосинового дистиллата можно получить следующие количества бензина (в %):

При I крекировании	46—50%
» II »	12—14
Итого .	58—64%

Весь баланс при опыте выражается следующим образом: бензина 58—64%, газа + потери 24.6%, воды 3%, остатка 14.4—8.4%.

При работе на мазуте выход бензина понижается до 44—48%.

В бензине окислительного крекинга содержится большое количество непредельных и ароматических углеводородов. По данным лаборатории К. К. Дубровая [185], в отдельных фракциях бензина окислительного крекинга содержатся следующие количества ароматических углеводородов, главным образом, бензола и толуола (табл. 38).

Таблица 38

Температура кипения в °C	Уд. вес.	% ароматических
60—95	0.7860	34.3
95—122	0.8010	21.5
122—150	0.8060	10.2
150—200	0.8920	9.0

Таблица 39

Фракция (°C)	Бензин окислительного крекинга в %	Бензин Винклер-Коха в %
60—95	41.0	6.7
95—122	30.8	7.6
122—150	16.4	8.6
150—200	9.0	3.7

Высокое содержание ароматических углеводородов в бензине окислительного крекинга было подтверждено также Н. Д. Зелинским [186], проводившим сравнительное исследование содержания ароматических углеводородов в бензине окислительного крекинга и в бензине жидкофазного крекинга (с установки Винклер - Коха) (табл. 39).

На высокое содержание в бензинах окислительного крекинга ароматических углеводородов указывают также октановые числа этих бензинов, нередко, при соответственном подборе сырья или режима, достигающие 80—85.

Окислительный крекинг обладает той оригинальной и ценной особенностью, что он не дает кокса, образуя лишь небольшие количества легко выжигаемой сажи. Далее, при этом крекинге образуются небольшие количества полимеров, вследствие чего крекинг-флегма мало чем отличается по составу от исходного сырья. Объясняется это последнее обстоятельство, повидимому, действием разбавителя — азота воздуха и сниженными, против обычных при парофазном крекинге, температурами.

Газы окислительного крекинга отличаются богатством непредельных углеводородов. Приводим примерный состав этих газов (за вычетом азота) по В. В. Челинцеву [187] (табл. 40).

Таким образом, по количеству непредельных углеводородов газ окислительного крекинга не отличается от газа высокотемпературного парофазного крекинга (осуществляемого, например, на установках Суго) и представляет собой ценное сырье как для химической промышленности, так и для синтеза бензина полимеризацией (полимер-бензина). Окислительный крекинг может быть использован не только для переработки высокомолекулярного сырья, но и для реформирования бензинов парафинового характера.

Таблица 40

Окислительный крекинг		Жидкофазный крекинг Винклер-Коха	
ингредиенты газов	%	ингредиенты газов	%
CO ₂	0.8	CO ₂	0.2
C _n H _{2n}	48.0	C _n H _{2n}	13.0
CO	7.9	CO	—
H ₂	10.0	H ₂	5.5
C _n H _{2n+2}	33.0	C _n H _{2n+2}	80.3
O ₂	0.3	O ₂ + N ₂	1.0

Интересные в этом отношении данные (а также данные о значительном увеличении скорости реакции крекинга в присутствии кислорода) приводят J. Schultz и A. Whiate [188].

Были произведены сравнительные опыты по окислительному крекингу и по реформингу пенсильванского парафинистого бензина в условиях малого термического разложения (повышения летучести) исходного продукта.

Окислительный крекинг при 700° и времени контакта 0.56 сек., при соотношении 0.84 мол. кислорода на 1 мол. бензина, повысил октановое число с 33 до 58 при выходе бензина в 75%.

Крекинг того же сырья и в тех же условиях, при 700°, но без кислорода, дал равный выход бензина и то же повышение октанового числа, но время, потребовавшееся для достижения этого эффекта, было в три раза большим.

Интересные результаты показало реформирование в присутствии кислорода отдельных фракций бензина (при той же температуре 700°), обладавшего октановым числом 33 (табл. 41).

Таблица 41

Фракции (°C)	Выход бензина в %	Октановое число	
		исходного бензина	конечного бензина
96—138	91	53.5	53
138—149	86.7	29.0	47.5
149—160	78.5	38.0	56.5
160—171	77.4	30.0	52.5
171—182	77.8	24.0	50.5
остатки	73.0	10.0	49.0

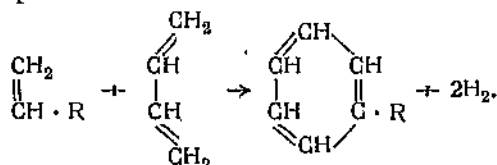
Таблица 42

Фракции (°C)	% диенов
33 — 35.5	17.7
63.5 — 67	12.6
76.5 — 80	24.7
—	—
77.5 — 82	23.4
106 — 111.3	12.9

Таким образом, при октановом числе бензина 33 легкая его фракция имеет октановое число 53, и это число не изменяется, так как в этих условиях легкая фракция не претерпевает изменений. Более тяжелые фракции улучшают свои октановые числа на 18—39 пунктов, так как с увеличением молекулярного веса углеводородов скорость реакции возрастает. Очевидно, что легкую фракцию целесообразно или не подвергать реформированию или реформировать отдельно при более высокой температуре или большей длительности контакта, добываясь большего ее разложения (рост октанового числа, примерно, пропорционален росту выхода газа).

Наконец недавно большая работа по окислительному крекингу бензина, газойлей и мазута была проведена Л. Н. Беренц и В. Е. Глушковым [189]. Они подтвердили выводы Schultz и Whiate о том, что скорость реакции окислительного крекинга превышает скорость крекинга в отсутствии воз-

духа и установили, что эта закономерность справедлива для температур, не превышающих 700—720°. Ссылаясь на сообщение Терентьева, Гальперна и Виноградовой [190] о высоком содержании диолефинов в узких фракциях бензина, полученного окислительным крекингом (табл. 42): Л. Н. Беренц и В. Е. Глушнев считают, что высокое содержание ароматических углеводородов в бензине парофазного окислительного крекинга объясняется не только реакциями дегидрогенизации, но и конденсации диолефинов с низкомолекулярными олефиновыми углеводородами по схеме Давидсона и Штаудингера:



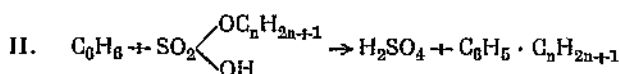
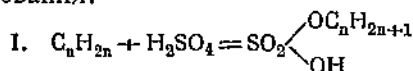
II. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ АРОМАТИЧЕСКОГО, НАФТЕНОВОГО И ПАРАФИНОВОГО РЯДОВ

Возможность алкилировать бензол галоидопроизводными углеводородов жирного ряда в присутствии хлористого алюминия известна с давних пор. Это хорошо изученная реакция синтеза углеводородов ароматического ряда по Friedel и Crafts. Возможность же конденсировать в присутствии тех или иных агентов бензол с олефинами до последнего времени оставалась мало изученной областью.

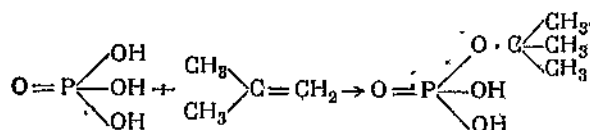
За последние 5 лет алкилирование олефинами бензола, нафтеновых углеводородов, газообразных и жидких углеводородов парафинового ряда послужило предметом многочисленных исследований химиков Universal Oil Product Co. [191]—В. Corson, A. Grosse, H. Pines, а также Л. Комаревского и др.

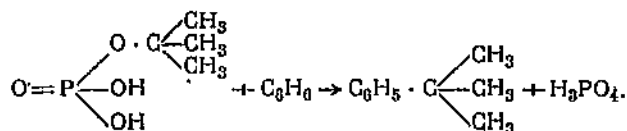
Ими было исследовано алкилирование бензола пропиленом и получены моно-, ди- и трипропилбензолы в присутствии серной кислоты как алкилирующего агента. Была показана также и возможность аналогичного протекания реакции с бутиленами и амиленами. Главный продукт реакции — алкилбензол, как оказалось, всегда сопровождался эфирами серной кислоты.

Это обстоятельство позволило предложить следующую схему для реакции алкилирования:



Если гипотеза образования эфиров приложима для алкилирования, то тогда все катализаторы, способствующие полимеризации и дегидратации, должны быть также и катализаторами алкилирования. Действительно, при действии хлорной кислоты на бензол и амилен, а также этилен (под давлением) было констатировано образование амилбензола и этилбензола. В. Corson была показана возможность алкилирования бензола изобутиленом в присутствии фосфорной кислоты; им же было показано, что на ряду с полимеризацией изобутилена образуется и третич.-бутилбензол (выход 50%). Реакция, повидимому, идет по аналогичной схеме:

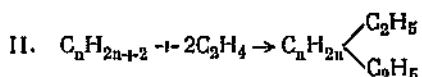
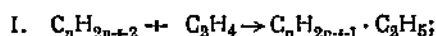




Выгода применения фосфорной кислоты заключается в том, что она не образует сульфокислот и дает меньшее количество продуктов осмоления.

Действие бромистого и хлористого алюминия, как катализаторов алкилирования бензола этиленом и пропиленом, было изучено еще Г. Г. Густавсон.

Химики Universal Oil Co. в Риверсайте подвергли систематическому изучению алкилирование и ряда предельных и нафтеновых углеводородов, причем ими было показано, что гексан может быть алкилирован этиленом в присутствии AlCl_3 и HCl при $50-60^\circ$. Оказалось, что и другие предельные углеводороды, начиная с бутана, алкилируются этиленом в присутствии хлористого алюминия без давления и под давлением и дают замещенные парафины по схемам:



Анализы продуктов алкилирования парафиновых углеводородов показали, что при этом получаются только углеводороды формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Все эти углеводороды являются главным продуктом реакции и образуют верхний бесцветный слой, перегоняющийся до 225° . Очень небольшой нижний слой при разложении водой дает более высококипящее масло, состоящее почти нацело из непредельных углеводородов:



Нафтенy — циклогексан и др. — алкилируются этиленом в присутствии хлористого алюминия без давления и в результате получают замещенные нафтенy:



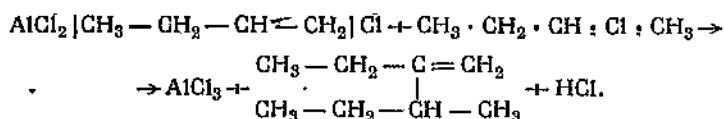
Все фракции — продукты алкилирования, перегоняющиеся до 225° , — на основании данных анализа отвечают алкилзамещенным циклогексану; в нижнем слое и здесь также находится очень небольшое количество непредельных углеводородов.

Если вместо этилена для алкилирования мы возьмем пропилен и предельный углеводород, то реакция полимеризации пропилена в присутствии хлористого алюминия протекает с такой большой скоростью, что алкилирование почти совсем не происходит. В результате получаем почти один нижний слой, содержащий непредельные углеводороды.

Во всех опытах хлористый алюминий брался в количестве не больше 10 % от веса взятых углеводородов, и можно предполагать, что его действие было каталитическим. Ослабление действия, наблюдаемое под конец реакции, вероятно, объясняется какими-то побочными реакциями.

Было замечено, что при дополнительном введении хлористого водорода реакции алкилирования и полимеризации сопровождаются также реакциями изомеризации. Реакции собственно полимеризации олефинов в углеводороды тоже олефинового ряда, но более высокого молекулярного веса, могут, кроме того, осложняться реакциями распада последних на углеводороды диенового типа и циклизации диенов.

Так, например, полимеризация бутилена в присутствии AlCl_3 и HCl идет по схеме



Если полученный углеводород распадается на предельный и непредельный, то в результате мы получим углеводород с двумя двойными связями, очень легко полимеризующийся в циклические углеводороды.

Блестящие результаты по алкилированию были достигнуты недавно Birch и Dunstan с сотрудниками [192]. Они показали, что разветвленные парафиновые углеводороды — изобутан, изопентан и изогексан — легко алкилируются всеми олефинами (кроме этилена) под действием серной кислоты уже при комнатной температуре. Наиболее благоприятная концентрация серной кислоты 96—97 % и оптимальное отношение олефинов к парафинам 1 : 2.

Продукты алкилирования кипят в широких пределах и имеют октановое число выше 90.

Продукт алкилирования изобутана бутиленами в основном является 2, 2, 4-триметилпентаном.

По расчетам Центрального института авиационных топлив и масел (повторившего работу Birch и Dunstan), этот путь синтеза 2, 2, 4-триметилпентана рентабельнее прежнего метода его получения — полимеризацией изобутилена в диизобутилен с последующим гидрированием последнего. Расход серной кислоты при этом процессе достигает 32 %, но отпадает надобность в осуществлении дорогого процесса каталитического гидрирования. Но основное значение метода, конечно, не в этом, а в том, что он удваивает ресурсы технического изookтана.

Более детально указанный метод синтеза разветвленных парафиновых углеводородов описан в статье Birch, Dunstan, Fiedler, Pim и Tait [193]. Авторы отмечают, что процесс складывается не только из реакций алкилирования, но и из различных побочных, среди которых особенно видное место занимают реакции изомеризации. Изомеризация (и образование выше и ниже кипящих парафиновых углеводородов — вплоть до изобутана) была отмечена при длительном воздействии серной кислоты на 2, 2, 4-триметилпентан и кополимер бутилена и изобутилена — 2, 2, 3-триметилпентан (контактирование велось при комнатной температуре, но при хорошем размешивании). Легкость, с которой некоторые изопарафиновые углеводороды реагируют с серной кислотой, указывает на непригодность H_2SO_4 как реагента очистки этого рода углеводородов. На ряду с реакциями собственно изомеризации идут и реакции крекинга — в результате чего, например, при действии изобутилена на изобутан образуется в небольших количествах даже изопентан. Под действием серной кислоты только на олефины идут реакции «дегидрополимеризации», описанные С. С. Наметкиным, и т. д.

Результаты грубой разгонки продукта реакции пропилен-бутиленовой фракции с изобутаном, указывающие на преобладание в нем изопарафиновых углеводородов (по высоким октановым числам фракций), даны в табл. 43.

Таблица 43

Темп. кип. фракции	Октановые числа	Темп. кип. фракции	Октановые числа	Темп. кип. фракции	Октановые числа
50—65	92.2	115—120	92.7	152—165	83.5
65—90	89.7	120—125	92.2	165—170	85.1
90—98	93.4	125—130	89.3	170—175	85.6
98—105	97.5	130—145	79.7	175—185	86.3
105—115	90.0	145—152	85.2	185—190	87.3

Более точная фракционировка в колонне с 25 тарелочками позволила установить наличие углеводородов определенного строения.

В продукте, полученном из изобутилена (или смеси бутиленов) и изобутана, главным компонентом оказался 2, 2, 4-триметилпентан. Кроме того, здесь присутствовала смесь изомерных октанов с температурой кипения 108—115° С. Повторная разгонка этой смеси указала на наличие здесь 2, 4- и 2, 5-диметилгексанов, а также вероятно 2, 3, 4- и 2, 3, 3-триметилпентанов. Далее в этом продукте были идентифицированы небольшие количества изопентана и 2, 3-диметилбутана, 2, 3- и 2, 4-диметилпентаны, а также 2, 2, 5-триметилгексан.

Продукт алкилирования изобутана пропиленом (при использовании избытка изобутана) состоял, главным образом, из двух изомерных гептанов: 2, 3- и 2, 4-диметилпентанов. Однако здесь в заметных количествах образовался также и 2, 2, 4-триметилпентан.

Влияние на выхода отношения олефинов к изобутану видно из табл. 44.

Таблица 44

Олефины	Отношение олефинов к изобутану	Выход сырого продукта в % от веса олефинов	Выход продукта с т. кип. 27—185°	Октановое число	Выход остатка с т. кип. > 185°	Выход изооктановой фракции
Диизобутилен . . .	1:2	167	142	90.5	20	33.5
	1:8	177	168	93.6	8	63.0
2-Бутен . .	1:1	164	148	90.2	14.8	36.0
	1:4	199	181	93.0	14.6	72.0
1-Бутен . .	1:1	159	139	89.1	20.0	—
	1:4	183	169	92.9	13.0	69.0

Процесс протекает при температурах от —10 до +30° (оптимум +20°). Хотя процесс и с изобутаном может идти (при пониженной температуре) под атмосферным давлением, но предпочтительнее его вести под давлением в автоклаве. Процесс может идти и при изобутане, разведенном n-бутаном лишь при некотором снижении выходов (табл. 45).

Таблица 45

Концентрация изобутана	Отношение изобутана к изобутилену	Выход на взятый изобутилен в %	
		бензина с т. кип. 27—185°	остатка с т. кип. > 185°
45	2:1	134	22.5
71		133	20.2
98		142	19.6
45	4.5:1	158	12.2
98		158	14.8
71	6:1	166	8.1
98		165	10.0

Таким образом нет надобности вести разделение фракции состава C₄ — газов крекинга на отдельные компоненты.

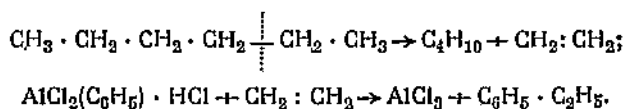
При использовании для алкилирования более высокомолекулярных изо-парафиновых углеводородов (изогексанов, изогептанов и т. д.) получаются продукты с более низкими октановыми числами, представляющие, однако, интерес в качестве так называемого безопасного топлива для бескарбюраторного двигателя.

Интересно отметить, что 2,2,4-триметилпентан ведет себя как нормальные парафиновые углеводороды и не алкилируется олефинами. Очевидно, это наблюдение соответствует ранее сделанному наблюдению А. Д. Петрова и М. А. Чельцовой о замедленном хлорировании разведенным SbCl_5 2,2,4-триметилпентана и аналогичных ему углеводородов, в которых третичный атом углерода находится как бы под защитой соседнего четвертичного атома углерода.

Переходим к так называемому деструктивному алкилированию, логически тесно примыкающему к реакции алкилирования в собственном смысле слова.

Так как хлористый алюминий, с одной стороны, есть агент, вызывающий алкилирование всех классов углеводородов олефинами, а с другой стороны, он, как известно, способен разлагать (крекировать) высокомолекулярные углеводороды, то при известных условиях можно совместить эти две реакции в одну и осуществлять алкилирование олефинами *in statu nascendi*.

Само собой разумеется, что легкость распада молекулы предельного углеводорода на олефины и предельный углеводород будет сильно зависеть от строения углеводорода. Так, например, 2,2,4-триметилпентан уже при обыкновенной температуре распадается на ряд углеводородов (главным образом, на изобутилен и изобутан). Опыт нагревания этого изооктана с бензолом в присутствии AlCl_3 показал, что изобутилен, встретив бензол, проалкилировал его, дав с хорошим выходом третич.-бутилбензол. Дальнейшие опыты с более прочными углеводородами — пентаном, гексаном и др., а также с нафтенами в присутствии бензола и смесями нафтен с парафинами — показали, что здесь действительно происходит алкилирование при помощи возникающих олефинов. Так, гексан с бензолом в присутствии AlCl_3 дал большой выход (около 40—50 %) этилбензола:



Так как здесь алкилирование одного углеводорода шло после крекинга (деструкции) второго углеводорода, то его и следует называть деструктивным алкилированием.

Если же углеводород, частично разлагаясь, сам себя алкилирует, то это и будет автодеструктивным алкилированием.

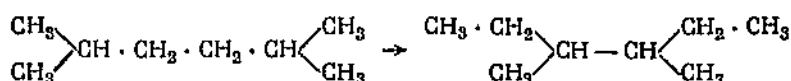
Было установлено, что не только хлористый алюминий, но и другие катализаторы, например фосфорная кислота, являются агентами деструктивного алкилирования. В присутствии этой кислоты из гексана и бензола был получен этилбензол. Опыты, проведенные с хлористым цирконием (при более высокой по сравнению с AlCl_3 температуре), показали, что и этот катализатор способствует как полимеризации, так и деструктивному алкилированию. Приводим данные одного из опытов с этим последним катализатором. Было взято 38 г изобутана, 32 г этилена и под давлением 35—45 ат при 100° в течение 34 час. была проведена реакция алкилирования (конденсации). После реакции остались не вступившие в реакцию только 3.7 г изобутана и 17 г этилена. Углеводороды верхнего слоя составляли около 70 % всех полученных углеводородов и перегонялись до 200° . Алкилирование бензола проходит за значительно более короткий срок. Пропан совсем не алкилируется.

Крекинг с хлористым алюминием высокомолекулярного сырья, разработанный и для промышленных условий McAfee, в случае, если исходное сырье имеет парафиновый характер, дает бензин весьма невысоких антидетонационных свойств. Лучшие результаты получаются при исходном сырье нафтенного характера. Производят его следующим образом: к высушенному при 150° (и иногда очищенному методом Эделеану) сырью добавляют 5 % AlCl_3 и проводят из обыкновенного куба деструктивную отгонку

бензина, постепенно поднимая температуру до 260°. В этих условиях рассмотренные выше реакции алкилирования и деструктивного алкилирования если и идут, то в совершенно ничтожном размере, тогда как при большем количестве катализатора и большей длительности контакта сырья с катализатором (т. е. в условиях, уже отмечавшихся выше) реакции деструктивного алкилирования и автодеструктивного алкилирования становятся весьма заметными.

В настоящее время и в США и у нас в СССР (на заводе «Химгаз», в ЦИАТИМЕ и в других исследовательских учреждениях) деятельно работают над задачами алкилирования жидкого и газообразного исходного сырья (ароматических и парафиновых углеводородов), стремясь решить эту задачу в условиях и с выходами, удовлетворяющими требованиям практики. Наибольший интерес представляет получение монозамещенных ароматических углеводородов (главным образом, бензола) при сниженном до минимума выходе ди- и три-замещенных, обладающих, особенно в случае гомологов этилена, слишком высокими температурами кипения. И далее — получение продуктов конденсации олефинов с газообразными углеводородами парафинового ряда (в частности и в особенности с изобутаном). Некоторые практические успехи в указанных направлениях уже достигнуты. Можно также надеяться, что внедрение в промышленность процессов алкилирования и деструктивного алкилирования повлечет за собой также и реформирование сложившихся ранее форм крекинга с хлористым алюминием высокомолекулярного сырья, что повысит антидетонационные свойства и получаемой в этом случае бензиновой продукции.¹ Вероятное повышение при этом стоимости процесса, повидимому, не будет иметь большого значения, в виду того, что бензин высоких антидетонационных свойств (и притом парафинового характера) представляется возможным расценивать значительно дороже обычного.

Можно также надеяться, что малый изомеризационный эффект при действии $AlCl_3$ на углеводороды среднего молекулярного веса (гептан — октан), отмеченный нами выше, при кратковременном контакте сырья с катализатором будет более высоким при длительном нагревании (под давлением), способствующем не только реакциям собственно изомеризации, например:



но и автодеструктивного алкилирования. Кроме того, значительный изомеризационный эффект, который дает длительное нагревание с катализатором, может быть достигнут при циркуляционной аппаратуре и за краткий промежуток времени контакта, но с еще большими количествами катализатора. А это уже обещает реальную возможность осуществления изомеризационного реформинга бензинов.

III. КРЕКИНГ И ДЕСТРУКТИВНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ НЕ-НЕФТЯНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ

К не-нефтяным видам сырья, которые можно и целесообразно перерабатывать на моторное топливо методами крекинга или деструктивной гидрогенизации, принадлежат:

- 1) первичные каменноугольные смолы,
- 2) торфяные смолы с заводов по газификации или коксованию торфа,
- 3) сланцевые смолы,
- 4) высокотемпературная коксовая смола,

¹ Можно полагать, что крекинг с $AlCl_3$ под высоким давлением будет более целесообразен, чем обычный крекинг под атмосферным давлением.

- 5) высшие фракции синтина,
- 6) каменные или бурые угли.

Как это следует из данных, приведенных в введении к настоящей монографии, все эти виды сырья в настоящий момент в значительной степени являются лишь сырьевым резервом промышленности моторных топлив. Этот сырьевой резерв еще мало используется, так как дешевле обходится добыча и переработка на моторное топливо природной нефти и так как последняя добывается в количествах, вполне удовлетворяющих современные потребности, а о сохранении природной нефти для будущих поколений, понятно, никто не задумывается. Если кое-где, главным образом в странах, лишенных своей природной нефти, и существует весьма еще скромная по размерам промышленность искусственного жидкого топлива, то исключительно по соображениям национальной обороны. О количественных возможностях роста (весьма значительных, если в том встретится надобность) этой новой промышленности дает представление следующий расчет Morgel [194].

В США, например, ежегодно добывается до 600 млн. т битуминозных углей, из которых при полукоксовании можно получить 60 млн. т первичного дегтя. При крекинге этого дегтя, проводимом при 425° и 10 ат, можно было бы получить до 18 млн. т бензина, чем была бы покрыта уже половина его настоящего потребления в США.

Полученный при этом полукоккс можно было бы частично использовать в виде топлива, частично подвергать высокотемпературному коксованию для получения металлургического кокса.

От моторного бензола высокотемпературной смолы каменноугольные первичные бензины (прямой гонки и крекинга) выгодно отличаются более равномерным ходом кривой температур кипения и устойчивостью к холоду.

Различные фракции каменноугольного бензина не замерзают при охлаждении до -50° и ниже.

На составе и количественном соотношении отдельных компонентов этих бензинов, помимо природы исходного материала, сильно отражается та же установка (система) печи для швелования, а на крекинг-бензине, кроме того, и характер крекинг-процесса.

Данные по разгонке смолы и описание используемой для этого аппаратуры опубликованы J. Weiss [195].

Автор пришел к выводу о предпочтительности применения трубчатых кубов перед обыкновенными и вакуум-перегонки — перед перегонкой с паром.

Данные по очистке бензиновых фракций смол серной кислотой приводятся Vügermann [196], а также Hicks и King [197]. При очистке этого бензина серной кислотой, что сопровождается значительными потерями, получается хотя и бесцветный, но обладающий большим смолообразованием бензин. Бензин из низкотемпературной смолы обладает высокими антидетонационными свойствами (степень сжатия 1:7), но последние слегка понижаются при хранении, что, по видимому, связано с образованием пероксидов, вследствие недостаточной полноты очистки серной кислотой.

Выход бензина при прямой перегонке первичной смолы очень мал, а потому проведение крекинга тяжелых фракций смолы еще более неизбежно, чем тяжелых фракций природной нефти.

Принципиальная возможность вести крекинг не-нефтяных видов сырья не вызывает никаких сомнений. Как известно, в буроугольной промышленности Германии в специальной аппаратуре (коксовых кубах) проводится крекинг даже такой исключительно неблагоприятной разности сырья, как пек. Но при этом получается всего 27 % дистиллатных масел и 43 % кокса. Не вполне ясен и не достаточно освещен (как в иностранной, так и в советской журнальной литературе) лишь вопрос о пригодности дистиллатов первичных смол для крекинга, осуществляемого в обычной нефтяной крекинг-аппаратуре. Из относящихся сюда исследований мы можем назвать работы A. Dunstan [44] (по крекингу первичных каменноугольных смол), Gault

и Stemar [198], а также М. Д. Тиличиева [199] (по крекингу смолы сланцев), Н. М. Караваева и И. Б. Рапопорт [200] (по крекингу под давлением смолы берзасских сапропелитов), А. Д. Петрова, А. В. Лозового и Е. А. Пожилыцевой [201] (по парофазному крекингу как сапропелитовой смолы берзасских углей, так и гумусовой смолы черемховских углей). Затем — работы Singer [202] и Deville [203] (утверждающих полную возможность осуществления даже жидкофазного крекинга смол, естественно, менее благоприятного для этого сырья, чем парофазный, в виду часто весьма высокого содержания здесь фенолов). Наконец, обширные сравнительные исследования как нефти, так и не-нефтяных видов сырья, произведенные в одинаковых условиях и в укрупненной лабораторной аппаратуре G. Egloff [204].

Для ориентации в возможностях крекинга не-нефтяных видов сырья и для сравнения с тем, что имеет место при крекинге нефти, интересно остановиться на упомянутых данных.

Как известно, при крекинге нефтяных дистиллатов, проводимом до жидкого остатка, и при стандартном выходе бензина в 50—60 % отложение кокса колеблется (в зависимости от вида нефти) от 0.04 до 90 фн. и выше на баррель сырья,¹ а число дней работы (до остановки для чистки) соответственно от 35 до 9 и ниже.

При желании форсировать выхода бензина и проведении крекинга до кокса, выхода последнего значительно вырастают, особенно в случаях неблагоприятных разностей сырья, как это видно из табл. 46.

Таблица 46
НЕФТЯНЫЕ МАЗУТЫ ПРЯМОЙ ГОНКИ

Виды нефтей	Уд. вес сырья	Выход бензина в %	Выход кокса в фунтах на баррель
Lewistown	0.8348	48	5.0
Tonkawa, Oklahoma	0.8871	66.5	63.6
Smakover, Arkansas	0.8899	49.0	19.9
» » » »	0.9471	51.3	48.8
Texas, Roberson	0.9402	33.0	35.0

Как видно из табл. 46, при крекинге мазутов в условиях современной аппаратуры выделяются довольно заметные количества кокса, удаление которых, однако, не представляет неодолимых препятствий для современной техники крекинг-процесса. Выхода бензина и отложения кокса определяются структурой компонентов нефти, и нет прямой пропорциональности между удельным весом сырья и выходом кокса при данном выходе бензина.

Для сравнения приведем данные для крекинга дистиллатов четырех первичных смол.

1. Смола угля Utah. Удельный вес 0.9831; температура кипения 193—394°. Условия крекинга: давление 110 фн. и температура 438°. Выход бензина (т. кип. 43—224°) 24.1%, кокса 120 фн. на 1 барр.

Повидимому, целесообразнее при крекинге под давлением подвергать крекингу смолу, освобожденную от фенолов. Нейтральные углеводороды смолы углей West-Virginia при крекинге под давлением 250 фн. и при температуре 454° дали выход бензина в 50 % при выходе кокса в 84 фн. на 1 барр.

2. Смола сланцев Wyoming. Удельный вес 0.9352; температура кипения 252—394°. Давление 120 фн. Выход бензина — 35 % при

¹ т. е. от 0.01 до 27% и выше.

крекинге с жидким остатком и 52 % при крекинге до кокса. Выход кокса в первом случае 45 фн. на 1 барр., а во втором случае 66 фн.

3. Смола шотландских сланцев. Удельный вес 0.8866; температура кипения 188—386°. Давление 120 фн. Температура 421 и 432°. Выхода бензина составляют соответственно 49 и 59 %, а кокса 33 и 42 фн. на 1 барр.

4. Смола эстонских сланцев. Удельный вес 0.9854; температура кипения 157—349°. Давление при крекинге с жидким остатком 135 фн. и при крекинге до кокса 140 фн. Температура в первом случае 399°, во втором 421°. Выхода бензина соответственно составляли 38.5 и 42.1 %, кокса 88 и 105 фн.

Отсюда можно сделать такие выводы:

Наиболее благоприятным для крекинга сырьем (из не-нефтяных видов сырья) являются сланцевые смолы; за ними следуют буроугольные, а затем смолы каменных углей. При крекинге дистиллатов не-нефтяных видов сырья получают выхода кокса и бензина, вполне соизмеримые с выходами кокса и бензина при крекинге мазутов нефти.

Очевидно, что установки, пригодные для крекинга мазутов нефтей, будут вполне пригодны и для крекинга дистиллатов не-нефтяных видов сырья. Таким образом, промышленное осуществление крекинга не-нефтяных видов сырья является проблемой не технологического, а экономического порядка. И в самом деле, заводские установки по крекингу смол уже имеются и в Англии (Killingsholm) и в Бельгийском Конго, в Бельгии (Langebrügge), в Румынии, Эстонии (выстроена фирмой F. Heskmanн — Берлин) и в других странах [205]. Используются для крекинга смол системы Carburol, Gyro, Dubbs. Данные о работе установки Carburol приведены недавно Н. М. Караваевым [206]. Следует подчеркнуть, что хотя к не-нефтяным видам сырья может прилагаться и метод крекинга под давлением (в частности и в особенности метод Dubbs, но предпочтение, в виду наличия в этом сырье фенолов, все же следует отдать методу парофазного крекинга, так как крекирование под давлением приводит к образованию не только больших количеств кокса, но и к бакелитоподобным отложениям на стенках аппаратуры, связанным с наличием в сырье фенолов.

Очевидно, что дистилуемое качественное не-нефтяное сырье предпочтение парофазного крекинга вполне отвечает как интересам производства моторных топлив высоких антидетонационных свойств (требующим производства бензинов с высоким содержанием ароматических углеводородов), так и интересам развития промышленности органического синтеза, для которой газы парофазного крекинга являются более рациональным сырьем.

Для того чтобы еще раз подчеркнуть полную возможность осуществления парофазного крекинга дистиллатов различных первичных смол на обычных заводских установках по парофазному крекингу нефтяных мазутов, приведем данные G. Egloff [207] по крекингу в заводских условиях на установке Dubbs (т. е. даже под давлением) первичной каменноугольной смолы. Крайне неблагоприятное сырье — смола (а не дистиллат) углей Западной Виргинии с удельным весом 1.074 — дало при выходе бензина в 20 % отложение кокса, достигавшее 11.3 %. Другой образец смолы из углей Индианы (смола имела удельный вес 1.074 и содержала 27.5 % кислых частей) при том же, примерно, выходе кокса показал выход бензина в 22 %.

Вполне очевидно, что и на той же установке Dubbs дистиллаты, особенно обесфеноленные (обесфеноливание целесообразно осуществлять триэтаноломином), указанных видов сырья дали бы несравненно лучшие результаты. Еще лучшие результаты дал бы парофазный крекинг дистиллатов, при котором к тому же и отделение фенолов не является строго обязательной операцией.

Для северных районов Союза и для Белоруссии, повидимому, большое народнохозяйственное значение обещает получить крекинг торфяных смол.

Еще в 1930 г. торф в промышленности был исключительно энергетическим ресурсом, применявшимся лишь для непосредственного сжигания в котельных. В настоящее же время быстро растет газификация на торфе. Газогенераторы имеются на наших стекольных заводах. Количество торфа, газифицируемого на работающих уже газовых станциях, составило в 1935 г. 500 000 т.

Проектируются и строятся торфяные газогенераторные станции и для ряда других металлургических и стекольных заводов.

Значительно медленнее, чем газификация, развивается коксование торфа. Построенная в 1930 г. «Инсторфом» коксовальная печь с внутренним обогревом системы Пинч на 5000 т кокса в год была передана после детального испытания тресту «Торфопродукт» [207].

Возможно, однако, что ряд причин может обусловить также и быстрое развитие коксования торфа.¹

Торфяной генераторный деготь является весьма своеобразным продуктом, отличающимся и от сапропелитового и от гумусового каменноугольного дегтей. Он характеризуется большим количеством кислородных соединений и малым — низкокипящих фракций. Это дало повод Е. В. Раковскому [208] и другим исследователям наметить несколько своеобразную схему переработки торфяного дегтя.

Первая операция этой схемы сводится к удалению из дегтя смол и асфальтенов. Достигается это разбавлением дегтя легкими бензиновыми погонами. Отделив верхний слой, мы будем иметь бензиновый раствор, содержащий значительно меньшее количество асфальтенов и смол. Окончательное удаление последних производят промыванием этого раствора слабой серной кислотой, заодно удаляющей также и основания. Очищенный раствор охлаждают до 10—12°. Выделяются торфяные воска — смеси высокомолекулярных кислот и эфиров. Содержание этих «восков» в дегте нередко достигает 7—8%. Они характеризуются точкой плавления 80—82°, кислотным числом 108 и числом омыления 145. Это вещество, выделяемое фильтрованием или центрифугированием, считается наиболее ценным компонентом дегтя. После удаления восков дальнейшим охлаждением до 0—1° выделяют парафин.

Такой способ фракционированного осаждения позволяет получать действительно чистый парафин, а не смесь его с кислородными соединениями. Парафины легко поддаются очистке и имеют температуру плавления 46—48°. Количество их составляет около 4—5% от веса дегтя. Они могут служить хорошим сырьем для окисления на жирные кислоты. Описанный выше процесс предварительного осаждения восков и парафинов, кроме того, значительно облегчает дальнейшее отделение фенолов. Если не удалить восков, то при обработке щелочами получаются очень стойкие эмульсии. Продолжительное отстаивание, отпарка их — все это процессы, удорожающие выделение фенолов. Выделение же фенолов в процессе переработки торфяного дегтя представляет значительный экономический интерес.

Обычно в других первичных дегтях — буроугольном, сланцевом и т. д. — фенолы являются балластом. Кристаллических фенолов в них нет или очень мало. Главная составная часть фенольной фракции начинает кипеть около 230°. В большинстве случаев к фенолам примешаны сернистые соединения, и они нестойки и легко окисляются. В торфяном дегте, напротив, большая часть фенолов перегоняется до 250°, причем почти половина их приходится на собственно фенольную и крезольную фракции. Фенолы здесь обладают большой светостойкостью. Можно предполагать поэтому, что фенолы тор-

¹ Интересующихся деталями данного вопроса мы отсылаем к монографии Б. К. Климова «Проблема газификации и большой металлургии на торфе» (Госхимтехиздат, 1933).

фяного дегтя послужат в будущем значительным источником для получения низкомолекулярных фенолов, сырьевая база которых в каменноугольной смоле сильно сократилась из-за перехода на «быстрое» высокотемпературное коксование коксующихся каменных углей. По отделении фенолов получается (в количестве 40 % от веса дегтя) нейтральное масло, состоящее из нейтральных кислородных соединений, непредельных, предельных и ароматических углеводородов. Оно может служить либо непосредственно в качестве котельного или дизельного топлива, либо сырьем для получения качественного моторного топлива по методу крекинга или деструктивной гидрогенизации (причем на деструктивную гидрогенизацию здесь может пойти вся нейтральная фракция, включая и пек, а на крекинг — лишь дистиллат, отогнанный от пека).

В настоящее время трудно еще сказать, будет ли оправдано в экономическом отношении, очевидно, дорого стоящее предварительное отделение восков, парафина, фенолов. Поэтому разработан и другой вариант переработки торфяного дегтя, заключающийся в направлении на парофазный крекинг сырого, даже не обесфеноленного дистиллата. Продуктами такой переработки являются: пек, находящий себе применение в промышленности пластмасс, бензин, получающийся в больших количествах, чем по первому варианту, и фенолы, получающиеся здесь, правда, в меньшем количестве, но исключительно низкомолекулярные, а потому более ценные (высокомолекулярные фенолы при крекинге распадаются частью на углеводороды, частью на низкомолекулярные фенолы).

Крекинг торфяной смолы на ползаводской установке парофазного крекинга системы К. К. Дубровой был изучен Р. С. Яковлевым [209].

Получающийся же здесь бензин был исследован А. Д. Петровым и В. И. Гниобкиным [210]. Оказалось, что крекинг такого специфического сырья, как дистиллат торфяной смолы (получающийся с выходом в 65—70 % на исходную смолу), характеризуется малым коксообразованием.

Далее, было установлено, что крекинг на трубчатке К. К. Дубровой дает бензин с температурой кипения до 220° с выходом за один цикл в 25—33 % (при выходе фракции с температурой кипения до 160° в 10—12 %) на крекируемое сырье, а при повторном крекинге флегмы выход бензина достигает 46.8 % на сырье.

Эти выходы вполне аналогичны выходам, получившимся на той же установке с нефтяным сырьем, именно с сураханским мазутом. Потери при очистке торфяного крекинг-бензина также не превышали обычных потерь очистки нефтяного крекинг-бензина, конечно, без зачисления в потери фенолов, составляющих 18 % по объему сырого бензина. Эти низкомолекулярные фенолы, представляя собой ценнейшее сырье для промышленности пластмасс, вряд ли должны расцениваться ниже бензина.

Таким образом, при общем полезном выходе целевых легких продуктов крекинга (т. кип. до 225°) в 46.8 % — эти последние, примерно, на $\frac{1}{5}$ состоят из фенолов и на $\frac{4}{5}$ из углеводородов (бензина).

Интересен состав этого бензина. При нормальном парофазном температурном режиме крекинга получающийся из торфяной смолы бензин содержит, примерно, в 1.5 раза большее количество ароматических углеводородов, нежели бензин, получающийся в тех же условиях из нефтяного сырья.

Торфяной крекинг-бензин по своему составу, в сущности, весьма близок к бензину пиролиза (ароматизации) нефти. Этот факт, по нашему мнению, объясняется, главным образом, наличием в исходном сырье (торфяной смоле) большого количества готовых высокомолекулярных ароматических углеводородов, крекирующихся на низкомолекулярную ароматику при сравнительно невысоких температурах. (Кроме того, — конечно, частично, — ароматические углеводороды могут получаться и за счет крекинга высокомолекулярных фенолов не только на низкомолекулярные фенолы, но и на углеводороды.)

По свидетельству А. Ф. Добрянского [211], «нефть и ее фракции иногда содержат значительные количества ароматических углеводородов (до 28—29 %). Роль этих ароматических компонентов нефти в смысле источника ароматизации до сих пор явно недооценивалась. Между тем, требующиеся здесь более низкие температуры хорошо согласуются с преимущественно толуольно-ксилольной ароматизацией при низких температурах».

Вполне естественно, что, имея дело с крекингом такого сырья, как торфяная смола, мы тем более не можем недооценивать роли ароматических компонентов как источника ароматизации; вместе с тем весьма вероятно, что по сравнению с крекингом пиролиз торфяной смолы должен дать еще более неблагоприятные результаты, чем пиролиз нефти (т. е. выход бензина должен упасть более чем в два раза по сравнению с крекингом, значительно должен возрасти выход кокса и т. д.).

Этот логический вывод был подтвержден экспериментальными данными А. Ф. Добрянского и М. А. Белопольского [212] (правда, эти данные, как полученные лишь на лабораторной трубчатке, нуждаются в уточнении). Особенно интересно отметить в их данных значительно меньший выход головных фракций, важных для запуска мотора, и высокое содержание в пиробензине тяжелых фракций (вероятно, частично полученных уже путем глубокой пирогенной конденсации) по сравнению с бензином крекинга.

Таким образом, хотя выход и состав газа при пиролизе торфяной смолы ничем не отличаются от таковых пиролиза нефти, осуществление пиролиза торфяной смолы представляется мало целесообразным, вследствие получаемых при этом значительно худших результатов (как в качественном, так и в количественном отношении) по линии побочного (для пиролиза) продукта — бензина.

В самом деле, даже для получения для химической промышленности ароматических углеводородов с большим успехом может служить торфяной крекинг-бензин, который, как уже отмечалось, по составу ничем не отличается от бензина пиролиза нефти и получается со значительно лучшими выходами, чем торфяной пиробензин.

Учитывая, что среди продуктов крекинга торфяной смолы, помимо фенолов, известную ценность представляет и пек, мы полагаем даже, что получение ароматических углеводородов целесообразнее и рентабельнее проводить крекингом торфяной смолы, чем пиролизом нефти, и единственным ограничивающим моментом для развития этого производства являются относительно небольшие и к тому же разбросанные ресурсы торфяной смолы.

Что касается фракции торфяного крекинг-бензина, кипящей до 160°, то она, будучи очищена $ZnCl_2$, отличалась вполне удовлетворительной стабильностью, высоким содержанием ароматических углеводородов (порядка 60 %) и высокими октановыми числами: 75—87 (в зависимости от режима) для редкинской смолы, 86.5 для гусевской смолы и 83 для бензина из смолы Уральского завода тяжелого машиностроения.

Испытанием этой фракции в Институте гражданского воздушного флота на авиадвигателе М-26 было установлено, что по всем показателям (приемистость, мощность, расход топлива) торфяной бензин не хуже бакинского авиабензина. Тем не менее, постановка ползаводских опытов по пиролизу торфяной смолы (особенно низкокачественной) все же желательна. Часто в практике работы генераторов, работающих в основном на торфе, к последнему добавляется каменный уголь. Возможность крекировать получающуюся при этом смолу, представляющую собою смесь торфяной и каменноугольной смол, с тем же успехом, с каким крекируется чисто торфяная смола, представляется уже сомнительной. К тому же пиролиз при меньшем, по сравнению с крекингом, выходе бензина дает более высокие выходы газа, который в известных хозяйственных условиях может представлять значительную ценность.

Параллельно с крекингом торфяной смолы, изучавшимся в Ленинградском индустриальном институте и на полужаводской установке К. К. Дубровная в Институте горючих ископаемых, в Институте высоких давлений было проведено под руководством М. С. Немцова [213] весьма обстоятельное исследование деструктивной гидрогенизации торфяной смолы.

Этим исследованием было показано, что при двухступенчатой гидрогенизации в жидкой и паровой фазах представляется возможным превращать торфяную смолу в авиабензин с выходом в 64 %. Ниже приводятся данные выхода товарных продуктов при двухступенчатой гидрогенизации 1 т безводного торфяного дегтя Уральского завода тяжелого машиностроения (в тоннах, при гидрогенизации всего дегтя):

Бензин до 160° жидкофазный	0.130	Крезолы'	6.001
Бензин до 160° парофазный	0.510	Пиридин	0.005
Фенол кристаллический	0.002	Высшие гомологи пиридина	0.005

Однако октановые числа получившегося при этом бензина (несмотря на высокие температуры парофазной гидрогенизации, порядка 500—540°) не превышали 69—71. Таким образом, если отвлечься от фенолов, то при переработке углеводородной части торфяной смолы мы имеем, примерно, то же соотношение между возможностями крекинга и деструктивной гидрогенизации, что и при переработке нефти. Выход бензина при методе деструктивной гидрогенизации (который представляется возможным распространить и на тяжелые фракции (пек), не пригодные для переработки в обычных крекинг-установках) значительно выше, чем при парофазном крекинге, однако октановые числа бензина деструктивной гидрогенизации значительно ниже, чем крекинг-бензина.

Правда, при стабилизации крекинг-бензина гидрированием и сравнении этого крекинг-бензина в смеси с т. э. с. с бензином деструктивной гидрогенизации в смеси с т. э. с. различие в октановых числах, возможно, и сгладится, но вряд ли сгладится различие в ценах обоих видов бензинов.

Поэтому в приложении к торфяной смоле, как и к нефтяному сырью, правильный выход, по нашему мнению, заключается в комбинированном использовании и крекинга и деструктивной гидрогенизации. К сожалению, несмотря на отмеченный выше заметный и быстрый рост ресурсов торфяной смолы, у нас еще ничего не делается для строительства заводских установок не только по деструктивной гидрогенизации (что еще может быть оправдано тем, что этот метод может рассчитывать на некоторую рентабельность лишь при наличии больших контингентов сырья), но даже и по парофазному крекингу. Между тем, для рентабельного осуществления последнего вполне достаточно уже имеющихся ресурсов торфяной смолы. Однако так как последняя находит себе частичный сбыт в качестве флотореагента и для других целей, то у располагающих торфяной смолой стекольных заводов нет стимула для организации термической переработки смолы.

Мы остановились на возможностях и задачах переработки торфяного дегтя столь детально по ряду причин. Прежде всего торфяная смола в ряду других первичных смол для нас в настоящее время является едва ли не наиболее реальным не-нефтяным сырьем (для переработки сланцев нашей промышленностью еще не избран метод швелевания, первичная каменноугольная смола впервые была выдана Кемеровским заводом лишь в 1936 г.). По торфяной смоле мы располагаем сравнительными данными, касающимися возможности приложения к ней методов крекинга и деструктивной гидрогенизации, полученными на укрупненных установках непрерывного действия, тогда как сланцевые и каменноугольные смолы у нас исследовались и в отношении крекинга и в отношении деструктивной гидрогенизации пока еще исключительно в лабораторных печах и автоклавах.

Не располагая материалами, позволяющими сравнивать методы крекинга и деструктивной гидрогенизации в приложении к сланцевым и каменноугольным смолам, мы имеем, благодаря работе И. С. Динера и М. С. Немцова [214], некоторый сравнительный материал по гидрогенизации нефтяных остатков и первичных смол на установках непрерывного действия. Авторы показали, что в условиях относительно низкотемпературной гидрогенизации в жидкой фазе сырье с большим содержанием парафиновых углеводородов не может дать бензина высоких антидетонационных свойств. Однако при высоком содержании в сырье фенолов и в этих условиях могут получиться бензины с высокими октановыми числами.

Так, полученный в этих условиях бензин из грозненского парафинистого мазута имел октановое число 46.5. Бензин, полученный из крекинг-остатка установки Винклер-Коха в Грозном дал бензин с октановым числом 57.5. Бензин из сланцевой смолы имел октановое число 58.5, а бензин, полученный при восстановлении фенолов черемховских первичных смол, имел октановое число 92.

Эти результаты с очевидностью показали, что насыщение непредельных и ароматических углеводородов водородом (как этого можно было ожидать а priori) приводит к понижению антидетонационных свойств горючего.

Таким образом, если ранее главное внимание исследовательской практики было обращено в сторону изучения низкотемпературной гидрогенизации, то требования на авиабензин высоких антидетонационных свойств неизбежно выдвинули требование перехода к следующей стадии — высокотемпературной гидрогенизации, осуществляемой при температурах порядка 530—540°.

Эта форма процесса приложима лишь к дистиллятным продуктам и содержит в себе по существу, наряду с крекингом, своеобразный реформинг-процесс в присутствии водорода, который, благодаря высокой температуре, не приводит к заметному превращению ароматических углеводородов в нафены вследствие сдвига равновесия в сторону дегидрирования.

В виду этого, следуя в данном случае опыту американской практики, авторы осуществили и высокотемпературный вариант установки по гидрогенизации, эксперименты на которой начались с нефтяных дистиллятов керосино-газойлевого типа.

Оказалось, что при температурах 500—520° процесс гидрогенизации дистиллятов, выкипающих до 330°, протекает весьма энергично без всякого отложения кокса и с большими выходами бензинов, имеющих повышенный удельный вес и незначительную непредельность (5—10%).

Так, при 520° за время пребывания в зоне реакции в 2.5 мин. нефтяная фракция 174—330° (Эмбенского района) в смеси с рисайклином 1 : 2 в присутствии 6 объемов сжатого до 200 ат водорода на 1 объем жидкого продукта (при 26°) дала выход бензина, выкипающего до 160° в 27% по весу на загруженный продукт, или около 77% по весу, считая на свежее сырье.

Полученные данные близки к отмечаемой в американской литературе величине выхода антидетонационных бензинов — 85% объемных на сырье.

Как уже упоминалось, этот вариант переработки впоследствии был применен и к дистиллатам торфяных смол, полученным в результате первоначального гидрирования торфяного дегтя на широкую фракцию в жидкой фазе. Переход вслед за жидкой на паровую фазу гидрогенизации (т. е. на двухступенчатый процесс) так же, как и подбор сырья, естественно, повышает антидетонационные свойства бензина, однако, как мы видели, в меньшей степени, чем это в состоянии сделать парофазный крекинг.

Таким образом, если целесообразность жидкофазной гидрогенизации не крекирующихся видов сырья (крекинг остатков нефти, неблагоприятных для крекинга разностей первичных смол, наконец, твердого угля) стоит

и вне сомнений, то экономическая целесообразность парофазной гидрогенизации, по нашему мнению, не может не внушить известных сомнений.

Конкурентом этому варианту переработки, повидимому, с успехом может выступить парофазный крекинг, комбинированный с последующим стабилизационным гидрированием бензина, или каталитический крекинг. Отдать предпочтение парофазной деструктивной гидрогенизации перед парофазным или каталитическим крекингом можно было бы лишь при наличии значительного изомеризационного эффекта в условиях гидрирования в паровой фазе (что, однако, не достигнуто и достижение чего и в дальнейшем, как отмечалось выше, представляется маловероятным).

У парофазного крекинга, в свою очередь, шансы на конкуренцию с парофазной деструктивной гидрогенизацией будут тем более высокими, чем успешней будет разрешаться задача предварительной изомеризации парофазного крекинг-бензина перед стабилизационным его гидрированием.

Переходим к задачам гидрогенизации пека и тяжелых дистиллатов смол на дизельное топливо и смазочные масла.

Метод гидрогенизации может, естественно, прилагаться как к отбензиненной смоле в целом, так и к отдельным ее дистиллатам и пеку порознь. Так как для большинства первичных каменноугольных смол выхода пека колеблется от 25 до 40%, а для генераторных смол они поднимаются и до 50% [215], то простейший технологический план переработки смол, основывающийся на прямой их разгонке и крекинге до кокса пека, относительно мало рационален. Тяжелые дистиллаты в большинстве случаев могут перерабатываться не только деструктивной гидрогенизацией, но и крекингом. Что же касается пека, то его рационально можно перерабатывать, разумеется, только методом деструктивной гидрогенизации (в виду малого выхода жидких дистиллатов при крекинге пека в коксовых кубках).

Так как пек состоит из нестойких в термическом отношении и весьма склонных к образованию кокса полициклических углеводородов, высших фенолов, кислых асфальтенов и т. д., то здесь следует предпочесть максимально низкотемпературный (с минимальным крекингом) вариант гидрирования на средние фракции, принимая меры к возможно полной гидрогенизации ароматических колец в нафтены, обеспечивающей получение качественного дизельного топлива с высоким цетеновым числом.

Задача эта весьма нелегка, и в литературе по гидрогенизации она освещена еще недостаточно. Сюда относятся работы G. Hugel [216] по гидрогенизации пека высокотемпературной смолы и К. И. Иванова [217] по гидрогенизации дистиллатов первичных смол, а также работа Смоленского и Бадзинского [218], посвященная гидрогенизации нефтяного асфальта. Кроме того, этой же теме посвящены работы А. Д. Петрова и Е. А. Пожицовой [219] и А. Д. Петрова, Л. И. Анцус и Д. Н. Андреева [220]. G. Hugel и J. Friess исследовали гидрогенизацию остатков от перегонки высокотемпературной смолы и нашли оптимальные условия гидрирования: температура 300—350° и начальное давление выше 50 ат. Среди продуктов гидрирования фракция с температурой кипения выше 350° представляла собой смазочное масло высокого качества с вязкостью при 20, 50 и 100°, соответственно равной 10,4, 2,5, 1,3° Е.

Несомненно, что относительно низкотемпературное гидрирование с расчетом на максимальные выхода смазочных масел представляет особенно интересный вариант переработки всякого рода тяжелых и сильно ароматизированных остатков от весьма глубокого термического разложения.

Однако в работах G. Hugel, детально освещающих состав пека и структуру многочисленных отдельных его компонентов, весьма глухо говорится о выходах и балансе гидрогенизации, между тем как им был использован для гидрогенизации вместо обычного отравостойкого катализатора гидрогенизации MoS_3 — мало изученный как катализатор гидрогенизации метал-

лический натрий. Смоленский и Бадзинский показали, что гидрогенизация твердого продукта — нефтяного асфальта — требует длительного нагревания для охижения его. В их опытах асфальт превращался на 60% в смесь жидких углеводородов, подобных нефти (за 12 часов нагревания с водородом при 400° и под давлением 100 ат).

Располагая небольшим количеством буроугольных смол: а) челябинских углей и б) углей Средней Азии (между углями Средней Азии и челябинскими существует близкое сходство [221]), мы провели с этими смолами ряд ориентировочных опытов качественного порядка, так как для уточнения вопроса об оптимальных условиях выходов жидких фракций (даже если считать, что эта задача может быть удовлетворительно разрешена в лабораторных условиях) сырья было совершенно недостаточно. В задачу исследования входило: 1) сравнение в качестве гидрирующего катализатора MoS_3 и Na; 2) выяснение принципиальной возможности осуществления далеко идущей гидрогенизации ароматических углеводородов в углеводороды нафтенового ряда.

Поставленные с пеком и тяжелыми дестиллатами эксперименты их гидрирования при начальном давлении водорода 80 ат и максимальной температуре 320—330° привели к следующим результатам.

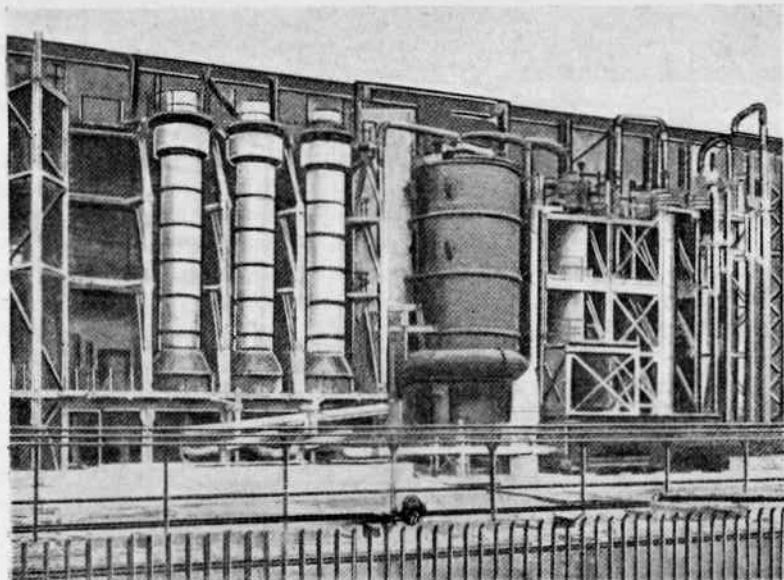
В избранных нами условиях низкотемпературного, но длительного гидрирования происходит достаточно полное освобождение гидрогенизата от балластных в топливном отношении, а зачастую и вредных — кислорода, азота и серы. Гидрирование пека и при весьма низкой температуре (320—330°) носит характер довольно глубокого деструктивного гидрирования, сопровождаясь образованием не только средних и тяжелых дестиллатов (дизельного топлива), но и бензина (последний — в количестве до 10%), а также кокса (карбоидов) и газов крекинга.

Жидкий гидрогенизат представляет собою продукт, состоящий, главным образом, из ароматических и гидроароматических углеводородов, так как гидрирование в нафтенy происходит лишь частично [222].

При сравнении двух катализаторов MoS_3 и Na оказывается, что лучшим является первый, однако нельзя исключать возможности использования также и более дешевого металлического натрия, особенно при трудностях с регенерированием MoS_3 , весьма вероятных при гидрогенизации такого продукта, как пек.

Низкотемпературное гидрирование (по крайней мере, в приведенных условиях опытов) не может служить методом элиминирования ароматических углеводородов, а поэтому средние фракции (дизельное топливо) не могут быть получены вполне насыщенными по характеру составляющих их углеводородов. В особенности это следует сказать о практически возможных условиях гидрогенизации в аппаратуре непрерывного действия и при более высоких температурах, обеспечивающих высокие скорости протекания процесса гидрогенизации. Таким образом, качественное дизельное топливо с малым содержанием ароматических углеводородов, повидимому, более целесообразно получать, удаляя из дестиллатов ароматические углеводороды нагреванием с AlCl_3 (после удаления фенолов), что приводит к получению синтетических смазочных масел (за счет конденсации ароматических углеводородов с олефинами) и дизельного топлива с пониженным, примерно вдвое, содержанием ароматических углеводородов и не нуждающегося в очистке [223]. Преимущества же гидрогенизации пека над крекингом его (в коксовых кубах), как метода получения из пека высоких выходов жидких дестиллатов, вполне очевидны. Однако развития гидрогенизации пека можно ожидать лишь при дешевом водороде, так как расходы последнего на гидрогенизацию пека весьма значительны.

При синтезе бензина из окиси углерода и водорода, по Фишеру и Тропшу (на котором мы детально остановимся в следующей главе), на ряду с бензином получают и тяжелые масла в количестве 10—20% общего выхода продуктов реакции. Фракция этих масел с температурой кипения 240—315°



Фиг. 17. Завод по гидрированию угля в Биллингэме (автоклавы, теплообменник).

и удельным весом $d_4^{20} = 0.776$, состоявшая почти исключительно из нормальных углеводородов парафинового ряда (олефинов было меньше 10%), была подвергнута крекингу Н. Pichler [224]. В табл. 47 показаны свойства полученных крекинг-бензинов с температурой кипения до 200°.

Таблица 47

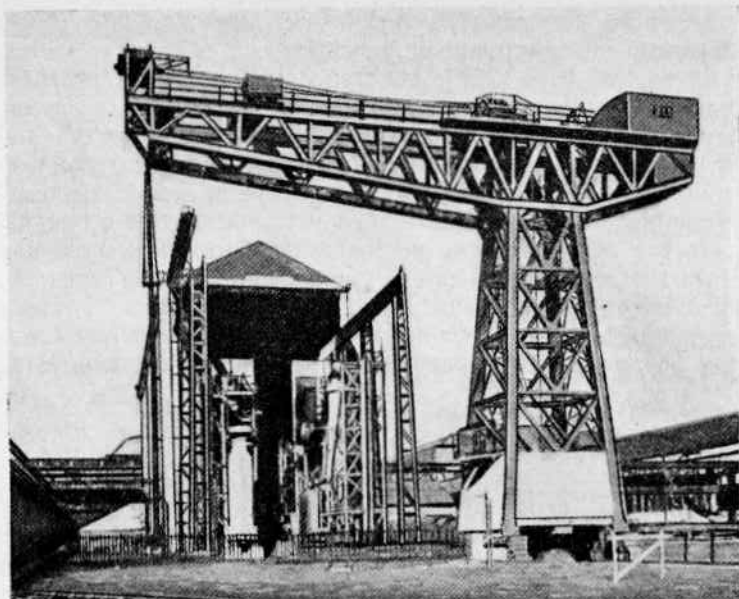
Определения	Крекинг-бензины		Крекинг-бензин, стабилизированный гидрированием
	№ 1	№ 2	
Удельный вес	0.723	0.735	0.725
Докторская проба	положит.	положит.	отрицат.
Смолообразование (в медной чашке)			
в мг	270	261	43
Октановое число	56	64	48.5

В смеси с бензолом октановое число крекинг-бензина оказалось возможным поднять до 88. Алкилирование этиленом не дало положительных результатов. Бензин получился более утяжеленный, и октановое число не возросло.

Был проведен также крекинг под давлением при 400° и в присутствии фосфорной кислоты. При этом выход бензина увеличился до 30.6 % против 21% в тех же условиях, но без фосфорной кислоты.

В заключение остановимся на бензинах, получаемых в Биллингэме (Англия) деструктивной гидрогенизацией каменных углей, данные о которых сообщены К. Gordon [225].

Как известно, в то время как в Германии уже в 1934 г. работала заводская установка с производительностью в 125 000 т бензина из каменных углей (помимо завода в Leuna с производительностью в 325 000 т бензина, получаемого из бурых углей), в Англии с 1927 по 1933 гг. работала лишь опытная установка с производительностью в 10 т в день. В 1933 г. началось строительство большой заводской установки в Биллингэме, рассчитан-



Фиг. 18. Завод по гидрированию угля в Биллингэме. Кран.

ной на ежегодную переработку 10 000 т первичной смолы, 40 000 т креозотового масла и 100 000 т угля. В 1936 г. эта установка (работающая на водороде из водяного газа и получаемом конверсией метана) была закончена и пущена в ход.

Общий вид одного из агрегатов этой установки (автоклавы, теплообменник, подогреватель) представлен на фиг. 17. Для передвижения автоклавов и других деталей служит большой кран на 170 т (фиг. 18). Выход бензина составляет 60 % на уголь и 80—90 % на смолу (при общем расходе угля, учитывая энергетические расходы и получение водорода в 5 т на 1 т бензина). Свойства трех типов бензинов деструктивной гидрогенизации угля, получаемых на установке в Биллингэме, видны из табл. 48.

Бензин № 1 — это бензин сырой, получаемый из угля и подвергнутый лишь легкой очистке. Бензины № 2 и № 3 — это тот же бензин с добавкой различных количеств т. э. с. (а бензин № 3, кроме того, и с несколько облегченным фракционным составом).

Таблица 48

Определения	Бензин		
	№ 1	№ 2	№ 3
Удельный вес	0,740 (45°)	0,734 (38°)	0,730
Начало кипения в °С	35	35	35
Температура, при которой перегоняется 90% объемных	158	160	150
Конец кипения в °С	170	170	165
Октановое число	71—73	80	87
Цвет	→ 25 (Saybolt)	красный	голубой
Содержание серы	0,05	0,01/02	0,01/02
Докторская проба	отриц.	отриц.	отриц.
Содержание смол (в стеклянной чашке) в мг	2,0	до 3,0	до 3,0

Бензин № 3 с октановым числом 87 полностью удовлетворяет требованиям министерства авиации.

Более детальное описание условий гидрирования первичных смол, бурых и битуминозных каменных углей дается в статьях: Sinnat, King, McFarlane [226], M. Pier [227]. Из приводимых в этих статьях данных отметим влияние температуры и давления на длительность жизни катализатора. Чем выше температура реакции, тем меньше выход подвергающегося рисайклингу высококипящего остатка и, следовательно, тем выше производительность установки. Но в то же время чем выше температура, тем быстрее снижается активность катализатора и тем более часто приходится подвергать катализатор регенерации. Снижение активности катализатора выражается в постепенном уменьшении выхода бензина и в увеличении удельного веса продукта. При скорости процесса 10 объемов смолы на 1 объем молибденового катализатора в день изменение катализатора за день при различных температурах выражалось следующим образом:

Температура в °C	400	480	510
Увеличение уд. в. при 15° C. за день	0.0010	0.0028	0.0050
Уменьшение выхода бензина (в %) за день	0.45	0.7	1.0

С другой стороны, переход при температуре 480° от 200 ат к 400 ат снижал увеличение удельного веса с 0.0028 до 0.0010, причем уменьшение выхода бензина снижалось с 0.7 до 0.1. Указанный благоприятный эффект высоких давлений, однако, в значительной степени сводится на-нет более высокими здесь издержками производства, а также падением октанового числа вследствие гидрирования ароматических углеводородов в нафтеновые.

Интересно также отметить высокое содержание окиси углерода в отходящих газах гидрирования бурых углей, обуславливающее меньший расход водорода при гидрировании бурых углей (сравнительно с каменными углями). Наконец, широкий опыт показал целесообразность предложения Pot и Broche [228] подвергать гидрированию угли после полного удаления из них золы в результате растворения углей в таких растворителях, как тетралин, фенол и т. д.

Отметим, кстати, что растворимость в антраценовом масле, первичной смоле и гидрогенизате сланцевой смолы барзасского сапромикста недавно исследована в работе М. К. Дьяковой, А. В. Лозового и В. П. Кардасевич [229], а растворимость бурого угля Александрийского района — в работе М. К. Дьяковой и С. А. Сенявина [230].

ГЛАВА III

СИНТЕЗ БЕНЗИНА ИЗ ГАЗОВ

Синтетические бензины из углеродсодержащих газов получают тремя различными путями:

- а) полимеризацией олефинов газов крекинга нефти (или коксовых газов).
- б) из метана — через ацетилен,
- в) из окиси углерода и водорода.

Рассмотрим последовательно современное состояние химии и технологии этих методов и значимость указанных видов сырьевых ресурсов.

1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Располагая этиленовой фракцией, выделенной из коксового газа в качестве побочного продукта при получении водорода, заводы синтетической нефти имеют прекрасный исходный материал для получения, по желанию, или моторного топлива или смазочных материалов. Содержание этилена в коксовых газах колеблется от 0.8 до 1.2% по объему. По весу это составляет около 2% от количества газообразных продуктов сухой перегонки, или 0.375% от веса переработанного угля. Эти цифры показывают, что этилен — один из важных продуктов коксования, сравнимый по своему значению с аммиаком или бензолом. Средних размеров коксовая установка, перерабатывающая 500 000 т угля в год, может дать до 1250 т этилена, а, следовательно, и такое же примерно количество моторного топлива или смазочных масел. (Наличие здесь же, на заводах коксования, бензола делает, кроме того, эти заводы особенно удобным местом для синтеза этилбензола, весьма ценного компонента высокооктановых моторных топлив).

Количественный состав олефинов по фракциям (на ряду с некоторыми другими компонентами), по американским анализам коксового газа (печи Копперса и для сравнения газа низкотемпературного коксования, полученного в печах Каррика), представлен в табл. 49.

Таким образом, в газах высокотемпературного коксования содержание этилена выше, чем в газах полукоксования, а в этих последних, наоборот, более всего содержится гомологов этилена (пропилена и бутилена). По данным, приводимым Fr. Fischer [231], количество выделяющегося при полукоксо-

Таблица 49

Компоненты	Печи	
	Копперса	Каррика
Этилен	48.8	10.3
Этан	26.3	40.4
Пропилен	5.7	9.8
Пропан	2.1	14.7
Бутилен	3.5	7.6
Бутан	0.8	5.2
Пары жидких углеводородов	12.8	12.1
Содержание водорода в газе	57.1	10.1

вании первичного газа составляет [50—80 м³ на 1 т (примерно, $\frac{1}{3}$ того количества газа, которое выделяется при высоких температурах). Для первичного газа характерно малое количество водорода и большое количество олефиновых углеводородов, которое может достигнуть 15 % от всего количества газа. На выхода водорода и олефинов большое влияние оказывает температура полукоксования, что иллюстрируется таблицей Ферстера [232].

ТАБЛИЦА ФЕРСТЕРА

Проба газа взята	CO ₂ + H ₂	Непредель- ные углево- дороды	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂
	в процентах						
до 420°	15,4	9,6	8,4	10,4	36,6	21,2	5,6
» 520	6,2	5,6	6,2	24,8	40,3	14,4	5,7
выше 500	5,0	2,2	5,2	34,3	41,4	6,8	6,2

Высокое содержание олефинов в первичных газах полукоксования и парофазного крекинга смол (считая, что этот вид крекинга будет иметь предпочтительное развитие в приложении к первичному дегтю) и огромные масштабы высокотемпературного коксования свидетельствуют о том, что углеперерабатывающая промышленность, при надлежащем использовании олефинов, в состоянии дать весьма значительные количества моторного топлива. Однако экономическая значимость проблемы превращения олефинов в моторное топливо заключается не только в рационализации углеперерабатывающей промышленности (в использовании вслед за водородом и других компонентов коксовых газов). Удачное технологическое разрешение этой проблемы (а она сейчас уже, как мы увидим, разрешена) без сомнения обусловит и широкое использование метода парофазного крекинга в переработке природной нефти. Обоснованность этого вывода очевидна уже из приводимых в табл. 50 сравнительных данных анализа газов крекинга в жидкой и паровой фазах [233] (табл. 50).

Таблица 50

Компоненты	Крекинг в %	
	жидкофазный	парофазный
Водород	3	7
Этилен	3,9	27
Пропилен	6,6	16
Бутилен	5,8	9
Метановые углеводороды . . .	80,7	39,6
Бутадиен	следы	1,0

Таким образом, газы жидкофазного крекинга содержат преимущественно парафиновые углеводороды, а парофазного — олефины. Более благоприятный (в антидетонационном отношении) характер бензина парофазного крекинга дополняется более благоприятным (для целей переработки на качественное моторное топливо или химические продукты) характером газов этого вида крекинга.

Количественно ресурсы олефинов в нефтеперерабатывающей промышленности, благодаря колоссальному развитию крекинг-процесса, уже и сейчас, несмотря на преобладание жидкофазного крекинга, весьма значительны.

По данным G. Egloff в 1927 г., например, было получено 200 000 фт.³ крекинг-газов, большей частью весьма нерационально использованных в качестве топлива под котлами. Между тем, термической конденсацией олефинов под атмосферным или высоким давлением легко может быть получено жидкое моторное топливо.

Под атмосферным давлением при пропускании газов через нагретую трубку над Ni и без катализаторов термическая конденсация олефинов изучалась A. Mailhe и Renaudie [234], Pease [235], Wattermann и Tulleners [236] и др. A. Mailhe показал, что над Ni образование жидких алифатических углеводородов наиболее удовлетворительно протекает при 330°. В присутствии геля SiO₂ и при 650° образуются по преимуществу ароматические углеводороды. Отношение к конденсации отдельных компонентов видно из следующего примера.

Бутен-1 при однократном пропускании через гель SiO₂ при 650—670° дает жидкий продукт с выходом в 33 %, на 21 % состоящий из ароматических углеводородов. Бутен-2 при 700° дает жидкий продукт с выходом в 38 %, на 55 % состоящий из ароматических углеводородов, среди которых отмечены таюке и нафталин и антрацен, отсутствовавшие при конденсации бутена-1. Что касается паровой фазы конденсации этилена, то, по Pease, она состоит в том, что этилен превращается в бутилен. К сожалению, строение бутилена, полученного Pease под атмосферным давлением, установлено не было. Под давлением и в присутствии ZnCl₂ этилен (no in statu nascendi из ацетона), как это было установлено А. Петровым и И. Ивановым [237], конденсируется уже при 300—350°, по схеме

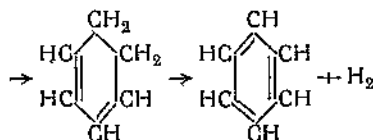
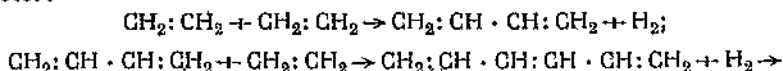


На ряду с этой основной реакцией имели место и другие побочные реакции. Таким образом, было показано благоприятное влияние относительно низких температур и катализаторов на характер термической конденсации олефинов. При 670°, как показал A. Mailhe, на ряду с жидкими продуктами термической конденсации олефинов образуются и газообразные, которые, однако, лишь на 47—52 % имеют олефиновый характер и на 34—38 % состоят уже из метана, что, естественно, не может обещать больших выходов бензина при осуществлении конденсации в этих условиях в циркуляционной аппаратуре.

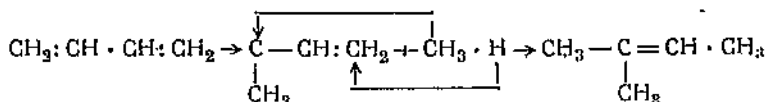
Далее, И. З. Ивановым была выполнена в лаборатории высоких давлений под руководством автора этих строк [238] работа по исследованию термической конденсации этиленового концентрата, получаемого на заводе «Химгаз» при крекинге мазута. Концентрат содержал от 20 до 50 % (объемных) олефинов, а также метановые углеводороды, водород и небольшое количество бутадиена.

Имея в виду воспроизвести минимально усложненную схему пиролиза и получить жидкие углеводороды преимущественно непредельного характера, мы ставили опыты при минимальной возможной температуре, каковая без катализатора и для уже готовых молекул этилена (а не возникающих из ацетона, как то имело место в первом исследовании) оказалась равной 560—580°. Полученные жидкие углеводороды перегонялись в пределах 20—100°, растворялись в значительной степени в H₂SO₄, обладали высокими подными числами и содержали очень мало бензола. Легкость полимеризации этиленового концентрата до жидких углеводородов при указанной относительно низкой температуре и несмотря на большое разбавление метаном и водородом, повидимому, объяснялась наличием в исходном газе, кроме этилена, его высших гомологов. В самом деле, большая, например, легкость полимеризации пропилена была отмечена Ch. D. Hurd и R. Meipert [239]. Интересно также отметить, что исследование адсорбированного силикагелем газового бензина, получающегося при пиролизе нефти, показало большое сходство этого продукта с бензином термической полимеризации олефинов. Это свидетельствует о том, что бензин, образу-

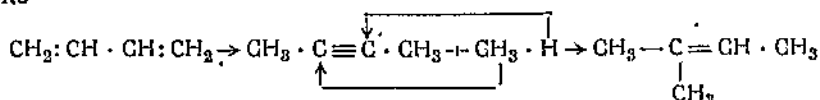
щийся при парофазном крекинге мазута, получается не только за счет распада более высокомолекулярных углеводородов, но что в условиях этого крекинга имеет место также и вторичный процесс полимеризации олефинов крекинга. На ряду с собственно полимеризацией олефинов, при этом происходят, конечно, также и различные реакции конденсации отдельных компонентов газов крекинга. Образование при крекинге нефти и термической конденсации олефинов, бензола, очевидно, идет по схеме Hauge и Wheeler:



Образование при этом также идентифицируемого триметилэтилена, возможно, частично идет по схеме:



или же



т. е. бутадиен конденсируется с метаном вполне аналогично конденсации ацетилен и метана в пропилен, фигурирующей в ряде патентных опубликований. В виду особенно значительного образования диолефинов (и в частности бутадиена), при крекинге нефти в условиях вакуума, а также при гидрировании и полимеризации ацетилен (см. ниже), представляется весьма интересным более детальное изучение возможностей превращения метана и его гомологов в жидкие продукты по вышеуказанному пути.

Во всяком случае, если обогащение олефинами соответствующей фракции коксовальных газов или газов крекинга нефти, перед их термической конденсацией, для повышения выхода жидких продуктов и желательно, то целесообразность сохранения во фракции известного процента метана и его гомологов все же вряд ли подлежит сомнению. Обогащение олефинами концентрата может быть проведено пропусканием газа через адсорбер с силикагелем, который поглощает из концентрата преимущественно и в первую очередь олефины.

Опыты полимеризации этиленового концентрата в присутствии ZnCl_2 и под давлением показали, что, несмотря на присутствие такого специфического катализатора, как ZnCl_2 , исключительно олефиновое направление конденсации здесь не сохраняется. Если ранее при конденсации и крекинге ацетона под давлением и в присутствии ZnCl_2 А. Петрову и И. Иванову и удалось воспроизвести почти исключительно олефиновую конденсацию, то там этилен конденсировался в момент его образования и при более низкой температуре ($280-300^\circ$). С этиленовым концентратом полимеризация при этой температуре шла чрезвычайно медленно, приходилось или сильно увеличивать длительность нагревания или повышать температуру.

Оба эти фактора неизбежно приводили к тому, что на ряду с олефиновым направлением (собственно полимеризацией) шла также и конденсация в сторону образования нафтен и парафинов (а также и углеводородов

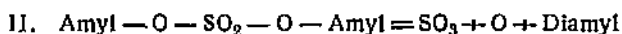
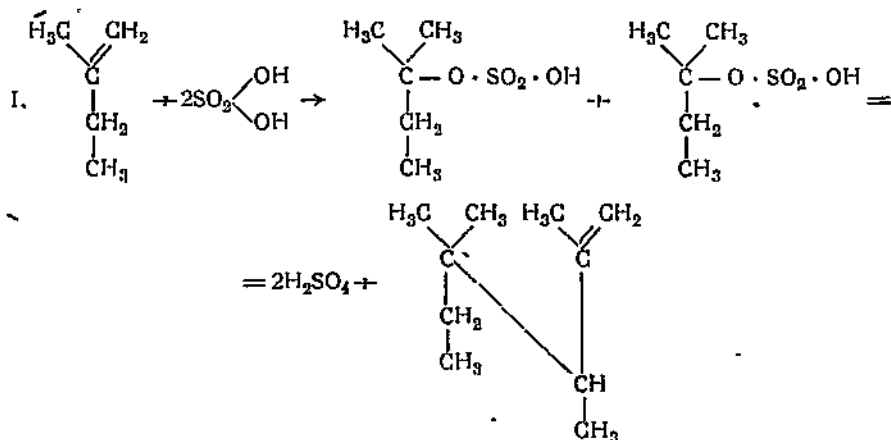
ароматического ряда), причем содержание олефинов в полимеризате уже не превышало 30%.

Таким образом, при полимеризации этиленового концентрата под атмосферным и высоким давлением — как в отсутствии, так и в присутствии катализаторов — получаются не только с различными выходами, но и качественно различные типы бензинов, как мы на то указывали еще в 1932 г. [240].

Какой тип бензина получать более целесообразно в промышленных условиях, может показать лишь опыт работы полужаводских установок и детальное изучение получающейся в том и другом случае бензиновой продукции. В 1932 г. в Риверсайде химиками Universal Oil Product Co. (Pines, Corson, Schaad, Grosse и Komarewsky) были предприняты систематические исследования полимеризации олефинов под атмосферным и высоким давлением, в присутствии и в отсутствии катализаторов, которые завершились в 1935—1936 гг. опубликованием результатов полимеризации олефинов на полужаводских и заводских установках над фосфорной кислотой как катализатором [241].

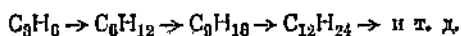
Так возникло осуществление относительно низкотемпературной каталитической полимеризации олефинов на бензин в заводских условиях. Одновременно The Pure Oil Co. (C. R. Wagner) была осуществлена, также на заводских установках, полимеризация при более высоких температурах, но под меньшим давлением и в отсутствии катализаторов [242].

При исследовании полимеризующего действия серной кислоты на олефины, приводящего к образованию полимеров олефинов и отчасти предельных углеводородов, было показано, что реакции здесь протекают по схемам:

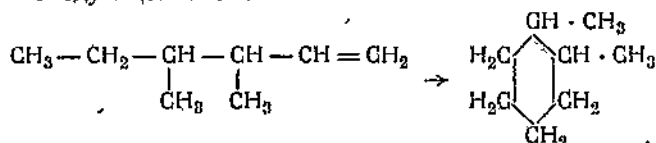


т. е. через неполные и полные эфиры серной кислоты. Полный эфир непрочен, как эфир с третичным углеродным атомом, и легко распадается с выделением предельного углеводорода и кислорода *in statu nascendi*. По аналогичной схеме идет полимеризация и под действием фосфорной кислоты, оказавшейся превосходным катализатором полимеризации.

Кроме того, под действием фосфорной кислоты, хлористого алюминия и других катализаторов полимеры олефинов могут изомеризоваться в нафтен; последние в момент своего образования могут терять водород и давать более бедные водородом моно- и дициклические ароматические углеводороды. Выделяющийся при этом водород *in statu nascendi* может гидрогенизировать олефины и превращать их в парафины. Однако, если полимеризацию пропилена или бутилена под действием фосфорной кислоты вести при низких температурах, то получают только одни олефины:



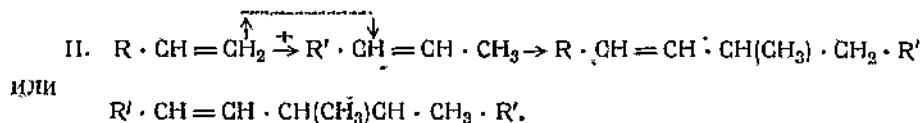
Исследование идущей при более высокой температуре полимеризации этилена под давлением в присутствии фосфорной кислоты показало, что его полимеры в момент их образования могут изомеризоваться в нафтенны. Однако эта изомеризация может происходить только в тех случаях, когда образуются олефины определенной длины и строения. Так, нафтен-диметилциклогексан был найден во фракции продуктов полимеризации этилена с температурой кипения 120—130°. По данным анализа эта фракция содержит октен, повидимому, 3, 4-диметилгексен-1, который изомеризуется, вероятно, по следующей схеме:



Фосфорная кислота, обладающая алкилирующим, изомеризующим и полимеризующим эффектами, была использована в качестве катализатора и в промышленном процессе, разработанном Universal Oil Co. Этот процесс осуществляется при умеренной температуре 446° F (230°C), но при высоком давлении (1500 фн.), 1000 фт.³ газа жидкофазного крекинга дают при этом 3.5 галл. бензина с октановым числом 80—82. Из олефинового концентрата, получаемого из газов парового крекинга (и содержащего до 70 % пропилена и бутилена), выход бензина достигает 15 галл. на 1000 фт.³ газа. Катализатор сохраняет активность в течение 300 часов и легко регенерируется. По добавлению 0.01% ингибитора бензин вполне стабилен. В бензине преобладают, как показало его исследование, олефины изостроения (например, среди олефинов состава C₆ 2-метилпентен-2 и тетраметилэтилен), чем, очевидно, и объясняются его высокие антидетонационные свойства.

Образование олефинов изостроения может идти по различным схемам, например, по схемам I и II.

I. Этилен → изобутилен → тетраметилэтилен → диизобутилен.



Исследование на заводе «Химгаз»¹ полученного у нас методом каталитической полимеризации пропиленов и бутиленов бензина показало, что он содержит от 20 до 30 % ароматических углеводородов, остальное падает, главным образом, на олефины и преимущественно изостроения, о чем свидетельствует относительно небольшое падение октанового числа после стабилизационного гидрирования. (Октановые числа до гидрирования 78—80, после гидрирования 68—70).² Интересно отметить, что такой стабилизированный гидрированием бензин, вопреки ожиданиям, оказался относительно мало чувствительным к т. э. с. (при 2 мл т. э. с. рост октановых чисел не превышал 15—17 пунктов).

Этому факту, по нашему мнению, может быть дано следующее (пока еще гипотетическое) объяснение.

Полимеризация, например, пропилена по схеме I дает димер — гексилен, по строению аналогичный изобутилену (диэтилэтилен), и тример —

¹ Частное сообщение Р. П. Романова; по сообщению Д. М. Рутковского на декабрьской сессии Академии Наук, даже при добавке 2 см³ т. э. с. октановые числа никогда не повышались больше, чем на 17 пунктов, тогда как n-парафиновые углеводороды дают значительно более высокий рост октановых чисел (примерно вдвое).

² Данные контрольных опытов 1938 г. ГИВД, любезно сообщенные В. Н. Покорским.

Данные этой таблицы показывают, что в ряду изомеров с равным количеством боковых цепей детонация возрастает по мере передвижения этих цепей к краям углеводородной цепи.

Наконец, F. Rice показал, что такие углеводороды, как 2, 5-диметилгексан и 2, 6-диметилгептан (т. е. углеводороды, у которых боковые цепи находятся недалеко от конца основной углеродной цепи), дают в присутствии антидетонатора тетраэтилсвинца большее количество молекул продуктов распада, нежели в его отсутствии. Таким образом, для данных углеводородов тетраэтилсвинец служит агентом не понижения, а повышения детонации, способствуя распаду этих углеводородов. Как мы видим, наличие в гексиленовой фракции 2-метилпентена уже доказано, что делает весьма вероятным и присутствие в нониленовой фракции 2, 6-диметилгептана, дающего при стабилизации бензина 2, 6-диметилгептан, который должен снижать приемистость к т. э. с. других углеводородов смеси.

В промышленных установках на полимеризацию идет смесь пропилена с бутиленом (при варьирующем в значительных пределах содержаниях этих компонентов). Попытка исследовать состав получаемого при этом бензина была сделана Tonberg, Nickels, Lovorsky и Fenske [244]. Данные их исследования привели к трем интересным фактам: во-первых, была отмечена пика на фракции, отвечающей 7 углеродным атомам; во-вторых, бромные числа оказались выше теоретически отвечающих моноолефинам; в-третьих, кривые коэффициентов рефракции не имели заметных пик и провалов. Последний факт указывает на преобладание алифатических олефиновых углеводородов и на малое содержание ароматических и циклоолефиновых углеводородов. Высокое бромное число, вероятно, объясняется реакциями замещения, а не присутствием диолефинов, и, наконец, высокое содержание углеводородов состава C_7 — повидимому, конденсацией пропилена с бутиленом. Константы двух выделенных фракций оказались следующими:

I фракция 94,8 — 95,6°	$n_D^{20} = \begin{cases} 1.4109 - 1.4112 \\ 1.4140 - 1.4152 \end{cases}$	бромное число = $\begin{cases} 177 - 182 \\ 188 - 195 \end{cases}$
II " 97,0 — 97,8°		

В этих фракциях по константам считается возможным присутствие гептена-1, гептена-3 и 3-этилпентена-2.

	Температура кипения	n_D^{20}
Гептен-1	94,9°	1.3999
Гептен-3	95,9°	1.4090
3-Этилпентен-2	94,9°	1.4120

Впрочем, действительное присутствие именно этих углеводородов еще строго не доказано.

Для характеристики полимер-бензина интересно привести данные его разгонки, проведенной параллельно с разгонкой крекинг-бензина и бензина прямой гонки, а также выхода (в объемных процентах) от загрузки аналогичных фракций всех трех видов бензинов (табл. 52).

Сначала в промышленных условиях полимеризации на бензин подвергались преимущественно пропиленовая и бутиленовая фракции; последняя давала несколько лучший в антидетонационном отношении бензин. Однако впоследствии было показано, что при повышении температуры полимеризации, примерно на 100°, можно полимеризовать также и этилен.

Данные о полимеризации этилена на ползаводской установке под действием фосфорной кислоты, нанесенной на твердый носитель, опубликованы В. Corson [245]. Как это следовало из предварительных лабораторных исследований, на ряду с собственно полимеризацией протекали и другие реакции: изомеризация и циклизация в нафтенy, дегидрирование и гидрирование, которые если и шли при более низкотемпературной полимеризации пропилена и бутилена, то в весьма скромных размерах.

Таблица 52

Разгонка по Энглеру	Температура кипения бензина (°C)			Температура кипения °C	Выход бензина в объемных % от загрузки		
	крекинг	полимер	прямой гонки		прямой гонки	крекинг	полимер
Начало кипения	30	58	40	35,8—50,5	1,2	5,6	1,7
10%	54	85	70	60,0—63,7	2,2	1,8	0,6
20%	73	91	87	67,5—70,2	4,0	4,4	2,5
30%	94	95	102	70,0—87,3	3,1	3,6	14,1
40%	113	99	113	87,3—92,1	4,4	1,7	7,9
50%	131	103	126	92,1—97,4	1,6	3,3	22,0
60%	152	108	136	97,4—101,7	7,7	3,5	5,0
70%	171	117	154	101,7—117,8	4,8	5,4	10,6
80%	189	135	169	117,8—121,6	4,8	1,8	1,7
90%	208	164	188				
Конец кипения	219	220	210				
Октановое число по мет. методу	66	81	42				

Газ (98 % этилен) пропускался через катализатор, находящийся в вертикальной башне, заключенной в металлической бане (50 % свинца + 50 % олова) с электрообогревом. Режим работы: давление 36 ат (520 фн.) и температура 296 или 324°C. Выход жидких полимеров 7—8 галл. на 1000 фт.³ этилена.

Из каталитической камеры газы и пары образовавшихся углеводородов, под давлением, редуцированным до 3,5 ат, проходили в стабилизатор, из которого непрерывно спускался полимер. Головка состояла в основном из неизмененного этилена (70 %) в смеси с этаном, бутаном, изобутаном, высшими углеводородами и небольшим количеством водорода. На 1 кг катализатора в час получалось 0,08—0,25 л полимер-бензина. В табл. 53 приводятся данные по полимеризации, достигнутые при трех различных рабочих режимах.

Таблица 53

Определения	Режимы		
	A	B	C
Длительность (в час.)	288	192	264
Давление (в ат.)	36,5	36,5	36,5
Температура (в °C)	296	324	324
Скорость газа в л/час на 1 кг катализатора	93	155	211
Длительность контакта (в сек.)	790	420	320
Степень полимеризации этилена в %	73	72	65
Выход полимеризата на 1 м ³ (в л.)	1,07	1,06	0,95
Выход бензина (с т. кип. до 204°)	0,63	0,63	0,62
Удельный вес (при 15,6°) полимеризата	0,7848	0,7852	0,7848
Начало кипения в °C	37	42	44
50% переходит до	178°	169°	157°
95% переходит до	337°	333°	311°
Конец кипения полимеризата	340°	335°	329°

Разгонка полимеризата с водяным паром дала бензин с удельным весом 0,711 и остаток с удельным весом 0,897. У бензина индукционный период смолообразования был невелик (100 мин.), но добавка 0,025 % ингибитора уже повышала его до 1600 мин. Октановое число бензина было 82, начало кипения 41°, на 50 % он перегонялся при 93° и на 95 % при 183°. Полимер

можно было разделить на две части: растворимую в H_2SO_4 (96 %) при 0° и нерастворимую. Растворимость отдельных фракций полимера дается в табл. 54.

Разгонкой нерастворимых полимеров были выделены следующие фракции: 1) 57—65°; 2) 90—92°; 3) 171—176° и 4) 249—253°. Первые

Таблица 54

Температура кипения в °C	% полимеров, растворимых в H_2SO_4	% полимеров, не растворимых в H_2SO_4
30—50	21	79
50—70	24	76
70—100	62	38
100—150	96	4
150—200	52	48
200—250	50	50
250—300	46	54

две фракции составляли соответственно гексан и октан, третья содержала парафины и циклопарафины (вероятно, главным образом, диэтилциклогексан и декан), четвертая — ароматические углеводороды и циклопарафины (тетраэтилбензол и тетраэтилциклогексан). Вообще, как оказалось, ароматические углеводороды в полимеризате впервые появляются во фракции 150—200° и содержатся

в больших количествах в более высоких фракциях. Фракция 220—280° была подвергнута мягкому деструктивному гидрированию (с MoO_3 при 300—325° и 100 ат начального давления водорода). В газах гидрирования найден в значительных количествах этан. Данные анализа жидких фракций гидрогенизата представлены в табл. 55.

Таблица 55

Температура кипения в °C	% ароматических углеводородов	n_D^{20}	%C	%H	Продукты
170—205	50	1.4681	87.8	12.4	$(C_2H_5)_3 \cdot C_6H_4$ (60%) + C_8H_{18}
205—225	50	1.4862	88.2	12.0	$(C_2H_5)_3 \cdot C_6H_4$ (70%) + C_8H_{18}
225—240	75	1.4936	88.2	11.9	$(C_2H_5)_4 \cdot C_6H_2$ (90%) + C_8H_{18}

Из приведенных в табл. 55 данных видно, что ароматические углеводороды в полимеризате представлены, главным образом, полиэтилированными бензолами. Образованием этих углеводородов, вследствие вторичных реакций алкилирования, и объясняется малое содержание в бензине бензола, образующегося, очевидно, в первичных реакциях по схеме Hauge — Wheeler, но затем уводимого в высшие фракции. Олефиновые углеводороды в данной работе исследованы не были, но, судя по значительному содержанию изобутилена и изобутана (до 11.6 % против 0.7 % бутенов) в головке полимеризата и высокому октановому числу бензина (82), при отсутствии или весьма малом содержании бензола и его ближайших гомологов в бензине, следует думать, что полимеризация шла преимущественно по схеме

этилен → изобутилен → диизобутилен

(главная реакция),

а не по направлению

этилен → бутилен → октен-1

(побочная реакция).

В пользу этого вывода говорят также низкие выходы фракции, которые по температурам кипения можно признать за гексан и октан, и наличие явной пиксы на фракции, по температуре кипения отвечающей диизобутилену.

Полимеризация в отсутствии катализаторов, осуществленная The Pure-Oil Co. (C. R. Wagner), ведется при более высокой температуре (510°C), но под меньшим давлением (800 фн.). Газы парафазного крекинга,

содержащие 20—24% этилена, 13—18% пропилена и 6—10% олефинов с четырьмя углеродными атомами, при однократном пропуске через зону нагрева дают 1.7 галл. бензина. При рециркуляции газа выход бензина повышается до 3—3.25 галл. на 1000 фт.³ газа. При использовании олефинового концентрата (получаемого методом селективной адсорбции) выход бензина повышается до 9 галл. Полимеризация без катализаторов осуществляется и при более высоких температурах (550—700°C), и в этих условиях она уже дает полимеризат, состоящий преимущественно из углеводов ароматического ряда [246].

Получающийся при перегонке полимеризата бензин отличается вполне удовлетворительной стабильностью и чрезвычайно высоким октановым числом — 96 (по C. F. Research method). Следует, однако, учитывать, что более высокие у бензинов термической полимеризации, по сравнению с бензинами каталитической полимеризации, октановые числа достигаются ценой снижения выходов (примерно с 15 до 9 галл. на 1000 фт.³ концентрата) и коренного изменения состава углеводородов бензина. Бензин низкотемпературной каталитической полимеризации характеризуется преобладанием углеводородов олефинового ряда (углеводороды ароматического ряда и других классов составляют здесь не более 20—30%). Что же касается бензина высокотемпературной термической полимеризации (осуществленной при 550—700°), то здесь на долю углеводорода ароматического ряда падает до 60—70%, что придает бензину специфический характер и ограничивает возможности его применения.

Ресурсы газообразных олефинов (этилена, пропилена, бутилена), и без того значительные, могут быть легко увеличены пиролизом пропана и бутана, присутствующих в больших количествах как в газах крекинга, так и в газах полукоксования. Не задерживаясь, за недостатком места, на литературе по пиролизу пропана и бутана, отметим лишь посвященную этому вопросу обстоятельную статью G. Egloff, Ch. L. Tomas и C. B. Linn [247]. Выводы этой работы таковы:

1. Пропан подвергается пиролизу при 600, 650 и 700° C под давлением 1 и 7 кг на 1 см²; наивысший выход пропилена — 14% — достигается при 700° под давлением 1 кг на 1 см² при времени контакта 5.4 сек. Наивысшая концентрация этилена — 23.9% — была достигнута при 700° под давлением 1 кг/см² и контакте 19 сек.

2. n-Бутан исследовался при 600 и 650°, под давлением в 1 и 7 кг/см², концентрация n-бутилена в отходящем газе колебалась от 2.5 до 4.8%. Максимальная концентрация пропилена составляла соответственно 16.5 и 17.5%. Время контакта, требовавшегося для получения этих концентраций, было 18 сек. Максимальная концентрация этилена была 21% и получалась она при 650° и контакте в 142 сек.

3. Изобутан исследовался при 650° и давлении 1 и 7 кг/см². Максимальная концентрация изобутилена (21%) была достигнута при контакте в 21 сек. Максимальная концентрация пропилена 12% при контакте в 39 сек.

4. Стабильность исследованных углеводородов уменьшается в следующем порядке:

пропан → изобутан → n-бутан.

Стабильность (термическая стойкость) этих углеводородов в известных температурных границах значительно снижается в результате использования давления.

Количественные возможности производства полимер-бензинов, по подсчетам G. Egloff [248], весьма велики. В 1936 г. в США было получено 2 трилл. куб. фт. природного газа. Его состав: метана 69%, этана 14%, пропана 9%, бутана 5%, тяжелых углеводородов 3%. Полная утилизация только пропана и бутана в состоянии дать 5 млрд. галл. бензина. Кроме того, 3 млрд. могут быть получены из газов крекинга и 1 млрд. из газов, выделяющихся при перегонке нефти, а всего, следовательно, из газовых

ресурсов можно получить 9 млрд. галл., что составило бы почти половину настоящего производства бензина в США, получаемого прямой разгонкой и крекингем. (В 1936 г. было получено 19 млрд. галл. бензина). Из этих 9 млрд. галл. по крайней мере 1 млрд. может быть получен в виде изооктана с октановым числом 100. Производство полимер-бензина на заводах началось лишь в 1936 г., но уже в 1937 г. только Universal Oil Products Co. располагало действующими и заканчивающимися постройкой установками производительностью в 430 000 галл. бензина в день, или 157 000 000 галл. в год. Помимо низкотемпературного каталитического метода полимеризации Universal Oil Products Co., промышленностью еще используются термополимеризация при высоких температурах и низком давлении (метод Pure-Oil Co.) и полимеризация при высоких температуре и давлении [249] (метод Phillips Petrol. Corporation).

Интересной особенностью полимер-бензина является то, что он обладает более высокой ценностью при смешивании, чем бензол или изооктан, хотя его октановое число значительно ниже (81 против 97 и 100). Особенно значителен эффект смешения при добавлении полимер-бензина к низкооктановому бензину (табл. 56).

Таблица 56

% полимер-бензина с октановым числом 81	Октановое число	
	исходного бензина 44	исходного бензина 70
5	48	72
10	52	73
15	56	74
20	59	74

Метод получения бензина каталитической полимеризацией пропилена и бутилена, благодаря усилиям завода «Химгаз», успешно продвигается также и в промышленности СССР. Выработаны оригинальные условия приготовления активного и стойкого катализатора (фосфорной

кислоты, нанесенной на активированный или древесный уголь).

Длительность жизни этого катализатора при 230—250° составляет 600 часов и при 350—400° — 300 часов. Благодаря большей длительности жизни катализатора расход его (не учитывая вполне возможной регенерации) не превышает 6 кг на 1 т бензина, или 40 руб., даже и при современной высокой цене на фосфорную кислоту. На 1 л объема реактора берется 100 г катализатора, что обеспечивает (при 250° и 15 ат давления) достаточно высокую (измеряемую минутами) скорость полимеризации, удовлетворительный фракционный состав бензина с температурой кипения до 175°, и небольшой выход высокомолекулярных полимеров с температурой кипения >175°.

Наконец, установлено, что в результате стабилизационного гидрирования полимер-бензина над Cr_2O_3 при 350—450° получается отличающийся высокой стабильностью предельный бензин с октановым числом (после добавки 2 см³ т. э. с.) 85—87.

Этот бензин в смеси с изооктаном может быть, конечно, использован для составления 100-октанового моторного топлива для авиации. В США, однако, предпочитают иначе использовать полимер-бензин. Там полимер-бензин после стабилизации его ингибиторами добавляется к бензинам прямой гонки для повышения антидетонационных свойств бензинов, применяемых автотранспортом. При этом рационально используется уже отмеченное выше свойство полимер-бензина давать высокие «октановые числа смешения». (Полимер-бензин с октановым числом 80 при смешении с предельными бензинами прямой гонки, в зависимости от рода этих бензинов, ведет себя как компонент с октановым числом 102—94.)

Большое практическое значение этой новой разновидности синтетического бензина стимулирует возникновение все новых и новых исследований, посвященных проблеме полимеризации олефинов.

С. С. Наметкиным и Л. Н. Абакумовской [250] было изучено действие серной кислоты на олефины различного молекулярного веса и структуры,

а С. С. Наметкиным и М. Г. Руденко [251] хлористого алюминия. Характер действия обоих реагентов оказался вполне аналогичным. Прежде всего с большей или меньшей легкостью происходила полимеризация олефинов с образованием ди-, три- и тетрамеров и вообще полимеров исходного углеводорода. Эти полимеры претерпевали далее сопряженные превращения двоякого рода. Часть полимеров подвергалась дегидрогенизации (дегидрополимеризации) с образованием либо высоконепредельных полимеров, либо ароматических углеводородов. Другая часть непредельных полимеров, за счет освобождающегося в процессе дегидрогенизации водорода, претерпевала гидрирование с образованием гидрополимеров предельного характера. Кроме указанных процессов и при действии серной кислоты и особенно резко под действием хлористого алюминия протекали деструктивные полимеризация и гидрополимеризация непредельных углеводородов. Благодаря известному дробящему (крекирующему) действию хлористого алюминия, на ряду с обычными гидро- и дегидрополимерами в конечном продукте реакции наблюдается появление не только продуктов деструкции (крекинга) исходного углеводорода, но и более сложных продуктов реакции, по своему молекулярному весу являющихся как бы промежуточными между мономером и димером, или между димером и тримером и т. д. Это обстоятельство естественно затрудняло выделение отдельных продуктов сложного процесса полимеризации, т. е. отдельных полимеров, гидро- и дегидрополимеров. Среди продуктов действия, например, хлористого алюминия на амилены, каприлен и циклогексен, лишь для случая взаимодействия с циклогексеном и то частично удалось осуществить такое выделение. Среди продуктов превращения циклогексена были идентифицированы два углеводорода: 1) непредельный пентамер циклогексена — тетрациклогексил-циклогексен, 2) тетрациклогексилбензол — продукт дегидрогенизации пентамера.

Сходные схемы полимеризации олефинов и при каталитической полимеризации под давлением развиваются американскими исследователями. В своей статье «Дегидрополимеризация этилена» Komarewsky и Balai [252] отмечают, что при полимеризации олефинов фосфорной кислотой протекают следующие реакции:

- (1) Полимеризация олефинов.
- (2) Циклизация олефинов в нафтенy.
- (3) Дегидрогенизация нафтенy в ароматические углеводороды.
- (4) Гидрирование олефинов [получающихся по реакции (1) водородом, образующимся по реакции (3)].

Преобладают в этом комплексе реакции (1) и (2). При использовании вместо фосфорного катализатора смешанного катализатора (фосфорная кислота + восстановленный никель), при тех же температурах и давлениях, как показали Komarewsky и Balai, можно форсировать так называемую «сопряженную полимеризацию» и значительно усилить реакции (3) и (4). В результате получается продукт с более высоким содержанием ароматических и разветвленных парафиновых углеводородов, как это видно из табл. 57.

Таблица 57

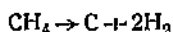
Ріпес-полимеризат [253], получаемый только над фосфорной кислотой				Komarewsky-полимеризат, получаемый над фосфорной кислотой + восстан. Ni			
фракция	парафины	нафтенy	ароматики	фракция	парафины	нафтенy	ароматики
160—160°	10	57	—	121—151°	68.9	12.9	3.8
160—225°	—	72	4	151—180°	30.8	22.3	21.9
				180—225°	5.4	19.9	57.0

В статье Komarewsky и Balai не приводятся данных по антидетонационным свойствам полимер-бензинов, получаемых над смешанными катализаторами. Однако состав бензина дает возможность полагать, что они более высоки. Образование разветвленных олефиновых углеводородов в процессе полимеризации над фосфорной кислотой под давлением может идти не только вследствие реакций собственно полимеризации, но и реакций изомеризации, рассматривавшихся нами выше (гл. II). Так, например, гексен-1 (получившийся по схеме: этилен $\rightarrow$ бутен-1 $\rightarrow$ гексен-1 или по схеме: пропилен $\rightarrow$ гексен-1) изомеризуется под давлением и в присутствии H_3PO_4 , как отмечалось выше, в диметилэтилэтилен (2-метилпентен-2). Изменение условий полимеризации в сторону форсирования реакций изомеризации также могло бы поднять антидетонационные свойства полимер-бензина и, вероятно, улучшить приемистость кт. э. с. стабилизированного гидрированием полимер-бензина.

II. СИНТЕЗ БЕНЗИНА ИЗ МЕТАНА

Метан и его гомологи содержатся в коксовых газах, затем в газах крекинга (и в особенно значительных количествах в газах жидкофазного крекинга); наконец, колоссальные его ресурсы содержатся в природных газах.

Неудивительно, что внимание исследователей давно уже обращено на проблему переработки этого постоянного газа на разнообразные продукты — сажу, водород, метиловый спирт и формальдегид, разнообразные хлорпроизводные и т. д. и в частности на моторное топливо. Однако значительным тормозом для практического осуществления переработки метана является то, что метан из всех углеводородов его ряда разлагается наиболее трудно. Он не изменяется при нагревании без катализаторов до 480° и в течение 6 дней. Весьма слабое разложение отмечается и при 700° . Результаты разложения метана по уравнению



при различных температуре и длительности нагревания приводятся в табл. 58.

Таблица 58

Температура в $^\circ C$	Длительность нагрева в мин.	Количество образовавшегося водорода в %	Количество оставшегося метана в %
985	1	8.8	90.4
1015	60	51.2	48.8
1150—60	60	77.7	22.3
1150—60	180	90.85	9.15

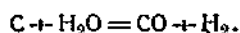
Сходные с этими наблюдениями Bone и Coward [254] результаты показала также и более поздняя работа F. Fischer, H. Pichler, Meyer и Koch [255].

В присутствии никеля (катализатора) разложение начинается при значительно более низкой температуре (при 390°).

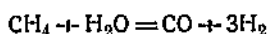
Крекинг метана по этому направлению может служить для получения, с одной стороны, сажи, идущей в резиновую промышленность, для получения типографской краски и для иных надобностей, а с другой — водорода, необходимого различным видам современной переработки нефти (деструктивной гидрогенизации, стабилизационному гидрированию и т. д.). При пропускании метана с большой скоростью через нагретую до высокой температуры узкую фарфоровую трубку, как установлено указанными выше авторами, возможно получение также и жидких углеводородов; в этом случае отделяется сравнительно немного свободного углерода. Например, при

пропускании через трубку в 1 мм диаметром, нагретую до 1100°, метана со скоростью 68 л в час в течение 6 часов было получено 3 г смолы, 6 см³ легкого масла (состоявшего, главным образом, из бензола и его гомологов) и меньше 1 г углерода. Углерод, в зависимости от условий, имел форму компактных листочков или объемистой сажи.

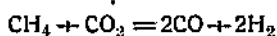
Другим направлением превращения метана является конверсия его в окись углерода и водород (исходная смесь для синтеза метанола и синтина). По патенту, например, Spear [256] метан для этого крекируют в нагретой реторте, и выделившийся уголь подвергают воздействию перегретого пара, осуществляя, таким образом, реакцию образования водяного газа, идущую по уравнению:



F. Fischer и H. Tropsch [257] изучили конверсию метана по уравнению:



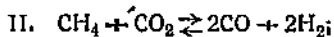
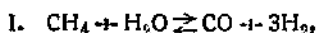
и в частности реакцию



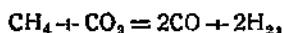
в присутствии различных катализаторов. Наилучшие результаты показали никель и кобальт в смеси с глиноземом. При применении никеля, осажденного на кварцевом песке, при температуре 860—870° и 20 см³ объема контакта и скорости 13.2 л/час, произошло почти полное превращение метана.

То же было отмечено и при замене чистого метана газами коксовых печей. При пропускании же этих газов над коксом (без катализаторов и при 1000°) метан разлагался лишь частично.

Дальнейшее свое развитие метод конверсии метана по уравнениям:



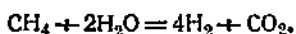
получил в работе F. Fischer и H. Pichler, показавших, что уменьшение давления благоприятствует обеим реакциям. Что касается реакции



то она в присутствии никелевого катализатора полностью сдвигается в правую сторону только при 1/100 ат. Это имеет место при 500—600°. При 400° и 1/300 ат реакция проходит наполовину, при 300° и 1/300 ат. — на четверть.

Скорость реакции растет также пропорционально понижению давления.

Конверсия метана на водород была осуществлена в США в 1932 г. в промышленных условиях на заводах по деструктивной гидрогенизации нефти. Получаемая здесь наряду с водородом углекислота отмывается триэтанол-амином и идет затем на производство сухого льда. Конверсия, таким образом, ведется при избытке водяного пара, по уравнению



У нас над конверсией метана на водород велись исследования в течение ряда лет Клюквиным (Ленинград) и Каржавиным (Москва). В настоящее время метод освоен уже и на промышленных установках и используется для синтеза аммиака.

Для получения из метана водорода и углеводородов (главным образом, олефиновых), предложено было нагревать тонкую струю газа постепенно и равномерно до 950° и продукты реакции удалять под уменьшенным давлением (20 мм) и при охлаждении. Образованию олефинов способствует также применение в качестве катализаторов BaSO₄, ZnO и других соединений.

Разложение метана на ацетилен и водород по уравнению



может быть осуществлено и термическим путем и под действием тлеющих разрядов или вольтовой дуги. Первый путь связан с необходимостью расходовать огромные количества метана на нагрев до требующихся для разложения высоких температур; два других метода позволяют использовать для разложения метана энергию извне, например, гидроэлектроэнергию.

При использовании вольтовой дуги, действие которой изучалось Sontardi [258], выходы ацетилена были невелики, так как они определяются скоростью охлаждения газа, а автор не располагал методом достаточно быстрого охлаждения.

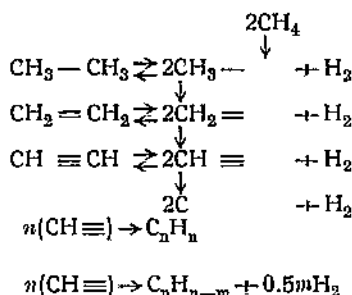
Однако, согласно докладу директора I. G. Farbenindustrie C. Crauch [145, 146], в электрической печи Schönherr удалось провести полностью конверсию метана на ацетилен. Расход энергии при этом был относительно невелик. 1 kWh давал 85—90 л ацетилена, вследствие чего эффект использования энергии составлял 30—40 %, в процессе же образования окислов азота сжиганием воздуха использование энергии не превышало 2—3 %.

Обзор многочисленных исследований по термическому разложению метана дан в статье G. Egloff, R. Schaad и C. Lowry [259].

Температура, при которой метан начинает подвергаться термическому разложению, варьирует в соответствии с условиями эксперимента. В отсутствие катализаторов метан начинает медленно разлагаться при 650—700°. В присутствии палладия он разлагается при 250°, с никелем — при 320°.

Катализаторы благоприятствуют распаду на углерод и водород, делая это направление разложения главным. Но при разложении метана распад на элементы не является единственным направлением, на ряду с ним имеет место также и образование углеводородов, содержащих более одного атома в молекуле. К числу этих углеводородов относятся: этан, олефины и диолефины (этилен, пропилен, бутadiен), а в определенных условиях и ацетилен, а также заметные количества ароматических (бензола, толуола, ксилола, нафталина, антрацена).

Первой ступенью распада метана, по мнению Bone и Coward [260], F. Fischer [261] и др., является образование свободных радикалов ($-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$). Диссоциацию и дальнейшие пути рекомбинирования этих радикалов Stanley и Nasch [262] схематически изображают следующими равновесиями:



Систематическое изучение распада метана на углерод и водород и на олефины, ацетилен и углеводороды ароматического ряда привело уже к некоторым достижениям, в частности вследствие технологических аппаратурных усовершенствований. Если ранее распад метана на углерод и водород давал не более 1—2 фн. сажи на 1000 фт.³ газа, то в настоящее время, по сообщению Junker [263], уже удается получать на модельной установке 13.5 фн. сажи, а на заводской установке около 7 фн. сажи на 1000 фт.³ газа.

При желании задержать распад метана на стадии промежуточных продуктов видоизменяют крекинг метана, осуществляя его уже в печи не-

сколько иного устройства, причем метан пропускается через раскаленную трубку, а жидкие продукты крекинга осаждаются затем из газа с помощью электрического смолоосадителя (типа Коттреля) и улавливаются с помощью адсорбера.

Образованию олефинов способствуют относительно низкие температуры, не превышающие 1000° . В этих условиях (т. е. при крекинге, ведущемся при 1000° и под атмосферным давлением) содержание этилена в газах крекинга составляет, впрочем, лишь 2.8 %, но оно быстро возрастает с уменьшением давления, причем при уменьшенном давлении к олефиновым углеводородам нередко примешан и бутadiен. Ацетилен при обычных условиях крекинга содержится в продуктах пиролиза в ничтожных количествах, но содержание его в газах пиролиза достигает значительных размеров, при весьма высоких температурах, порядка $2500-3000^{\circ}$. Наилучшие выходы ацетилена были достигнуты Peters и Meyer [264], которые получили ацетилен с выходом в 35—67 % на разложенный метан, быстро пропуская газ под давлением в 50 мм через вольфрамовую нить, нагретую до $2200-3000^{\circ}$ (эти выходы не уступают выходам ацетилена, получаемого под действием вольтовой дуги).

Ароматические углеводороды обычно получают при температурах $850-1200^{\circ}$, т. е. более высоких, чем оптимальные температуры для образования олефиновых углеводородов, и при тщательном регулировании нагрева и скоростей прохождения газа. Исследования влияния температур и времени контакта на выход ароматических углеводородов принадлежат: F. Fischer [265], Stanley и Nash [266], Vysoky [267], Hague и Wheeler [268], Chamberlain и Blom [269] и др. [270]. Anglo-Persian Oil Co. и некоторые нефтеперерабатывающие предприятия США располагают уже не только ползаводскими, но и заводскими установками по пиролизу метана и метансодержащих газов на ароматические углеводороды. В настоящее время на заводских установках Anglo-Persian Oil Co. из 1 000 000 фт^3 газа, состоящего на 80 % из метана, получается 220 галл. бензола. Газ, более богатый высшими гомологами метана, дает до 770 галл. бензола на 1 000 000 фт^3 газа.

Бензол — главный компонент жидких продуктов пиролиза метана и обычно составляет не менее 50 % этих продуктов [271]. Бензол сопровождается нафталином и антраценом. Отложение углерода в этом процессе сводят к минимуму, используя для этого высокие скорости прохождения газа через реакционную зону.

Положительная сторона термического разложения метана на жидкие углеводороды заключается в возможности осуществлять это разложение на относительно небольших установках и в отдаленных и глухих районах, отрицательная сторона — низкие выходы конечного целевого продукта (всего 0.22 галл. на 1000 фт^3 газа).

К тому же в качестве моторного топлива может быть использована лишь часть жидкого полимеризата. Выхода моторного топлива могут быть увеличены при проведении процесса в две стадии, т. е. при крекировании метана на ацетилен и водород в оптимальных для этого процесса условиях и при превращении полученных ацетилено-водородных смесей в моторное топливо тоже в оптимальных для этого последнего процесса условиях.

Термический крекинг метана на ацетилен, по частным сообщениям, прошел уже в Германии стадию оформления в ползаводских установках, но в литературе данные о принципах устройства этих установок, выходах и т. д. еще отсутствуют.

В основу крупной установки, повидимому, положены данные исследования F. Fischer и H. Pichler [272]. По их данным, при $1000-1200^{\circ}$ метан превращается в ацетилен на 25 %, при $1400-1600^{\circ}$ на 70—80 %. При более низких температурах наряду с ацетиленом образуется бензол, при более высоких — только ацетилен. Образованию ацетилена, кроме того, способствует крекинг метана в вакууме. В то время как под атмосфер-

ным давлением метан максимально на 9 % превращается в бензол и на 22 % в ацетилен, в тех же условиях при $1/10$ ат метан на 70—80 % превращается в ацетилен.

Больше данных имеется по крекингу метана на ацетилен под действием электрических разрядов. К. Peters и L. Neumann [273] в своей недавно опубликованной статье приводят детальное описание установки по крекингу метана под действием электрических разрядов производительностью в 500 л/час. Разрядная трубка этой установки представляет собою стеклянную трубку изенского стекла, диаметром в 50 мм, электроды которой отстоят на 15 см. В качестве источника тока используется городской переменный ток в 50 пер., трансформируемый затем масляным трансформатором.

Нагрузка трансформатора в первичной цепи 1—1.2 kW, напряжение на электродах в трубке 2100—2200 V и сила тока в разрядной трубке 400—450 mA. Разрежение в трубке поддерживается на 40—50 мм.

Коксовый газ, содержащий 24 % метана и пропущенный через эту установку со скоростью 500 л/час, давал газ, содержащий 7 % ацетилена и 1—1.5 % этилена. Ацетилен из этой смеси можно выделить, например, адсорбцией его ацетоном под давлением и направить на нужды органического синтеза (производства растворителей, пластических масс, синтетического каучука и т. д.).

Однако такое выделение ацетилена сопряжено с дополнительными расходами, сдерживающими развитие метода получения ацетилена из метана, который, впрочем, несмотря на это, имеет все шансы успешно конкурировать с методом получения ацетилена из карбида кальция.

Литература по крекингу метана при различных электрических параметрах как в дуге, так и в разрядах весьма велика. Остановимся лишь на важнейших исследованиях. Эффект действия дуги высокого напряжения на чистый метан был изучен Stanley и Nash [274]. Главными продуктами реакции были ацетилен, углерод, жидкие и твердые углеводороды; кроме того, были констатированы небольшие количества этилена и диацетилена ($\text{HC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$).

Полученные легкие масла отличались высокой непредельностью, имели тенденцию быстро осмоляться и давали взрывчатые серебряные производные, что указывало на присутствие гомологов ацетилена. Из высокомолекулярных фракций жидких продуктов были выделены нафталин и аце-нафтен.

Frölich, Whiate, Urmacher и Tufts [275] приводят данные опытов по разложению метана в обыкновенной угольной дуге. При всех условиях ацетилен был главным продуктом. Отложение углерода устранялось, а выход ацетилена заметно увеличивался при разведении метана водородом. При отношении метана к водороду 1 : 2 более 51 % метана превращалось в ацетилен при однократном пропуске через дугу.

В СССР крекинг метана на ацетилен исследовался Н. И. Кобозевым и С. С. Васильевым (лаборатория неорганического катализа МГУ) и Д. К. Коллер («Химгаз», Ленинград). Н. И. Кобозев и С. С. Васильев, крекируя предельную часть газов крекинга (65—85 % CH_4 , 6—8 % C_2H_6 , остальное водород), установили, что при термическом крекинге выход ацетилена может быть доведен до 10—12 % при расходе энергии, эквивалентном 12 kWh на 1 м³ ацетилена (83 л на 1 kWh).

С учетом же предложенного ими принципа адиабатического докрекирования можно снизить расход энергии до 8 kWh (125 л на 1 kWh), повысив процент C_2H_2 в конечном газе до 15—16. При электрическом крекинге в присутствии паров ртути и при доведении концентрации ацетилена в отходящем газе до 16—17 % расход энергии составлял 13 kWh на 1 м³ (77 л на 1 kWh).

Если же ограничиться концентрацией ацетилена в отходящем газе в 8 %, то при электрическом крекинге в присутствии ртутного пара можно снизить расход энергии до 9 kWh на 1 м³ (111 л на 1 kWh). Полезный крекинг (пони-

мая под ним отношение количества метана, превращенного в ацетилен, к количеству распавшегося метана) в обоих случаях составлял 60—80 %.

Следовательно, 40—20 % углеводородов распадается до угля.

Д. К. Коллер [276] показал, что образующаяся при крекинге метана в разрядах сажа остается взвешенной в газе, и большая часть ее выносится газом из реактора. Взвешивание оставшейся на стенках трубки и электродах сажи показало, что для оптимальных условий образования ацетилена на 1 л пропускаемого 90% метана в реакционной трубке отлагалось 0.05—0.8 мг сажи, что составляет 8—12 % всей образующейся при реакции сажи. (При разбавлении водородом отложение сажи сильно снижается, но такое разбавление влечет за собой образование разведенных ацетилено-водородных смесей, выделение из которых ацетилена связано с значительными затратами.)

При получении ацетилена из метана в тлеющих разрядах и при использовании концентрированных смесей (содержащих 80—90 % CH_4) методом последовательного электрокрекинга удается получить газ, содержащий 16.5 % ацетилена при затрате 13—14 kWh на 1 м³ C_2H_2 .

Область оптимальных давлений не ограничивается 40—60 мм ртутного столба, как указано в работе Peters и Franschke [277], а может быть изменена при изменении электрического режима в сторону больших давлений. С технико-экономической стороны это представляет большой интерес, так как работа при больших остаточных давлениях упрощает вакуумную установку и уменьшает расход энергии на откачку газа.

К сожалению, эти интересные результаты советских исследователей, обещающие заметно снизить расход энергии на 1 м³ ацетилена, получаемого из метана (по сравнению с энергетическими затратами, требующимися для получения 1 м³ ацетилена через карбид кальция), еще не проверены и не уточнены на укрупненных установках.

В связи с ростом энерговооруженности промышленности и ростом производства карбида кальция (мировая продукция карбида кальция в 1934 г. достигла 3 млн. т), а также успехами крекинга метана и метансодержащих газов, пирогенная и каталитическая полимеризация ацетилена, начало изучению которой было положено еще в 1866 г. знаменитыми работами M. Berthelot, в течение последних 10—15 лет подвергалась весьма детальной разработке.

Н. Д. Зелинский [278] исследовал полимеризацию ацетилена над активированным углем при 650° и показал возможность образования при этом с выходом в 70—74 % жидкого полимеризата, 35 % которого представлял собою бензол. А. Е. Чичибабин [279] достиг над глиноземом выхода полимеризата в 60 %. Covache [280] над кварцевым и фарфоровым контактами при 700° получил полимеризат лишь с выходом в 25% и поэтому выразил сомнение в технической применимости этого метода для синтеза ароматических углеводородов; последнее, однако, опровергается Fujio [281], получившим полимеризат с выходом в 82 %. Iki [282] отметил, что для целесообразного хода пирогенной полимеризации ацетилена имеет значение не столько химический состав контакта (каолина или угля) и выбор оптимальной температуры, сколько выбор правильного соотношения между температурой и скоростями прохождения газа при тщательном устранении возможности местного перегрева. Метод устранения вредного влияния на ход процесса теплоты реакции на технической установке был разработан Conte [283], использовавшим ее для нагрева реакционной камеры и начального подогрева газа.

По Schläpfer и Brunner [284], пирогенную полимеризацию ацетилена целесообразно вести даже в отсутствии каких-либо контактов в гомогенной газовой фазе. Этими авторами исследована кинетика полимеризации в интервале 30—500° и отмечено, что увеличение поверхности не вызывает увеличения скорости процесса. Последнее утверждение, впрочем, оспаривается N. Pease [285]. Целесообразность ведения пирогенной полимеризации одного

ацетилен под высоким давлением весьма сомнительна, в виду взрывчатости ацетилена, склонного в этих условиях распадаться на углерод и водород, хотя опыт получения желтого масла (состав которого не был исследован) и был воспроизведен Briner и Wroschinsky [286] нагреванием ацетилена при 200° и 300 ат давления. По F. Fischer [287], целесообразнее вести пиро-генную полимеризацию ацетилена даже при пониженных давлениях или в присутствии нейтральных газов, что способствует преимущественному образованию легких масел.

Но, повидимому, больший интерес и значение, чем высокотемпера-турная пирогенная конденсация ацетилена на ароматические углеводороды (значительная часть которых относится к высокомолекулярным углеводородам, имеющим малое техническое значение), имеет гидрирование ацети-лена разведенных ацетилено-водородных смесей в этилен, а также полиме-ризация этих смесей в моторное топливо, состоящее из алифатических углеводородов.

Гидрирование и полимеризация ацетилено-водородных смесей ведется над восстановленным никелем. Как было показано еще Sabatier и Senderens [288], при пропускании ацетилено-водородных смесей над восстано-вленным никелем при 180°, кроме этилена и этана, получается еще бес-цветная жидкость, пахнущая керосином, оказавшаяся при исследовании смесью метановых, этиленовых и ароматических углеводородов.

Варируя условия, Sabatier и Senderens полагали, что им удавалось получать смесь углеводородов, подобную пенсильванской (при избытке водорода), бакинской (из смесей с меньшим содержанием водорода), а также промежуточным нефтям.

Однако все эти выводы авторами были сделаны на основании опытов весьма малого масштаба; они основывались, главным образом, на анализе отходящих газов и не выделяли для исследования сколько-нибудь замет-ных количеств жидких продуктов, а потому, строго говоря, эти выводы, особенно при учете новейших экспериментальных данных, следует считать еще нуждающимися в проверке.

Проблема неполного гидрирования ацетилена только в этилен предста-вляет часть процесса гидрирования и полимеризации ацетилена. Согласно патенту Caro [289], эта задача может быть решена (и образование этилена сделано главным продуктом) при использовании в качестве катализатора металлов платиновой группы в смеси с металлами щелочного характера.

Значительно труднее вести эту реакцию над никелем, который обычно проводит гидрирование до этана. Однако Ross, Culbertson и Parsons [290] удалось и над свежевосстановленным никелем получить этилен с выходом в 80 %, но при пропускании через контакт смеси р а в н ы х объемов ацети-лена и водорода.

Из новейшей литературы по гидрированию ацетилена отметим патент I. G. Farbenindustrie [291], защищающий получение этилена из ацетилена при пропускании ацетилено-водородной смеси над палладием на кизельгуре, распределенным в инертной среде (декалине), при температуре 100°. Morris и Reyerson [292] исследовали гидрирование ацетилена в этилен над пал-ладием — платиной и медью на силикагеле. Лучшие результаты показал палладий. Bourgel и Gredi [293] исследовали механизм каталитического гидрирования ацетилена над палладием. Они показали, что сначала гидри-руется тройная связь, а затем двойная. В другом своем патенте I. G. Far-бенindustrie защищает в качестве катализатора для гидрирования алюминий и церий. Lonza-Werke отмечает, что добавление к ацетилено-водородным смесям азота или метана повышает выходы этилена. I. G. Farbenindustrie рекомендует также добавление 5—20 % водяных паров и проведение гидри-рования над окисями никеля и алюминия на пемзе или над окисями никеля, кобальта и хрома на том же носителе.

Наконец, недавно интересную работу по гидрированию ацетилена в эти-лен опубликовал H. Pichler [294]. До сих пор удовлетворительные резуль-

таты по гидрированию ацетилена в этилен получались со смесями, не содержащими избытка водорода. Н. Pichler же в качестве исходного сырья взял смесь, получающуюся при крекинге метана и содержащую 10 % ацетилена и 90 % водорода. В качестве катализаторов были использованы: железо, кобальт, никель, молибден и смеси этих металлов (5 г металла на 30 г штутгартской массы составляли контакт, заполнявший трубку длиной в 25—30 см). Опыты велись при атмосферном давлении и скорости пропускания газа 50 л/час и под давлением $\frac{1}{10}$ ат и скорости пропускания 5 л/час. Лучшие результаты показали контакты: Ni, Ni + Fe, Ni + Mo. При 200° они превращали ацетилен полностью в этилен и этан. Исследование влияния при активном катализаторе (Ni + Mo) температуры на соотношение в выходящем газе между этиленом и этаном показало, что чем ниже температура, тем выше содержание этилена и ниже этана, и наоборот, и что при пропускании смеси со скоростью 4 л/час при температуре 50—60° отношение этилена к этану было 5 : 1 (тогда как при 200° оно составляло 1 : 3).

Весьма большое влияние на соотношение в выходящем газе между этиленом и этаном оказывала также длительность протекания реакции (скорость газового потока). С ростом скорости потока падали выходы этана и улучшались выходы этилена. В качестве побочных продуктов получались и высшие непредельные и предельные жидкие углеводороды. С ростом скорости потока от 1 до 100 л/час выход этилена повышался с 1 до 7 % (объемных), а этана параллельно падал с 9 до 1—2 % (при всех указанных скоростях ацетилен исходной газовой смеси гидрировался полностью). В виду показанного большого влияния на характер гидрирования длительности контакта были поставлены опыты в трубках с различной длиной слоя катализатора. При длине слоя 25 см и скорости 30 л/час большая часть ацетилена гидрировалась в этан, в то время как при длительности контакта в 5 раз меньшей (достигавшейся увеличением скорости пропускания до 150 л/час) главным продуктом (при той же длине слоя катализатора — в 25 см) был этилен. Этот же результат (образование, главным образом, этилена) был получен и при скорости 30 л/час, но при длине слоя катализатора в 5 см. При увеличении скорости газового потока до 150 л/час, при той же длине слоя катализатора в 5 см половина ацетилена в отходящих газах оказывалась не превращенной.

При работе с одной и той же скоростью потока, но при различных давлениях результаты также соответствовали различным длительностям контакта (табл. 59).

Таблица 59

№ опыта	Содержание C_2H_2 в смеси 100%; скорость газа 10 л/час; температура 250° С			
	давление в ат	% C_2H_2	% C_2H_4	% C_2H_6
1	1	0.0	1.7	7.0
2	$\frac{1}{20}$	0.0	6.0	0.7

При 1 ат главным продуктом был этан, при $\frac{1}{20}$ — этилен (в обоих случаях побочными продуктами были высшие углеводороды).

При одной и той же длительности контакта (т. е. при работе со скоростью 50 л/час и 1 ат или со скоростью 5 л/час и $\frac{1}{10}$ ат) характер превращения при 1 и $\frac{1}{10}$ ат оставался одинаковым. Для оценки влияния давления была проведена еще одна серия опытов с равной длительностью контакта и со скоростью потока, возмещавшей по мере роста давления (табл. 60).

№ опыта	Содержание ацетилена в смеси 10%				
	давление в ат	скорость газового потока в л/час.	% C ₂ H ₂	% C ₂ H ₄	% C ₂ H ₆
1	1/20	5	3.2	3.2	—
2	3/10	10	4.0	2.0	—
3	1/5	20	3.2	5.0	1.1
4	1	100	0.0	6.4	1.4

Из приведенных в табл. 60 данных видно, что работа под вакуумом, при равных длительностях контакта для реакции гидрирования и полимеризации ацетилена, не представляет никаких преимуществ. Это вполне понятно и из того, что реакция гидрирования ацетилена сопровождается уменьшением объема.

Кроме того, из приведенных данных можно сделать тот вывод, что повышение давления выше 1 ат должно позволить еще выше поднять скорость газового потока, что сопряжено с очевидными преимуществами в технико-экономическом отношении. Кроме указанной работы, в Institut für Kohlenforschung (в Мюльгейме) за последнее время был проведен и ряд других работ по гидрированию и полимеризации ацетилена с ориентацией на достижение максимальных выходов уже не этилена, а жидких продуктов [295]. К. Peters разработал и осуществил для проведения этой реакции аппаратуру крупного лабораторного типа. В этой аппаратуре коксовый газ сначала с помощью электрических разрядов превращался в газ, содержащий 7% ацетилена (детальнее этого рода аппарата уже описывалась выше), а затем смесь проводилась через контактный аппарат для каталитического гидрирования и полимеризации (с никелевыми и никель-железными контактами). Из 32 м³ коксового газа, подвергнувшегося действию разрядов и пропущенного затем через никель-железный контакт в течение 65 часов, было получено 1,7 л жидких продуктов полимеризации. В пересчете на ацетилен выход жидких продуктов составлял 52,6%. Примерно те же результаты и в тех же условиях (под атмосферным давлением и при 180°) были достигнуты также и D. Binnie [296]. Опирируя с сильно разбавленными смесями ацетилена (4%), автор установил возможность проводить обращение последнего с выходом в 50—60% в бензиновые углеводороды. D. Binnie показал, что ацетилен при этом может быть обращен, главным образом, в жидкие олефиновые углеводороды. Принцип его метода заключается в восстановлении ацетилена над Ni + Fe катализатором до этилена (причем предотвращение дальнейшего гидрирования до этана достигалось добавленным к газовой смеси окиси углерода) и в полимеризации образующегося этилена при температурах ниже 200°. В этих условиях полимеризации этилена *in statu nascendi* у него получались жидкие олефины с температурой кипения до 85° над Ni, при добавлении же следов серы у него получался конденсат с выкипанием до 200°. Binnie показал, кроме того, что те же результаты (и притом дополнительно весьма удобная смена утомленного никелевого катализатора свежим) достигаются при введении в газовую смесь 4% никелькарбонила. Данные ряда опытов Binnie приводятся в табл. 61.

По данным предварительных исследований бензина, получавшегося в Institut für Kohlenforschung, этот бензин также состоял почти исключительно из непредельных и ароматических углеводородов, причем 75% смеси жидких углеводородов кипели ниже 150°. Освобожденный от жидких продуктов газ содержал 5% этилена. По мере утомления катализатора содержание этилена повышалось. Более детальное исследование получающегося под атмосферным давлением жидкого полимеризата было произведено L. Neumann [297], в распоряжении которого было 2 л полимеризата (полу-

Таблица 61

(Кварцевая трубка диам. 4,3 см и 30 см длины, катализатор Ni + 40% Ni-карбонила)

Температура в °C	Скорость проп. в объемах в мин.	Время опыта в час.	Состав входящего газа в %			Выход бензина
			N ₂	H ₂	C ₂ H ₂	
350	2.2	16	76	20	4	33
205	1.0	18	76	20	4	33
190	0.5	20	76	20	4	62
130	0.5	17	—	96	4	40
130	0.2	42	78	18	4	54

ченного над Ni + Fe контактом, взятым в пропорции 19 : 1). 10 % полимеризата представляли собою сконденсировавшуюся в приемнике смолу, а 90 % отогнанную из активного угля легкую фракцию. Смола имела глубокий коричневый цвет и удельный вес $d_4^{10.5} = 0.825$; легкое масло (содержавшее еще заметные количества газойля) — светлый оливково-зеленый цвет и удельный вес $d_4^{10.5} = 0.7563$. Запах сырого продукта неприятен и напоминает крекинг-бензин.

По данным элементарного анализа, отношение C : H в сыром продукте было 1 : 1.8. Результаты предварительной разгонки по Энглеру приводятся в табл. 62.

Таблица 62

Температура кипения в °C	Объемный %	Температура кипения в °C	Объемный %	Температура кипения в °C	Объемный %
до 40	2	до 80	36.4	до 130	69.4
» 50	6.4	» 90	44.4	» 150	78.4
» 60	15.0	» 100	53.7	» 170	82.6
» 70	25.6	» 110	61.6	» 200	88.4

Содержание кислорода в сыром продукте, несмотря на краткий контакт с воздухом, превышало 1 %. Это быстрое поглощение кислорода объясняется наличием непредельных циклических углеводородов (нафтиленов), присутствие которых в дальнейшем было доказано. Эти легко окисляющиеся углеводороды давали окиси; кислот, альдегидов и кетонов найдено не было.

Из 1540 мл сырого продукта было отогнано 1160 мл бензина с температурой кипения до 150°. Бензин имел удельный вес $d_4^{20} = 0.706$ и иодное число по Wijs 287, которое при среднем молекулярном весе 80 должно было бы при наличии лишь одних олефинов отвечать содержанию олефиновых углеводородов в 90—100 % (на самом деле, в виду наличия диолефиновых углеводородов, содержание олефинов было ниже).

Многочисленной фракционировкой в колонне Видмера бензиновая фракция была разогнана на узкие фракции, среди которых были идентифицированы: пентен-1 (т. кип. 31°), пентен-2 (т. кип. 36°), гексен-1 (т. кип. 63°), бензол и, весьма вероятно, изопрен (т. кип. 34°) и циклогексен (т. кип. 84°). Парафиновые углеводороды не были найдены. В результате этого исследования состав бензина из ацетилен (получаемого при 180° и под атмосферным давлением) был выражен следующими данными:

25% фракции с т. кип. ниже	30°
6% пентенов	
6% фракции с т. кип. . . .	40—60°
20% гексена	
4% бензола	
10% фракции с т. кип. . . .	70—85°
30% фракции с т. кип. выше	85°

На основании своих исследований, Л. Неуманн пришел к выводу, что полимеризат, особенно в смеси с бензином предельного характера, может быть использован в качестве моторного топлива.

Под повышенным давлением (очевидно, благоприятствующим протеканию данной реакции, идущей с уменьшением объема) каталитическое гидрирование и полимеризация ацетиленов впервые были проведены А. Д. Петровым и Л. И. Анцус [298]. Для опытов служил трехлитровый автоклав, нагревавшийся в электрической печи. В автоклав загружался катализатор (восстановленный никель, нанесенный на пемзу) в количестве по объему примерно $\frac{1}{3}$ емкости автоклава, после чего туда накачано было 3 ат C_2H_2 и 15 ат H_2 и автоклав нагрет до 170° . Давление, поднявшееся до 25 ат, начало быстро падать, и через полчаса ток был выключен, и давление (по охлаждении автоклава) оказалось равным 10 ат. Газовый анализ показал, что в этих условиях ацетилен полностью прогидрировался в этан (ацетилен и этилен отсутствовали). Затем без раскрытия автоклава был проведен ряд опытов в следующих условиях: 3 ат H_2 , 3 ат C_2H_2 и 12 ат азота; температура в некоторых опытах была той же (170°), в других несколько снижалась ($90-120^\circ$). После каждого опыта газ для поглощения паров бензина пропускался через силикагелевый адсорбер, после чего брался на анализ. Газовый анализ показал отсутствие ацетилена и наличие этилена, этана и водорода.

Жидкие продукты были отогнаны из адсорбера с перегретым паром. Они перегонялись в пределах $60-160^\circ$ и обладали следующими константами: удельный вес $d_4^{20} = 0.7041$, серная кислота поглощала лишь 10 % бензина; ангильновая точка, до обработки H_2SO_4 , 18° , после обработки 60.5° . Отсюда, по данным Института Грознефти [299], следует, повидимому, принять, что содержание насыщенных углеводородов в бензине, полученном в указанных выше условиях, было не ниже 40 %.

Было отмечено, что гидрирование под давлением идет легче и газовая смесь не нуждается в той тщательной очистке, которая требуется при ведении процесса под атмосферным давлением.

Во второй своей работе по каталитическому гидрированию и полимеризации ацетиленов А. Д. Петров и Л. И. Анцус [300] получали жидкие полимеризаты:

а) под повышенным давлением и в той же аппаратуре, но при иных значительно более низких температурах ($38-40^\circ$),

б) при атмосферном давлении и при 180° , т. е. примерно в условиях К. Peters и D. Binnie, и подвергали эти полимеризаты детальному сравнительному исследованию. В опытах под атмосферным давлением контактом служил никель на пемзе (в отношении 1 : 4), заполнявший трубку диаметром в 2 см и длиной в 100 см, нагревавшуюся трубчатой электрической печью до $180-200^\circ$. Ацетилено-водородная смесь бралась в пропорции 2 : 3 при скорости подачи ацетилена 10 л/час. Всего в этих условиях было получено 554 г сырого полимеризата с температурой кипения $20-330^\circ$ с удельным весом $d_4^{20} = 0.7596$ и смолообразованием 445 мг на 100 мл (фракция этого бензина с температурой кипения до 180° имела также большой осмол — 368 мг).

Под давлением (в упоминавшейся выше аппаратуре) опыты велись с газовой смесью, в которой пропорция ацетилена и водорода была 5 : 8.

Автоклав наполнялся ацетилено-водородной смесью до 25 ат, последняя затем развдодилась азотом до 25 ат. Нагрев осуществлялся в водяном термостате, температура которого не превышала 75° , причем падение давления уже отмечалось при температуре внутри автоклава, всего $38-40^\circ$. Полученный в этих условиях в количестве 200 г продукт полностью выкипал в пределах $20-180^\circ$, имел удельный вес $d_4^{20} = 0.6954$ и смолообразование всего 42 мг. Сравнение после фракционировки данных анализов обоих продуктов показало следующие черты их различия. Продукт, полученный под атмосферным давлением, характеризуется широкими границами выки-

пания и большим (свыше 20%) остатком с температурой кипения $> 200^\circ$; его смолообразование, указывающее на примесь значительного количества диолефиновых углеводородов, весьма велико. Полимеризат же, полученный под повышенным давлением, перегоняется в более узких пределах (целиком укладываясь в бензиновую фракцию) и характеризуется значительно меньшим смолообразованием и несколько большим содержанием ароматических углеводородов (по удельным весам и анилиновым точкам фракций), несмотря на то, что получался он при значительно более низкой температуре. Повидимому, ароматические углеводороды получаются здесь, хотя бы частично, через углеводороды диолефинового ряда, причем давление оказывает благоприятное влияние на этот процесс. В то же время с очевидностью выявились и черты сходства обоих продуктов, среди которых особенно интересно отметить несомненно значительное преобладание тримера — гексиленовой фракции (с особенно заметными пиками на фракции с т. кип. $60-70^\circ$ и $70-80^\circ$ в случае бензина, полученного под повышенным давлением и при низкой температуре: $38-40^\circ$). Интересно также отметить, что продукт, полученный при повышенном давлении, но при температуре $38-40^\circ$, не содержал того значительного количества насыщенных углеводородов, которое было найдено ранее в полимеризате, получавшемся также под давлением, но при более высокой температуре $120-170^\circ$. Это различие полимеризатов, получаемых под давлением, но при различных температурах, очевидно, вполне отвечает наблюдению Н. Pichler (отмечавшему выше), согласно которому — и при каталитическом гидрировании ацетиленов под атмосферным давлением — отношение этилена к этану возрастает при понижении температуры.

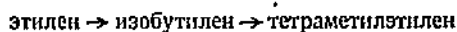
Детальное исследование окислением главных фракций (т. кип. $60-70^\circ$ и $70-80^\circ$) показало наличие среди них небольшого количества разветвленных углеводородов с боковыми цепями, стоящими у углеродных атомов, связанных двойными связями (по наличию среди продуктов окисления ацетона и других кетонов).

Таким образом, возникающий при гидрировании ацетиленов этилен полимеризуется не только по схеме



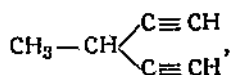
(главная реакция)

но частично и по схеме



(побочная реакция)

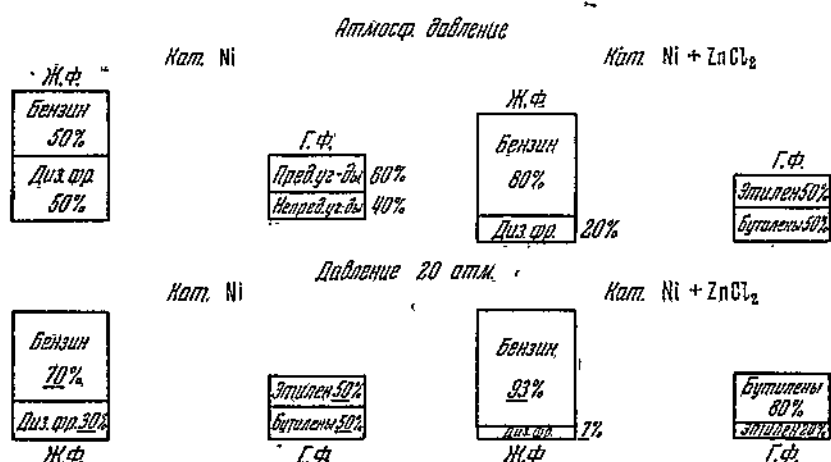
Как было показано St. Auney [301], низкотемпературная полимеризация (в разрядах) одного C_2H_2 приводит к образованию тримера состава C_6H_6 , представляющего собою смесь метилпентадиена, дипропаргила и дивинилацетиленов:



Преобладание в нашем полимеризате (получаемом при температуре всего $38-40^\circ$) гексиленовой фракции делает вероятным протекание также и этой реакции, причем гидрирование этих ацетиленовых углеводородов, очевидно, должно было привести к образованию гексена-1 в смеси с 3-метилпентеном-1.

В 1936—1938 гг. Л. И. Анцус и мною это исследование было продолжено; были получены значительные количества бензинов как под атмосферным, так и под повышенным давлением, позволившие охарактеризовать моторные свойства этих бензинов в октановых числах.

Было установлено, что бензин из ацетилено-водородной смеси, полученный над никелевым катализатором, лишь немного уступает по антидетонационным свойствам заводским образцам полимер-бензина из олефинов. Далее оказалось, что при полимеризации ацетилено-водородных смесей выход бензина можно варьировать, повышая его не только использованием давления, но и присадкой к восстановленному никелю добавок $ZnCl_2$ или H_3PO_4 (фиг. 19). Этот смешанный катализатор, очевидно, весьма близок к упоминавшемуся выше катализатору дегидрополимеризации этилена Komarewsky и Balai, но эффект его в данном процессе иной и сводится к понижению глубины полимеризации в случае $ZnCl_2$ и к повышению ее в случае H_3PO_4 . Полученный над смешанным катализатором бензин по антидетонационным свойствам уже эквивалентен полимер-бензину из олефинов. При достаточно большом проценте $ZnCl_2$ главным продуктом может быть сделан уже не бензин, а бутиленовая фракция, состоящая главным образом из изобутилена, получающегося с выходом до 70% на ацетилен [301a].



Фиг. 19. Выхода и характер продуктов полимеризации ацетилено-водородных смесей при различных условиях проведения процесса.

Несмотря на указанные благоприятные результаты гидрирования и полимеризации ацетилена (возможность получать, по желанию, или бензин с октановым числом 78—80 или сырье для синтеза изооктана), экономические перспективы этого метода в настоящее время, по ряду причин, не блестящи. Во-первых, успешно развивается использование сжатого метана в баллонах в качестве моторного топлива. Во-вторых, высокая стоимость электроэнергии и дефицитность ее в рамках современной промышленности не создают еще предпосылок для получения достаточно дешевых ацетилено-водородных смесей. В-третьих, приходится учитывать также и то, что в результате недавних исследований наметилась возможность получать бензин с октановым числом 80 не только полимеризацией олефинов, но и каталитическим крекингом газойлей, а изооктан — не только полимеризацией изобутилена, но и алкилированием изобутана.

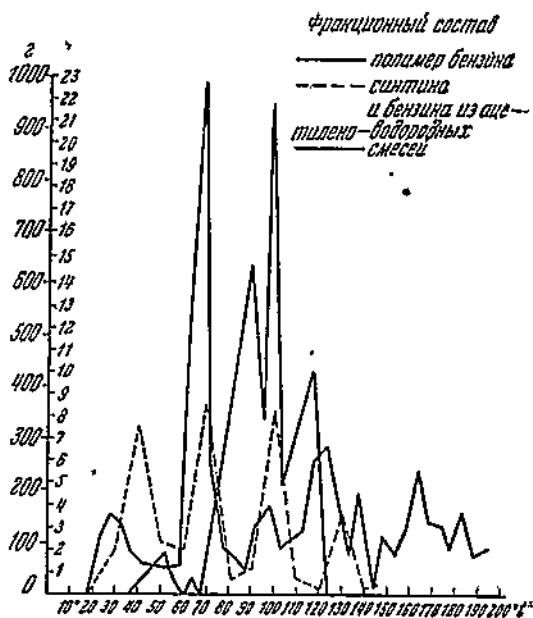
В дальнейшем, однако, в связи с ростом электроэнерговооруженности промышленности и вводом в строй крупных гидроэлектростанций, а также в связи с ростом количественных требований на высокооктановые топлива экономические перспективы этого метода должны измениться к лучшему.

В заключение данного раздела интересно сопоставить все три метода синтеза бензина из газов, т. е. 1) метода полимеризации олефинов, 2) метода

полимеризации ацетилено-водородных смесей крекинга метана и 3) метода гидрирования окиси углерода.

Каталитическое гидрирование и полимеризация ацетилено-водородных смесей имеет ряд специфических особенностей, отличающих этот процесс от гидрирования и полимеризации окиси углерода и от полимеризации олефинов. Этот процесс идет над тем же катализатором (никелем), что и гидрирование окиси углерода, но лишь при условии значительного снижения его активности — уменьшением концентрации катализатора до отношения катализатора к носителю $< 1 : 20$. В то время как гидрирование окиси углерода на углеводороды над никелем может идти лишь под атмосферным давлением,¹ а полимеризация олефинов лишь под повышенным давлением,

каталитическая полимеризация ацетилено-водородных смесей может проводиться как под атмосферным, так и под повышенным давлением. В последнем случае она идет при рекордно низких температурах, близких к комнатной ($25 - 40^\circ$). Полимеризация ацетилено-водородных смесей, как и получение синтина, проходит с равными выходами полимеризата ($60 - 70\%$) и при равных объемных скоростях ($90 - 100$). Так как никеля в этом катализаторе расходуется в 20 раз меньше, чем в катализаторе для синтина, то катализатор для этого процесса будет стоить в 20 раз дешевле. Не уступая катализатору для синтина в эффективности, катализатор для полимеризации ацетилена не уступает ему и в длительности жизни (прослеженная длительность жизни достигала 40 дней). Кривая разгонки синтина пологая и пока-



Фиг. 20. Фракционный состав: а) полимербензина из олефинов, б) синтина, в) полимербензина из ацетилено-водородных смесей.

зывает примерно равное соотношение между углеводородами с четным и нечетным числом атомов углерода. Кривая разгонки полимеризата из пропилена и бутилена характеризуется малым содержанием головной (пусковой) фракции и показывает преобладание углеводородов состава C_7 . Кривая разгонки полимеризата из ацетилено-водородной смеси отличается значительно большим содержанием головной фракции и весьма резко выраженными максимумами на углеводородах с четным числом атомов углерода (фиг. 20).

Сравнение состава полимеризатов из окиси углерода и водорода и ацетилено-водородных смесей также показывает резкие различия. В синтине, полученном над Ni, непредельных углеводородов всего 7%, в синтине, получаемом над кобальтом, их 50%. В полимеризате из ацетилено-водородных смесей, полученном над Ni, непредельных углеводородов 70—80%, а над Ni с добавками 100% и выше (учитывая диолефиновые углеводороды). По антидетонационным свойствам этот полимеризат значительно превосходит синтин и тождественен полимер-бензину, получаемому над фосфорной кислотой.

¹ Над кобальтом это гидрирование можно вести и при повышенных давлениях (см. ниже).

Тождество антидетонационных свойств этих бензинов обуславливается, однако, не тождеством их химического состава, а другими причинами. Полимер-бензин из пропилена и бутилена содержит от 20 до 30 % ароматических углеводородов и характеризуется более высоким содержанием концевых фракций, состоящих из разветвленных олефиновых углеводородов. Полимер-бензин из ацетилено-водородных смесей содержит очень мало ароматических углеводородов и характеризуется высоким содержанием головных фракций и несколько меньшим процентным содержанием разветвленных углеводородов олефинового ряда. Значительное преобладание в полимер-бензине из ацетилено-водородных смесей тримера гексиленовой фракции делает, кроме того, этот продукт интересным потенциальным сырьем для целей химического синтеза.

III. СИНТЕЗ БЕНЗИНА ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

Широко используемые в настоящее время, главным образом, как топливо под котлами, коксовальный, генераторный и водяной газы являются многообещающим сырьем для синтеза жидких бензиновых углеводородов.

Водород составляет главную по объему часть в коксовом газе; он содержится обычно в количестве 45—55 %. Содержание окиси углерода колеблется в пределах от 5 до 8 % (объемных). Количество газа, производимого коксовыми печами и потребляемого для собственного обогрева, таково: 60 печей дают за 24 часа от 60 000 до 90 000 м³ газа, из них для обогрева тратится 29 000—30 000 м³. Таким образом, остаются свободными 24 000—30 000 м³, или 30—50 % общей продукции [302].

Суммарно, благодаря грандиозным масштабам высокотемпературного коксования, излишки коксовых газов дают весьма значительные количества водорода и окиси углерода. В Германии, например, коксовые печи ежегодно дают 12—15 млрд. м³ коксовых газов, причем для обогрева идет лишь 6—7 млрд. На дальнейшее газоснабжение, несмотря на большую плотность населения, падает лишь 0.5 млрд. м³, причем на ближайшие годы максимально предвидится лишь удвоение этого рода потребления [303]. Таким образом, 6 млрд. м³ газа остаются свободными, а они дают (в тоннах):

Этилена	150 000	Водорода	300 000
Окиси углерода	375 000	Метана	1.050 000

Когда ресурсы готового водорода в коксовом газе уже использованы, можно воспользоваться как источником для получения водорода (а также окиси углерода) водяным газом. Обычно полученный из кокса водяной газ содержит: 50 % H₂, 35—50 % CO, 5—6 % CO₂ и от 0.2 до 3 % N₂ + CH₄.

Большой интерес в качестве ресурса окиси углерода представляют также колошниковые (доменные) газы. Так как при получении 1 т железа расходуется около 1 т кокса, причем 96 % этого количества отходят в форме колошниковых газов, то при масштабах, например, современной железодельательной индустрии в Германии ежегодно получается 42 млрд. м³ газа.

Для иллюстрации содержания в газах различного происхождения отдельных компонентов (и в частности окиси углерода) приводим табл. 63, заимствованную у Н. Tropsch [304].

В отличие от природных газов нефтяных месторождений, газы угольной промышленности развиваются в количествах, которые заранее могут быть точно учтены и количественно подготовлены к использованию. Поэтому бесцельный выкид избыточных, не находящих себе энергетического использования, промышленных газов, имеющий место и у нас, как и всюду, при наличии сейчас достаточно уже хорошо разработанных методов синтеза бензина из газов и большого спроса на бензин, решительно не может уже более быть терпимым.

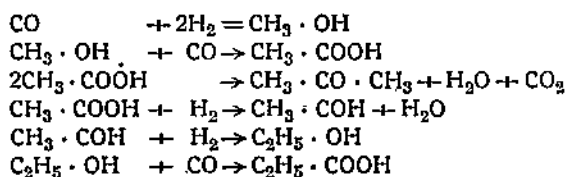
Таблица 63

Род газа	Выход газа в м³ на т угля	Состав газа (в объемных %)									
		H ₂ S	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	O ₂	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	N ₂	CO
Буроугольный швель- газ	около 150	3.5	24.6	1.5	3.0	23.5	11.7	2.5	24.0	5.8	
Каменноугольный швельгаз	65—94	8	—	2.8	1.2	1.0	2.0	52.0	12.0	15.0	6.0
Жоксовальный	около 300	0.5	1.0	1.5	—	—	55.0	25.0	—	11.0	6.0
Водяной	» 1700	—	2.6	—	—	0.1	50—55	0—1	—	3—5	39—42
Генераторный	3000—4000	—	3—5	—	—	—	10—12	1—2	—	58—75	25—30
Жолошниковый	около 4200	—	7.1	—	—	0.3	4.2	—	—	57.0	31.4
Газ карбидных печей	» 730	—	—	—	—	—	30.9	2.0	—	1.3	65.8

За последние 20 лет вопросам взаимодействия окиси углерода с водородом было уделено много внимания. До 1913 г., однако, была известна только реакция образования метана, при пропускании окиси углерода и водорода над катализатором (никелем).

В 1913 г. опубликован патент [305] Баденской компании, в котором описывается образование жидких углеводородов и их кислородных производных при пропускании смеси водорода с избытком окиси углерода над катализатором. При этом процессе применялось высокое давление и температура выше 250°. Реакции этого типа синтеза при высоком давлении были изучены F. Fischer [306], который пользовался катализатором из железа и щелочи и получил так называемый «синтол» — смесь спиртов, альдегидов, кетонов и кислот с некоторыми олифатическими углеводородами. Эту смесь испытывали в двигателе (мотоциклетного типа N.S.4 в 4 л. с.), причем предварительно из нее были удалены все кислоты; испытывалась также смесь синтола со спиртом и бензолом. Качество этого топлива было удовлетворительное, однако экономически производство кислородсодержащих моторных топлив с пониженной теплотворной способностью оказалось мало целесообразным. С 1923 г. появились многочисленные патенты на производство метилового спирта (метанола) синтетически, из окиси углерода и водорода при высоком давлении. Если желательно получить более высокий выход метилового спирта, чем высших спиртов, то рекомендуется подбирать для этого определенные катализаторы; наилучшими из них считается хромовокислая соль цинка. История развития этих методов описана в статьях Nash [307], Taylor [308], а также в монографии Б. Н. Долгова [309].

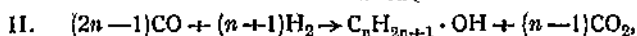
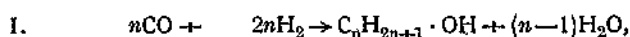
Однако в качестве компонента моторных топлив больший интерес, чем метиловый спирт, представляют высшие спирты: пропиловый и изобутиловый, которые по теплотворной способности (8310 и 8900 кг-кал) стоят даже выше синтола (7540 кг-кал). Схема образования высших спиртов и кетонов, по Фишеру, такова:



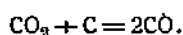
Далее опытами, проведенными Audibert и Raineau над железо-медно-щелочными катализаторами со смесью состава $\text{CO} + 5\text{H}_2$, была установлена возможность получения при 150 ат и 380—450° жидких продуктов с большей теплотворной способностью (9000 кг-кал). Каждый куб. метр исходной смеси

давал 116 г жидких и 115 г газообразных продуктов реакции. Теплотворная способность жидких продуктов достигала 33%, а газообразных — 43.5% теплотворной способности исходной смеси; разница в 23.5% составляла теплоту реакции. Условия наивыгоднейшего образования только высших спиртов еще не вполне подобраны, а потому производство их обходится дороже, чем метилового спирта, что также служит препятствием к широкому использованию их в качестве топлива.

Если в настоящее время процесс схематически выражается следующими уравнениями:



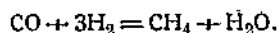
причем часть ценного водорода затрачивается непроизводительно на образование воды, то несомненно, что в результате дальнейшей работы над катализаторами удастся заставить процесс протекать только по второму уравнению, причем CO_2 не трудно будет восстанавливать обратно в CO по уравнению



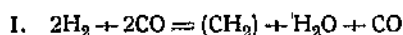
Наконец, и «синтол», т. е. смесь высших спиртов с альдегидами и кетонами, методами крекинга или гидрирования может быть превращена в смесь углеводородов алифатического ряда.

Неожиданным и важным достижением в изучении взаимодействия окиси углерода с водородом явилась работа F. Fischer и H. Tropsch [310], опубликованная в 1926 г. Эти исследователи обнаружили, что нефтеподобные углеводороды образуются при пропускании смеси окиси углерода и водорода над такими катализаторами, как кобальт и окись хрома при 270° и под атмосферным давлением.

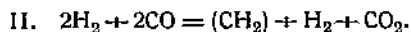
Получены были газообразные, жидкие и твердые углеводороды, причем легкие жидкие углеводороды извлекались; главным образом, из отходящих газов с помощью адсорбентов. В основе этой работы лежит старое наблюдение P. Sabatier о возможности вести каталитическое гидрирование CO в CH_4 по уравнению



Но Fischer и Tropsch удалось так подобрать условия и катализаторы для этого гидрирования, что вместо метана стали получаться жидкие и даже твердые углеводороды — гомологи метана. Этими катализаторами гидрирование задерживалось на ступени CH_2 (вместо того, чтобы проходить, как у Sabatier, до CH_4), причем одновременно давался стимулирующий толчок для полимеризации. В результате, в зависимости от контакта, процесс шел или по уравнению



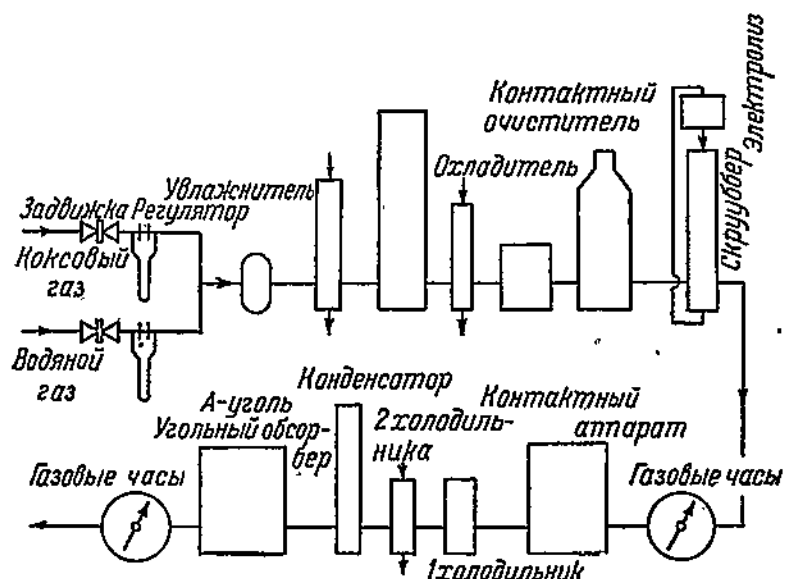
или же по уравнению



Что касается состава жидких продуктов реакции, то его также оказалось возможным, меняя условия, сделать или полностью предельным или состоящим наполовину из непредельных углеводородов. (Состава этого бензина, полученного над кобальтовым катализатором и исследованного Tropsch и Koch, мы уже касались выше, в гл. I.) Чем богаче водородом была исходная смесь, чем выше гидрирующие свойства у катализатора и чем ниже температура, тем более предельной получалась продукция. При обратных соотношениях создавались благоприятные условия для образования олефинов. Катализаторами Fischer и Tropsch служили: железо, кобальт, торий и другие элементы. Температура изменялась, в зависимости

от рода контакта и других условий, в пределах от 230 до 300°. Это замечательное исследование, отраженное и в ряде позднейших опубликований авторов [311], подверглось затем доработке со стороны многих английских, американских, японских и испанских исследователей. Укажем на O. Elvin и A. Nash [312], B. Builla и J. Pertiera [313], Smith, Hawk и Reynolds [314], Skinjivo Kodama [315], Kinhei-Kobayashi и Ken-ishi-Yamamoto [316], M. Levi [317] и др.

Работами этих авторов подтверждена правильность данных Fischer и Tropsch и указаны многие детали приготовления катализаторов и проведения реакции, причем Smith, Hawk и Reynolds [314] соорудили полузаводскую по своим размерам установку, на которой удавалось получать от 92 до 150 г жидких углеводородов на 1 м³ газа. Smith [314], кроме того, были вычислены равновесия образования алкоholes и высших углеводов из водяного газа.



Фиг. 21. Схема установки для синтеза бензина из окиси углерода и водорода.

Одновременно продолжалась и работа Kohlenforschungsinstitut в Мюльгейме. В статье, опубликованной в конце 1930 г., Fr. Fischer [318] вновь возвращается к этой теме, указывая во введении, что длительное молчание с его стороны было вызвано «соображениями патентного порядка», а также тем, что он и его сотрудники были заняты вопросами «технологического оформления процесса». Затем он приводит ряд новых данных, описание устройства опытной полузаводской установки (фиг. 21) и соображения экономического порядка по поводу рентабельности процесса.

Был установлен метод очистки газа от органических сернистых соединений, сводящийся к пропусканию газа через нагретую до 400° пустую железную трубку и к поглощению образовавшегося сероводорода раствором железосинеродистого калия. Было найдено, что катализатор, сохраняющий активность в течение 3 мес., должен быть существенно иным, чем катализатор, активный в течение 24 часов. Как правило, активность катализатора тем выше, чем больший объем занимают применяемые окислы металлов, отсюда целесообразность применения порошкообразных катализаторов, распределенных на носителях. В качестве последних были испытаны различные материалы — от шуттгартской массы до шамота. Хорошие результаты были получены со следующими контактами: железо-медь 4 : 1; кобальт-медь-горный 9 : 1 : 2.

С улучшенными катализаторами удалось достигнуть выходов из каждого куб. метра газа (при 190 г, или 270 см³ теоретических) порядка 130 г — в случае кобальтового, и 50 см³ — в случае железного контакта.

Средний состав продуктов реакции таков: метана 27.4%, этана 6.6%, олефинов (главным образом, этилена) 10%, бензина 37,6%, масел 17.5% и парафина 1.6%. Бензин полностью выкипает до 200°, причем до 100° его перегоняется 62.8%. Расчеты, приводимые Fr. Fischer, сводятся к следующему: 1 кг бензина имеет примерную теплотворную способность 12 000 кг-кал. Так как реакция его образования экзотермическая, причем выделяется, примерно, 25% теплотворной способности исходной смеси, то для образования 1 кг бензина нужно затратить около 15 000 кг-кал. Стоимость продукта, следовательно, будет равна стоимости этих 15 000 кг-кал при теоретическом протекании реакции (и отвлечении от стоимости аппаратуры и ее эксплуатации).

По нынешним ценам в Германии 5000 кг-кал коксового газа стоят 1.7 пф., 3000 кг-кал водяного газа 2 пф. и 1000 кг-кал колошникового газа 0.3 пф.,

Таблица 64

Выход бензина в % теории	Потребность в кг-кал на 1 кг бензина	Стоимость израсход. кг-кал пф/кг бензина (500 кг-кал. = 1.725 пф.)
100	15 000	5.16
50	18 725	6.46
30	23 750	8.2

следовательно, наиболее дешевыми, а потому и наиболее предпочтительными ресурсами являются коксовый и колошниковый газы. При работе на коксовом газе стоимость бензина (исходя из стоимости сырья) характеризуется цифрами, приведенными в табл. 64.

В настоящее время уже можно получить с кобальтовыми катализаторами выхода свыше 50% теоретических. В дальнейшем их, конечно, удастся улучшить, а также улучшить и выхода бензина за счет других продуктов реакции, прежде всего этилена, а затем и метана. Но и настоящие возможности синтеза бензина из окиси углерода и водорода вполне удовлетворительны при некотором повышении цен на природную нефть.

Относительно стоимости аппаратуры приводятся следующие соображения: установка аппаратуры с производительностью в 10 000 м³/час, при общем ее объеме в 250 м³, должна стоить 1.3 млн. марок и контакт: кобальт-медь-торий 7 млн. марок. При более дешевом контакте и при замене в аппаратуре Al более дешевыми материалами стоимость понизится.

Подобная аппаратура в состоянии ежегодно давать 6—7 тыс. т высокоценного бензина, бесцветного, свободного от серы и не нуждающегося в очистке, требующейся, например, для природного нефтяного бензина и бензинов крекинга.

В двух своих последующих работах, относящихся уже к 1931 г., F. Fischer и K. Meyer устанавливают: 1) возможность использования и никелевых катализаторов, 2) целесообразность проведения реакции в жидкой среде, обеспечивающей лучшие возможности для точного регулирования температуры [319].

Экономическая значимость применения никеля вполне очевидна, так как он стоит в четыре раза дешевле кобальта. Как удалось установить F. Fischer и K. Meyer, особым образом приготовленный никелевый катализатор восстанавливает окись углерода в метан лишь частично, и примерно $\frac{2}{3}$ ее удастся обратить в жидкие продукты. Так, например, с помощью особым образом приготовленного никель-марганцевого контакта удалось получить не только те же, но даже лучшие выходы, чем с применявшимся до тех пор кобальт-ториевым контактом. Добавка в качестве активатора — тория и в качестве носителя — кизельгура оказалась целесообразной и здесь; наиболее удовлетворительные результаты дала добавка:

тория в количестве 18 %, а кизельгура в пропорции 1 : 1 к применявшимся металлам. В качестве осадителя наиболее рациональным оказался карбонат калия. Восстановление катализатора перед употреблением выгоднее всего вести при повышенных температурах, порядка 450°.

При соблюдении этих условий удавалось 65 % окиси углерода переводить в жидкие продукты и только 35 % — в газообразные. Стойкость никелевого контакта весьма велика. После 5 недель непрерывного использования контакта снижение выходов в силу утомления катализатора не превышало 17 %.

Что касается проведения экзотермических реакций в жидкой среде (в качестве каковой обычно служило парафиновое масло), то оно позволяет более точно регулировать температуру и устраняет опасность местных перегревов. Так как парафиновое масло во избежание крекинга нельзя перегревать до 300°, то для восстановления окиси углерода в жидкой среде необходимо было пользоваться контактами активными при возможно более низкой температуре. Таким контактом оказался, например, никель-алюминий-торий-кизельгуровый катализатор, восстанавливавший окись углерода даже ниже 200°. Оптимальные условия протекания реакции в жидкой среде, впрочем, еще не найдены, поиски их продолжаются, и в настоящее время еще трудно судить, в какой мере проведение реакции в жидкой среде сможет конкурировать с обычными условиями протекания процесса.

В 1934—1936 гг. исследования по синтезу бензина из окиси углерода и водорода в Institut für Kohlenforschung в Мюльгейме продолжались. Были изучены представляющие большой интерес для промышленного использования сплавные («скелетные») катализаторы, а также высшие фракции синтетических углеводородов, отвечающие уже не бензину, а дизельному топливу («когазин II» — по терминологии Фишер). Кроме того, были исследованы и синтетические смазочные масла, которые можно получать теми или иными методами из этих высших фракций (т. е. когазина II). В двух работах, относящихся к 1934 г., Fr. Fischer и K. Meyer [320] установили, что сплавы никеля или кобальта с алюминием или кремнием после частичного растворения алюминия (кремния) дают «скелетные» катализаторы, весьма удобные для проведения синтеза бензина из окиси углерода и водорода. Наилучшие результаты показал сплав никель-кобальт-кремний. Было изучено также влияние на выхода бензина примесей железа и меди в технических исходных материалах. С чистыми исходными материалами высший выход жидких углеводородов составлял 96 см³ на 1 м³ газа (состоявшего из 23 % СО и 46 % Н₂), а с техническими исходными материалами 80 см³. При добавлении 10 % марганца выхода и при технических исходных материалах были подняты до 88 см³.

Было показано, что добавка меди значительно снижает выхода бензина. Сравнение осажденных контактов со сплавными показывает, что первые дают более высокие выходы (на 10—20 %) и обладают большей длительностью жизни. Но на стороне сплавных катализаторов имеются другие преимущества. Приготовление последних проще, металлический их характер делает их идеальной средой для отвода реакционного тепла, а малый объем сплавных катализаторов (в 10 раз меньший по сравнению с объемом равного веса осажденного катализатора) позволяет применять в промышленных установках высокие скорости прохождения газа. Кроме того, отравленные серой контакты весьма легко — простым сплавлением с кремнием — могут быть регенерированы, регенерация же осажденных катализаторов значительно более трудна.

Основное преимущество сплавов катализаторов заключается в том, что они, благодаря их малому объему, позволяют, не увеличивая объема катализаторного пространства путем увеличения количества взятого катализатора, значительно повышать объемные скорости прохождения газа. Это положение хорошо иллюстрируется следующими опытными данными.

В обычных условиях при размещении в трубке длиной в 30 см и диаметром в 14 мм 5 г Ni + Co, при скорости в 4 л/час, контакт давал 90 см³ жидких продуктов на 1 м³ газа. При размещении в этой же трубке 25 г Ni + Co и в тех же условиях (4 л/час) выход жидких продуктов увеличился до 130 см³. При размещении 5 г Ni + Co в трубке с объемом контактного пространства 45 см³, при скорости прохождения газа 4 л/час, получалось 82 см³ жидких углеводородов. И то же количество жидких углеводородов (82 см³) было получено при размещении в этой же трубке 35 г Ni + Co при скорости 20 л/час (т. е. в 5 раз большей). Таким образом, путем увеличения количества (веса) взятого катализатора представляется возможным, не увеличивая объема катализаторного пространства, или увеличивая выхода жидких продуктов на 1 м³ газа, или, не увеличивая этих последних, значительно повысить (в 5 раз) производительность действующей установки данных габаритов.

Высшие фракции синтетических углеводородов, отвечающие дизельному топливу (когазин II), были исследованы Н. Koch и G. Ibing [321]. Ранее, до этого детального исследования, была установлена лишь пригодность фракции 220—350° к использованию в качестве топлива в дизель-моторах и даны основные физико-химические константы этого топлива [322].

Располагая большими количествами фракции, полученной с опытной установки, работавшей с никелевыми катализаторами, Koch и Ibing, по удалении из фракции твердых парафиновых углеводородов, составлявших 13%, подвергли фракцию анализу и многократной фракционировке для идентификации отдельных индивидуальных углеводородов, входящих в состав этой фракции.

Обеспарафиненные (двукратным охлаждением до 0°) дизельные масла имели удельный вес $d_4^{20} = 0.773$, средний молекулярный вес 216 (отвечающий п-пентадекану: $M = 212$, $d_4^{20} = 0.7689$). Содержание непредельных углеводородов, по Katwink, в этой фракции оказалось равным 7%, иодное число, по Wijs, 4.4, что при среднем молекулярном весе 216 отвечало 3.8% содержания олефинов.

Для устранения мешающего влияния этой примеси олефинов, масла до фракционировки были прогидрированы, и затем уже 3.35 л гидрированных дизельных масел были подвергнуты многократной фракционированной перегонке. Результаты перегонки, при сопоставлении их с константами индивидуальных синтетических парафиновых углеводородов нормального и разветвленного строения, привели авторов к выводу, что когазин II на 30—40% состоит из нормальных парафиновых углеводородов (из которых можно выделить в чистом состоянии углеводороды от декана до октадекана включительно) и на 60—70% из изопарафиновых углеводородов с мало разветвленными углеродными скелетами.

Далее, было показано, что из когазина II могут быть получены дизельные топлива с низкой температурой застывания путем удаления углеводородов с относительно высокой температурой плавления — охлаждением до —10, —20 и —30°; при этом выхода низкозастывающих масел (при пересчете на исходное) для температур —10, —20 и —28° составляли соответственно 78, 62.5 и 45%.

Получаемым из когазина II синтетическим смазочным маслом посвящены работы Fr. Fischer, H. Koch и K. Wiedeking [323] и H. Koch и G. Ibing [324].

В первой работе была показана возможность получать синтетические смазочные путем конденсации хлорпроизводных углеводородов когазина как с ароматическими углеводородами, так и с углеводородами когазина.

Свойства этих масел видны из табл. 65.

Таким образом, температурный индекс вязкости масел, получаемых конденсацией хлорированного когазина с ксилолом, может быть улучшен повышением концентрации парафиновой части продуктов конденсации.

Удалось также при введении (под действием металлического Al) в среднем двух атомов хлора в молекулу углеводородов когазина получать

Таблица 65

Смазочные масла из:	Уд. вес	Вязкость по Энглеру		Индекс вязкости
		при 20°	при 50°	
Трихлоркогазина + ксилол	0.925	35.0	5.2	3.98
Дихлоркогазина + ксилол (при мол. отн. 1:5)	0.904	15.8	3.3	3.02
Дихлоркогазина + ксилол (при мол. отн. 1:0.5)	0.903	20.6	4.42	2.01
Дихлоркогазина + легкие углеводороды когазина	0.900	45.8	8.35	1.93

смазочные масла, достаточно вязкие, и без применения ароматических углеводородов. Этого рода масла имели индексы вязкости порядка 1.6—1.8, т. е. относились к группе масел парафинового основания.

Оказалось возможным получать масла также и из олефиновых углеводородов бензина под действием на них хлористого алюминия. Индекс этого рода масел определялся температурой кипения исходных углеводородов и для масел, полученных из фракции 200—250°, составлял 1.7.

В отношении стойкости к окислению, коксового числа и температуры застывания синтетические масла не уступали лучшим маслам из природной нефти.

Во второй работе было показано, что вязкость значительно увеличивается со введением в углеводороды, входящие в состав масел, колец ароматических углеводородов.

В то время как масло, состоявшее из углеводородов, не содержащих ароматических колец состава $C_{22}H_{44}$ и молекулярного веса 445, обладало вязкостью лишь легкого машинного масла (13° Е при 20°), масло, содержащее 3 бензольных кольца и имевшее состав $C_{28}H_{46}$ при молекулярном весе 407, представляло собою при комнатной температуре полутвердую массу и при 50° обладало еще весьма высокой вязкостью (231° Е). Индекс же вязкости при введении ароматических колец изменялся в неблагоприятную сторону.

Аналогичные отношения, как будет показано в главе VI, имеют место и для природных нефтяных масел.

Твердые парафиновые углеводороды, получаемые при синтезе из CO и H_2 , были исследованы Н. Koch и G. Ibing [325], показавшими, что парафин, вымораживаемый из масел, имеет температуру плавления 50° и состоит из углеводородов состава $C_{17}H_{36}$ — $C_{25}H_{52}$. Кроме этих относительно низкомолекулярных парафиновых углеводородов, на катализаторе отлагаются значительно более высокомолекулярные углеводороды (до C_{150} включительно), которые могут быть извлечены органическими растворителями. Интересно отметить, что при длительном использовании катализатора он покрывается парафиновыми углеводородами, составляющими половину его веса, и все-таки заметно не теряет своей активности. Температуры плавления высших фракций парафина достигали 117° (температура плавления углеводорода $C_{70}H_{142}$ 105°). Среди высокомолекулярных углеводородов на ряду с нормальными, повидимому, присутствуют и парафиновые углеводороды изо-строения.

Относительно невысокие выхода парафина, получающиеся в условиях синтеза по Фишер-Тропшу, т. е. под атмосферным давлением, как недавно установлено [326], могут быть значительно увеличены при проведении процесса в условиях, найденных Fischer и Pichler, над кобальтовым катализатором и при средних давлениях (Mitteldrucksynthese).

Синтез под давлением можно вести над теми же кобальтовыми катализаторами, которые применяются под атмосферным давлением для полу-

чения синтина. Выхода углеводородов при различных давлениях и в условиях четырехнедельной длительности работы катализатора даются в табл. 66:

Таблица 66

Давление в ат	Общий выход твердых и жидких углеводородов в г/м ³	Парафины в г/м ³	Масла с т. кип. > 200° в г/м ³	Бензин с т. кип. < 200° в г/м ³	Газообразн. углеводороды в г/м ³
1	117	10	38	69	38
1.5	131	15	43	73	50
5	150	60	51	39	33
15	145	70	36	39	33
50	138	54	37	47	21
150	104	27	34	43	31

При 5 и 15 ат достигается максимальный выход жидких и твердых углеводородов: 150 г на 1 м³ газа, причем половина выхода падает на твердый парафин. С повышением давления падают как общий выход, так и выход твердого парафина; при 150 ат констатируется уже образование и кислородсодержащих соединений и карбонила кобальта.

Замечательно, что длительность жизни катализатора при средних давлениях значительно выше, чем под атмосферным давлением. Через полгода непрерывной работы катализатора выход достигал еще 100 г, но отношение жидких углеводородов к твердым изменилось и составляло 3 : 1. Под атмосферным давлением начальный выход достигает 120—130 г, а через 4 недели он падает до 100 г. При работе под атмосферным давлением приходится подымать температуру до 195° в конце 5-й недели, при средних давлениях этот температурный предел достигается лишь через полгода.

Приведенные выходы получены в условиях одноступенчатого синтеза. Отходящий газ и после 70 % контракции содержит еще 18—20 % окиси углерода и 36—40 % водорода (или 20 % исходной газовой смеси).

При проведении синтеза в две ступени выходы повышаются.

Процесс при средних давлениях можно вести не только на осажженных кобальтовых катализаторах, но и скелетных (сплавных) никель-кобальтовых. Выхода в последнем случае снижаются до 80 г на 1 м³, но весьма замечательно, что при этом контакте получаются лишь жидкие углеводороды. Несмотря на низкую температуру процесса (170°) и идеальный отход тепла с контакта, твердый парафин совершенно отсутствует. На осажженных никелевых контактах процесс вести нельзя, так как активность таких контактов быстро падает вследствие образования карбонила никеля.

Состав продуктов реакции синтеза при средних давлениях исследован еще очень мало. До 300° этих продуктов перегоняется 45—53 %, под атмосферным же давлением — до 300° — отгоняется 85 %.

Продуктов с температурой кипения большей 450° под атмосферным давлением 1%, при 15—20 ат 13—25 %. Методом экстракции растворителями из парафина, получающегося при средних давлениях, удается выделить фракции, плавящиеся до 130°. Образующиеся на ряду с парафином жидкие углеводороды кипят в пределах 30—300° и наполовину состоят из бензина, наполовину из дизельного топлива. Продукты реакции при средних давлениях имеют более насыщенный характер по сравнению с продуктами, получаемыми под атмосферным давлением. При синтезе, например, проведенном при 20 ат, бензин, отогнанный из активного угля, содержит 17 % непредельных, а масла с температурой кипения 200—300° около 6 %.

При проведении процесса в две ступени при оптимальных температурных условиях и при скорости газа 0.2 л/час на 1 г кобальта выход продуктов реакции (считая также и газовую фракцию состава C₃ + C₄) достигает 190 г или примерно 90 % теории. В этих продуктах 48 % падает на твердый

парафин, 44 % на жидкие углеводороды и 8 % на газовую фракцию. Однако эта скорость (оптимальная для образования парафина) не может иметь промышленного значения.

При скорости в 2 л/час на 1 г кобальта, при оптимальных температурных условиях, максимальный общий выход продуктов реакции достигает 140—150 г на 1 м³ газа. В этих продуктах 14 % падает на твердый парафин, 73 % на жидкие углеводороды и 13 % на газовую фракцию.

Синтез при средних давлениях, повидимому, также представит промышленный интерес в качестве метода получения, на ряду с синтином, ценного для промышленности изоляционных материалов парафина, а также качественного дизельного топлива, используемого в смесях с низкоцетеновыми дизельными топливами.

Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода под атмосферным давлением не только хорошо изучен в химическом отношении, но и получил в Германии вполне удовлетворительное заводское оформление. По данным лиц, знакомившихся с этой промышленностью при командировках в Германию в 1936 г. (И. Б. Рапопорт и др.), мощность уже действующих и заканчивавшихся постройкой заводских установок по синтезу углеводородов под атмосферным давлением достигала 280 000 т в год.

С опозданием против Германии в 10 лет исследования по синтезу углеводородов из окиси углерода и водорода под атмосферным давлением начались в 1935 г. и в СССР. Исследования у нас ведутся во ВНИГИ (бригадой И. Б. Рапопорт [327]), в ГИВД (бригадой Б. Н. Долгова) и в ИОХ АН СССР (бригадой акад. Н. Д. Зелинского и Б. А. Казанского). Эти исследования быстро и успешно двинулись вперед, и не только в условиях лабораторных установок, но и на укрупненных модельных установках. Мы уже располагаем опытом работы на установке с производительностью 8 м³ газа в час и пустили установку, которая дает 1/2 т бензина в сутки. Кроме того, у нас достигнуты значительные успехи и в деле облагораживания синтина.

Было изучено весьма большое количество различных катализаторов, из которых наиболее активными оказались: осажденные катализаторы Ni, Al, Mn, Cr и Ni, Cr, а также катализатор, представляющий собою сплав Ni-Al.

Первый катализатор давал 110—130 см³ углеводородов, второй 95—105 см³, а третий 80—100 см³. Последние два контакта имеют те преимущества, что они готовятся очень просто, не требуют дорогого сырья [трудно доступного $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$] и содержат сниженный процент Ni. Кроме того, Ni-Cr и Ni-Al-контакты дают повышенные количества легких углеводородов, а сплав Ni-Al имеет еще то преимущество, что редуцируется при температуре реакции (200—210°).

Приведем пропись приготовления двух последних катализаторов и результаты проведенного с ними синтеза.

Катализатор готовится так. В раствор 30 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 120 см³ воды было прилито 35 см³ NH_4OH ($d = 0.915$) и смесь слита с раствором 70 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в 45 см³ H_2O . После нагревания до кипения катализатор фильтровался и после промывки сушился при 100°. Выход — 35 г. Состав: 53.3 % Ni, 46.7 % Cr.

После 2 часов прокалывания в печи при 400° и восстановления водородом (1 час при 400° и 2 часа при 420°) был получен достаточно активный контакт. Осаждение этого катализатора на каолин повышало его активность.

Большое преимущество этого катализатора в том, что он, позволяя сократить затрату дорогого никеля в 1.5 раза по сравнению с Ni-Al-Cr-Mn-катализатором, дает возможность сократить в то же время срок восстановления с 45 до 5 часов.

Общий выход углеводородов с этим катализатором 105 см³ (бензина + масла) на 1 м³ газа. Из них на долю бензина падало 80 см³ и масла 25 см³.

Сплавной катализатор был приготовлен по Багу [328] и состоял из 27 % Ni и 73 % Al. Этот сплав быстро тускнел на воздухе, что обусловило

необходимость хранения его в воде или в керосине. Перед использованием сплав подвергался зернению в дробилке Блэка и выщелачиванию NaOH или лучше KOH (определенной концентрации), что повышало активность катализатора грубо пропорционально степени удаления Al (практически оказалось возможным остановиться на удалении 10% Al).

Процесс выщелачивания в первую фазу велся при обычной температуре. После окончания интенсивного выделения водорода для завершения реакции применялось нагревание на водяной бане. Затем катализатор промывался водой до отсутствия щелочной реакции в промывных водах, отделялся от мелких частиц и зерен и сушился на воздухе. Восстанавливался катализатор чистым водородом при 200—210° в течение 4—6 часов.

Этот сплавной контакт может называться «бензиновым», так как выхода масла при нем были невелики. Результаты, полученные при различных количествах этого катализатора, взятого в синтез, приводятся в табл. 67.

Таблица 67

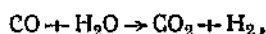
Температура кипения в °C	Объемная скорость	% катализатора	Выход бензина в см ³	Выход масла в см ³	Выход бензина + масла в см ³
200	100	49	51.6	26.6	78.2
200	100	88	80.0	16.6	96.5

Из других результатов работы над катализатором интересно отметить, что активность катализаторов значительно повышалась при высоких объемных скоростях водорода при восстановлении. Однако такие высокоактивные катализаторы очень скоро теряли свою активность, обуславливая быстрое падение выходов бензина. (При обычных случаях утомления и дезактивации контакта происходит обратное явление: снижение выхода масла из-за прогрессирующей утраты катализатором его полимеризующих свойств.) Повидимому, указанное явление обуславливается действием NH_3 , так как восстановление всегда велось смесью $\text{H}_2 + \text{NH}_3$.

Наиболее активные и вместе с тем стойкие катализаторы получались при объемной скорости редукции 100.

Относительно удовлетворительную активность показал также железозинковый катализатор, давший выход углеводородов 35 см³/м³, представляющий известный интерес, вследствие значительно большей дешевизны этого катализатора по сравнению с никелевым. На Ni-Al-Mn-Cr-катализаторе велись опыты с газом, по составу отвечающим газу подземной газификации угля — первому варианту (7% CO_2 и около 2% N_2) и второму варианту (24% CO_2 на обычную смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ в отношении 1 : 2). Оказалось, что при первом варианте примесь CO_2 не оказывает неблагоприятного действия (выход углеводородов обычный: 120—130 см³ на 1 м³ газа). При втором варианте, т. е. при содержании CO_2 в 24—27%, выход снижается на 16—18%; при содержании $\text{CO}_2 > 30\%$ выход углеводородов снижается уже на 40%.

Примеси CO_2 к газу не отзываются вредно и на активности и длительности жизни катализатора: получающиеся при синтезах с добавкой CO_2 углеводороды имеют меньший удельный вес по сравнению с углеводородами, получаемыми на обычном газе, что обусловлено разбавлением (приводящим к меньшей глубине полимеризации). Примесь CO_2 , кроме того, оказывает благоприятное влияние, подавляя паразитную реакцию



способствуя тем самым лучшей полноте использования рабочей смеси $\text{CO} + \text{H}_2$.

Изучение влияния физических факторов на ход процесса привело к следующим результатам. Установлено благоприятное влияние увеличения размеров зерна катализатора с 3 до 12 мм. Установлено, что увеличение диаметра трубки (с 20 до 35 мм) влечет за собой снижение выхода углеводородов более чем вдвое (вследствие увеличения выхода воды и метана из-за ухудшения теплоотдачи и перегревов). Далее установлено, что разбавители катализатора (стеклянные трубки) позволяют работать и в трубках большого диаметра. Но удовлетворительные выходы при этом получаются лишь при объемной скорости порядка 30; при приближении же скоростей к обычным (80, 100) количество получаемых углеводородов уменьшается вдвое по сравнению с работой без разбавителей. Таким образом, хотя разбавитель и дает возможность работать в трубках большого диаметра, но увеличение контактного объема и работа на низких скоростях аннулируют это преимущество. Наконец, установлено, что работа в стекле и железе дает одни и те же результаты.

С Ni-Al-Mn-Cr-катализатором были проведены длительные опыты в укрупненной лабораторной аппаратуре, позволившие собрать бензин и изучить его свойства.

Эти опыты, кроме того, показали, что с течением времени выхода углеводородов постепенно уменьшаются, и для их сохранения на прежнем уровне приходится постепенно повышать температуру синтеза (примерно на $1\frac{1}{2}$ —1° в сутки).

После 20 дней работы установки средние выходы (при равных объемных скоростях) упали лишь на 4—10%, оптимальные температуры процесса при этом пришлось поднять на 15°. Спустя месяц она приблизилась к температуре порядка 215°, после чего была произведена регенерация катализатора окислительно-восстановительным процессом. Окисление осуществлялось воздухом при 150°, восстановление — водородом при 420°. При вторичном пуске сначала при 170° (затем постепенно при температуре до 198°) выхода нарастали также постепенно (катализатор разрабатывался). В итоге двухмесячной работы активность взятого катализатора снизилась примерно на 30%.

Срок жизни этого катализатора можно признать относительно удовлетворительным; наиболее слабое место этого катализатора — сравнительно малые объемные скорости и, следовательно, небольшой выход жидких продуктов на единицу объема катализатора.

В большинстве опытов пришлось ограничиться объемными скоростями от 70 до 80 л/час на литр каталитического объема.

Переходим к данным анализа полученного на этой установке бензина, улавливавшегося активированным углем и твердой углекислотой.

Бензин, отогнанный из угля, выкипал до 130° на 89—91%. Бензин, уловленный твердой углекислотой, полностью перегонялся в пределах 28—140°.

Содержание непредельных в этих фракциях бензина оказалось одинаковым (12.7 и 12.15%) и значительно меньшим содержания непредельных в бензине, полученном над кобальтовым катализатором (см. выше данные Н. Tropisch и Н. Koch), где оно достигало 50%. (Средний удельный вес бензина, уловленного углекислотой, 0.6618; бензина из угля — 0.6723.) Данные разгонки бензина (уловленного углекислотой) приводятся в табл. 68.

Таблица 68

№№ фракций	Температура кипения в °C	Весовые проценты
1	30—40	5.12
2	40—50	12.88
3	50—60	10.58
4	60—70	11.28
5	70—80	11.7
6	80—90	5.54
7	90—100	16.98
8	100—110	7.10
9	110—120	4.16
10	120—130	4.68
11	130—140	3.42
12	140—165	5.08
Остаток	165	2.70
Потери	—	8.80
		100.0

При добавке 1 см³ Pb(C₂H₅)₄ на 1 л этого бензина октановое число его оказалось равным 65. Таким образом, этот бензин, вероятно, был идентичен бензинам, получаемым в настоящее время в Германии над никелевыми катализаторами на заводских установках и имеющим октановое число 40 без т. э. с. и 65 с т. э. с.

Возможность повышать антидетонационные свойства синтина методами крекинга и реформинга была изучена G. Egloff, E. Nelson, S. Lawrowsky и U. Fenske [329]. В своей статье эти исследователи приводят и ряд сведений о процессе. В Германии в 1937 г. работало четыре завода, производивших 150 000 г синтина в год.

Смеси CO и H₂ получаются различными путями. В отношении 1:1—в водяном газе, получаемом при пропускании паров воды над коксом при 1000°.



В присутствии никелевого катализатора метан и водяной пар реагируют по уравнению



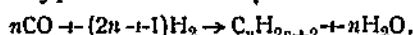
Восстановление CO₂ различными путями также может быть источником получения CO:



Реакции (1) — (5) вместе с реакцией (6)



дают возможность получать смеси CO + H₂ в любом желательном соотношении. При достаточном количестве водорода над никелевым катализатором процесс идет по уравнению



При теоретическом выходе когазина 185 г на 1 м³ смеси, содержащей 29.5 % CO и 60 % H₂, последние результаты показали возможность получить 151 г (81.6 % теории), при двустадийном процессе, проводимом при 190 и 184° над Co, Cu, Th на кизельгуре. Водяной газ, содержащий 42 % CO и 48 % H₂, давал 160 мл на 1 м³ газа над Ni, Mn, Al₂O₃.

Заводский когазин был разогнан на фракции: 1) легкую с температурой кипения 29—100°; 2) среднюю с температурой кипения 100—273° и 3) тяжелый остаток с температурой кипения 273—373°. Легкая фракция 29—100° имела уд. вес 0.6563 и октановое число 73. Средняя фракция 104—273° имела октановое число 4. И фракция 42—202°, получавшаяся с выходом в 68.4 % от когазина, имела октановое число 40.

Путем отгонки легкой фракции, реформинга средней фракции 100—273° и крекинга тяжелой фракции 273—373°, а также полимеризации олефинов крекинга, удалось получить с выходом 84 %, — результирующий бензин с октановым числом 66. В результате реформинга фракции 42—202° при 549° и 750 фн. давления октановое число подымалось с 40 до 47 и 62 в зависимости от времени реформинга.

Приводим баланс термической переработки когазина с октановыми числами отдельных фракций:

	Выход в % когазина	Октановое число
Легкая фракция когазина (т. кип. 29—100°) . .	29.1	68—83
Реформинг-бензин из средней фракции (т. кип. 100—273°)	26.8	57—62
Крекинг-бензин из остатка (т. кип. 273—373°) . .	22.6	60
Полимер-бензин из олефинов крекинга	5.8	81

84.3

В результате добавления к 29.1 % легкой фракции с октановым числом 73, 5.8 % полимер-бензина с октановым числом 81 был получен авиацион-
150

мый бензин с октановым числом 77 (полимер-бензин здесь обладал «октановым числом смешения», равным 94). Число смолообразования этого бензина 0. Выкипал он до 66° на 50 %. Реформинг-бензин не нуждался в очистке. Удовлетворительный крекинг-бензин получался при затрате 1 фн. серной кислоты на баррель бензина (с последующей нейтрализацией, зачисткой глиной и отгонкой паром). Указанный путь облагораживания когазина, превращения его в товарную продукцию, удовлетворяющую современным требованиям, не единственно возможный. Известного исправления антидетонационных свойств, повидимому, можно достигнуть и путем «каталитической циклизации» олефиновых и парафиновых углеводородов когазина. Н. Коч [330] в своей недавней работе, основываясь на цитированных выше исследованиях Б. Л. Молдавского с сотрудниками, Б. А. Казанского и А. Ф. Платэ, а также данных патентов Universal Oil Products Co. (№ 351078 и № 382747) по каталитической ароматизации алифатических углеводородов над окисями ванадия и хрома, подверг исследованию в этом отношении ряд фракций когазина. Гептен-гептановая фракция когазина (т. кип. 92—95°) подвергалась ароматизации над окисями ванадия и хрома в пределах 400—530°. При оптимальных условиях выход ароматических углеводородов в продуктах реакции составлял 55 %. Основным ароматическим углеводородом, полученным из этой фракции, был толуол. Катализатор быстро теряет активность, но легко регенерируется продуванием воздуха. При ароматизации над платинированным углем по Казанскому и Платэ выход ароматических углеводородов оказался значительно более низким. Далее, ароматизации над окисями ванадия и алюминия была подвергнута при 520° и длительности контакта 5 сек. фракция бензина с температурой кипения > 100°. При этом уд. вес поднялся с 0.710 до 0.742, а коэффициент рефракции с 1.4036 до 1.4223. На ряду с ароматизацией наблюдалось образование легко летучих углеводородов, получившихся в результате крекинга. Над тем же катализатором была подвергнута каталитической деструкции при 500—510° и длительности контакта 3—4 сек. фракция бензина с температурой кипения 150—300°. В продуктах реакции было показано наличие 15 % углеводородов с температурами кипения 150° и ароматических углеводородов бензола, толуола, ксилолов и этилбензола. В получившихся при ароматизации газах в зависимости от условий ароматизации и рода исходного сырья, помимо водорода, содержалось от 5 до 10 % непредельных и от 10 до 20 % предельных углеводородов. В результате своих исследований автор пришел к выводу о целесообразности подвергать каталитической ароматизации не широкие фракции, а возможно узкие (или даже индивидуальные углеводороды), подбирая для каждой узкой фракции оптимальные условия (температуры и длительности контакта) разложения. Будущее должно показать, в какой мере каталитическая ароматизация, как метод повышения антидетонационных свойств, сможет конкурировать с более простым видом каталитического крекинга над глинами, где повышение октанового числа обусловливается главным образом более высокими выходами легких фракций (по сравнению с таковыми бензинов обычного крекинга).

Получаемый над никелевым катализатором синтин отличается хорошей приемистостью к т. э. с., что позволяет значительно улучшать

антидетонационные свойства его фракций, кипящих до 180°, в результате добавки т. э. с., как это видно из данных табл. 69.

Таблица 69

Фракции бензина, °С	Октановые числа		
	чистого бензина	смеси с 0.5 мл т.э.с. на 1 л бензина	смеси с 1 мл т.э.с. на 1 л бензина
30—180	47	67	71.5
30—150	57	72.5	76.0
30—125	60	76.0	80.0

Октановое число исходного синтина также может быть поднято при проведении синтеза в условиях, повышающих содержание олефинов в бензине. Содержание олефинов в бензине является функцией как катализатора, так и пропорции водорода в исходной газовой смеси, как это видно из таблички, приводимой Ch. Berthelot [331].

Олефины в бензине при использовании смесей:

Катализатор	1 CO + 1 H ₂	1 CO + 2 H ₂	1 CO + 3 H ₂
Co	55	35	12
Ni	35	16	5

Антидетонационные же свойства бензина в свою очередь являются функцией содержания в нем олефинов и они выше в случае кобальтового катализатора. По данным, приводимым Middleton [332], бензин, полученный из водяного газа над кобальтовым катализатором, при конце кипения 150° имеет октановое число 65: Вообще, по мнению Middleton и других английских исследователей, правильное вместо форсирования путем крекинга выходов бензина с октановым числом 65 получать меньшие выходы бензина только в результате синтеза и с тем же октановым числом 65, сохраняя вышние фракции для других видов использования (дизельное топливо, синтетические смазочные масла). К тому же при сравнительной оценке никелевого и кобальтового катализаторов необходимо учитывать и другие моменты. Состав и способ приготовления катализатора отражаются не только на составе бензина, но и на его выходах, а также на длительности жизни (работы) катализатора. Эти положения хорошо иллюстрируются табл. 70, приводимой Ch. Berthelot.

Таблица 70

Катализаторы	Выход бензина на 1 м ³	Время падения активности до 80% начальной (в днях)
Fe, Cu, Mn + 0.4% K ₂ CO ₃ на силикателе	30—35	8
Fe, Cu	28	8
Ni, Th	100	30
Ni, Mn, Al	105	45
Co + Th	110	60

Из этих данных, полученных с газом нормальной промышленной очистки (с содержанием серы не выше 0.2 г на 100 м³), видно, что кобальт несколько превосходит никель как по выходу бензина, так и по длительности жизни (стойкости к отравлению). По сообщению того же Ch. Berthelot впоследствии французским исследователям удалось Co-Th-Si-катализатором (полученным осаждением с последующим восстановлением) добиться выхода бензина даже в 141 г на 1 м³ водяного пара, причем катализатор сохранял активность в течение 5 месяцев.

При апробированных в промышленной практике Германии катализаторах средний баланс продуктов гидрирования окиси углерода таков:

	Объемн. %
Метана	27.6
Этан	6.6
Олефинов	10
Бензина	37.5
Масел	17.5
Парафина	1.6
	100

Таким образом, высокие выходы (на ряду с жидкими углеводородами) газообразных предельных и непредельных углеводородов уже сейчас сви-

детельствуют о целесообразности дополнения цеха синтеза бензина не только цехами реформинга синтетического бензина и парофазного крекинга масел, но и цехами полимеризации олефинов и переработки метана на бензин или бензол. Осуществление такой меры не только увеличило бы общую продукцию бензина в количественном отношении, но и подняло бы ее качественный, октановый потенциал.

Кроме того, этот качественный потенциал, вероятно, удастся поднять и в результате дальнейшей работы над комплексными гидрирующими и изомеризирующими катализаторами.

Что же касается количественных возможностей синтеза бензина из окиси углерода и водорода, то они почти безграничны, так как они ограничиваются лишь запасами угля, во много раз превышающими запасы нефти.

Таким образом, если ввод в строй промышленного использования первого звена синтеза бензинов из газов (полимеризации олефинов) в состоянии поднять существующую продукцию бензина наполовину, а ввод второго звена (переработки метана) дать, повидимому, не меньшие результаты, то при вводе в строй третьего звена (синтеза бензина из окиси углерода и водорода) можно планировать уже не удвоение существующей продукции бензина, а увеличение ее, если это потребуется, хотя бы в 100 раз. Скромная сейчас (как скромной была промышленность по добыче и переработке природной нефти в 50-х годах XIX в.) промышленность каталитического синтеза бензина из окиси углерода и водорода по мере исчерпания ограниченных ресурсов природной нефти может принять грандиозные масштабы.

Разумеется, не приходится ожидать уже в ближайшие годы очень большого роста этой промышленности, так как синтетический бензин значительно дороже бензина из природной нефти. Себестоимость 1 т этого бензина сейчас не ниже 400 руб., продажная же цена 1 т бензина из природной нефти в большинстве мировых портов не превышает 100 руб. Однако соображения оборонного, транспортного и акцизного порядка (более высокая отпускная цена бензина для покупателя), а также более быстрый рост темпов спроса на бензин по сравнению с темпами добычи природной нефти, — все эти соображения говорят о целесообразности известного развертывания этой промышленности, по крайней мере в некоторых районах, даже в странах, располагающих большими запасами природной нефти. Этого рода соображения, очевидно, были учтены третьим народнохозяйственным планом, декретировавшим строительство завода по синтезу бензина и у нас в СССР. К тому же можно надеяться, что экономика этого метода синтеза бензина значительно улучшится в результате использования газа подземной газификации, оказавшегося, как отмечалось выше, вполне пригодным для этой цели сырьем.

ГЛАВА IV

ОЧИСТКА И СТАБИЛИЗАЦИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВАЖНЕЙШИХ НАПРАВЛЕНИЙ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ТОПЛИВ

В этой главе, как и в главе, посвященной крекингу и гидрогенизации, мы в рамках настоящей книги, конечно, не сможем полностью охватить вопросы очистки, а попытаемся дать лишь характеристику важнейших направлений развития методов очистки, используя для этого, преимущественно, новейшую журнальную литературу.¹

Характер и степень требуемой очистки моторных топлив зависят от свойств исходных дистиллатов. Легкие топлива, полученные компрессией, абсорбцией или адсорбцией из естественных газов, требуют минимальной очистки, а крекинг-дистиллаты — максимальной. Цели, преследуемые очисткой, различны; вкратце их можно суммировать следующим образом:

- а) удаление вредных сернистых соединений,
- б) улучшение цвета и запаха;
- в) удаление химически нестойких соединений, изменяющихся при хранении.

Иногда, кроме того, приходится удалять азотистые соединения и органические кислоты (в бензинах прямой гонки).

Методы очистки многочисленны и разнообразны. Однако метод, впервые принятый для очистки буроугольных и сланцевых масел еще в начале XIX в., перенесенный затем в 50-х годах XIX в. в нефтеперерабатывающую промышленность, метод последовательной очистки серной кислотой и щелочью до сих пор еще не вытеснен более современными и совершенными методами.

В начале XX в. этот метод стал в нефтеперерабатывающей промышленности стандартным методом, несмотря на свойственные ему недостатки, особенно значительные в случае приложения к бензинам крекинга. Эти бензины характеризуются высоким содержанием легко реагирующих с кислотой углеводородов, что обуславливает высокие потери при очистке. Стремление снизить потери, с одной стороны, и сохранить ценные компоненты бензинов, с другой стороны, давно уже побуждают работать над проблемой очистки другими реагентами, менее жесткими в воздействии на отдельные классы ненасыщенных углеводородов, чем серная кислота. После того как была установлена более высокая ценность в антидетонационном отношении олефиновых (нафтиленовых) углеводородов по сравнению с соответственными насыщенными углеводородами, стали стремиться к пол-

¹ Большие подробности интересующиеся найдут у С. С. Наметкина в «Химии нефти», ч. II, у Каличевского и Стагнер «Химическая очистка нефтепродуктов» (пер. с англ., ОНТИ, 1936), у А. Гретц «Химия нефти и искусственного жидкого топлива» (пер. с франц., ОНТИ, 1936) и у А. Нэш и Д. Хоуэс «Принципы производства и применения моторных топлив», т. I (пер. с англ., ОНТИ, 1936).

ному сохранению в крекинг-бензинах этих углеводородов, преследуя лишь цели удаления диолефинов, обуславливающих высокое смолообразование бензинов.

Установленная в последнее время еще более высокая (чем у олефинов) ценность в антидетонационном отношении диолефиновых углеводородов (гл. I) заставляет считать желательным сохранение даже и этой категории углеводородов. Это, впрочем, вряд ли возможно без пересмотра и снижения норм на смолообразование, даже и при условии добавления к бензину ингибиторов (т. е. отрицательных катализаторов окисления).

Требования на весьма высокую стабильность особенно жестки со стороны военной авиации, выдвигающей требования на снабжение и высокооктановым и абсолютно стабильным топливом с бромным числом 0.

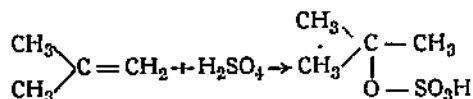
Последнее обстоятельство, естественно, вместо методов, удаляющих лишь смолы и сернистые соединения и сохраняющих ненасыщенные углеводороды, выдвигает на первый план в качестве метода очистки стабилизационное гидрирование до бромного числа 0. Этот метод очистки — едва ли не наиболее гибкий и экономичный в отношении расходования сырья. Единственный его недостаток, помимо более высокой стоимости, — это значительное снижение октанового числа в случае нормального строения исходных олефиновых углеводородов. Однако этот недостаток, повидимому, может быть устранен при проведении перед гидрированием изомеризации. Кроме того, снижение октанового числа в результате превращения олефиновых углеводородов в парафиновые может быть полностью компенсировано добавлением т. э. с. Добавление же т. э. с. к нестабилизированному непредельному бензину дает весьма малый эффект. Возможность же совмещения добавок тех или иных ингибиторов с добавкой т. э. с. до настоящего времени совершенно не изучена и в практике использования ингибированных бензинов; последние применяются обычно без т. э. с.

Таким образом, современные методы очистки моторных топлив развиваются под воздействием двух диаметрально противоположных тенденций: одной — стремящейся широким использованием активных ингибиторов сохранить полностью все ненасыщенные углеводороды и удалить лишь сернистые и другие особо вредные примеси, присутствующие в малых количествах; и другой — стремящейся получать исключительно предельные бензины, также освобожденные от вредных примесей: сернистых, азотистых и кислородных соединений.

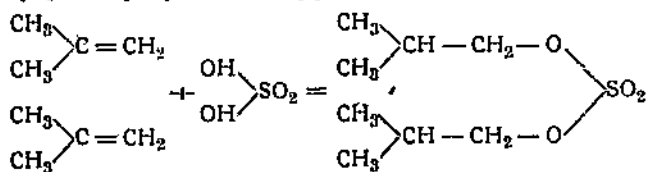
Очистка серной кислотой

Эта очистка применяется для удаления ряда ненасыщенных углеводородов, смолистых, азотистых, сернистых и ароматических соединений.

Непредельные углеводороды и олефинового ряда и циклические реагируют с серной кислотой, образуя кислые и средние эфиры серной кислоты и продукты полимеризации. Образование кислых эфиров идет по схеме

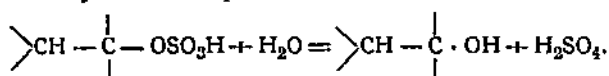


Средние эфиры образуются по уравнению

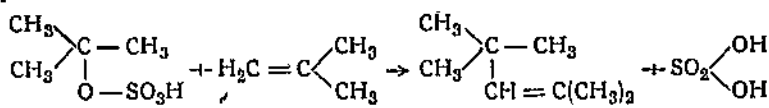


Средние эфиры для своего образования требуют повышенных температур и концентрации кислоты. Поэтому в процессах очистки мы встре-

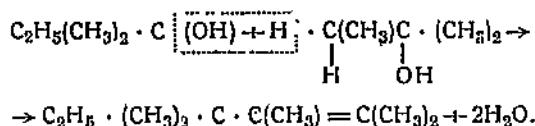
чаемся, главным образом, с первой реакцией. Кислые эфиры в главной своей массе переходят в кислый гудрон. В присутствии воды кислые эфиры образуют соответствующие спирты:



При взаимодействии со свободными углеводородами кислые эфиры дают полимеры:



Впрочем, эта теория полимеризации, принадлежащая Brooks и Humphry [333], не является общепризнанной. Norris и Joubert [334] при работе с пятью возможными изомерами пентена нашли, что полимеризация происходит легче для четырех из пяти возможных пентенов в том случае, когда кислый эфир не образуется, и что полимеризация, вероятно, является результатом отнятия воды от ранее полученного спирта. Образование диполимера из триметилэтилена, согласно этой теории, объясняется следующим образом:



Чтобы при образовании вторичного спирта под действием кислоты вызвать полимеризацию, требуется более концентрированная кислота.

Кислые эфиры способны вступать в реакции конденсации с ароматическими углеводородами по схеме

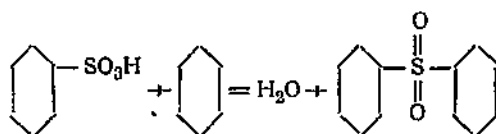


Процесс полимеризации (и конденсации) непредельных углеводородов может быть значительно уменьшен при обработке их даже 98 % H_2SO_4 , но при пониженной температуре (-10°C). Склонность к полимеризации олефинов сначала с повышением молекулярного веса увеличивается, а затем начинает убывать.

Диолефиновые углеводороды под влиянием серной кислоты претерпевают, главным образом, реакции уплотнения, причем получаются высокомолекулярные, вязкие углеводороды, весьма склонные к образованию коллоидных форм. К этим реакциям склонны и гидроароматические соединения, содержащие сопряженные двойные связи (дигидробензол и др.).

Диолефины способны давать продукты конденсации при действии даже разбавленных кислот.

При обработке серной кислотой ароматических углеводородов, помимо сульфирования, происходит также растворение в кислоте. На растворимость оказывает влияние строение ароматического углеводорода. Так, *m*-ксилол растворим в большей степени, чем другие ксилолы. С увеличением длины боковых цепей и количества их растворимость ароматических углеводородов падает (этим, в частности, объясняется трудность извлечения ароматических углеводородов из масляных фракций). Сульфопроизводные ароматических углеводородов способны конденсироваться с этими последними и дать с отщеплением воды сульфоны:



Действие серной кислоты на сернистые соединения видно из табл. 71.

Таблица 71

Соединения	Продукт	
	в дистиллатном слое	в кислотном слое
Сероводород H_2S	Элементарная сера	—
Меркаптаны $R \cdot S \cdot H$	Дисульфид R_2S_2	$R_2S_2O_3$
Сульфиды R_2S	—	Сульфид R_2S
Дисульфиды R_2S_2	—	Дисульфид R_2S_2
Элементарная сера	Элементарная сера	—
Сульфокислота R_2SO	—	Сульфокислота R_2SO
Сульфон R_2SO_2	—	Сульфон R_2SO_2
Алкилсульфат R_2SO_4	—	Алкилсульфат R_2SO_4

Из данных табл. 71 видно, что серная кислота удаляет все сернистые соединения за исключением сероводорода и элементарной серы, которые необходимо удалять до обработки серной кислотой. Но особенно ценно то обстоятельство, что серная кислота вступает в реакцию и с большинством тиофенов, образуя тиофен-серные кислоты. Раствор гипохлорита, едкий натр, земли и другие реагенты, часто применяемые за последнее время для снижения потерь при очистке сырья с высоким содержанием непредельных, не оказывают влияния на тиофены, и очистка серной кислотой, за исключением гидрогенизации, является единственным практическим методом удаления тиофенов из легких масел.

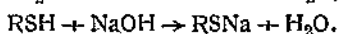
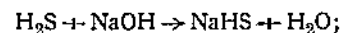
Из исследований по очистке серной кислотой бензинов не нефтяного происхождения отметим работы D. Hicks, J. King [335], а также S. Ruhemann [336].

В первой из этих работ приводятся данные по очистке бензина из первичных каменноугольных смол и отмечаются высокие потери, имеющие место при этом и достигающие 13—16 %. Вторая работа касается очистки буроугольных бензинов пятью процентами 60—80 % серной кислоты. S. Ruhemann отметил образование при разведении кислотного слоя водой небольших количеств спиртов и кетонов (ацетофенона и кетона состава $C_7H_{10}O$), а также полимеров состава C_nH_{2n-8} (т. е. $C_{16}H_{24}$, $C_{24}H_{40}$). Очистка серной кислотой обычно дополняется промывкой щелочью или обработкой землями, в целях удаления некоторых кислых продуктов реакции (и прежде всего SO_2).

Очистка щелочью

Едкий натр применяется при очистке с двойной целью: а) для нейтрализации кислых реагентов после других процессов очистки, например, после обработки кислотой, и б) для удаления сернистых соединений и других кислых примесей.

Остановимся на последней области применения щелочи. Действием щелочи представляется удобным удалить сероводород и меркаптаны. Реакции здесь идут по уравнениям



В последнем случае реакция частично обратима, так как меркаптаны являются более слабыми кислотами; кроме того, легкость замещения кислотного водорода в меркаптанах металлами быстро убывает с повышением молекулярного веса углеводородного радикала, как это видно из данных табл. 72.

Таблица 72

Соединения	Температура кипения в °C	% удаленного сернистого соединения в стандартных условиях
Сероводород	газ	100
Этилмеркаптан	39	97.1
n-Пропилмеркаптан	68	88.8
Изопропилмеркаптан	59	87.2
n-Бутилмеркаптан	98	63.2
Изобутилмеркаптан	88	62.8
Изоамилмеркаптан	118	33.0

Мы видим, что при обычной периодической промывке изоамилмеркаптан удаляется на 33%, этилмеркаптан же в этих условиях — на 97.1%.

Интересно отметить, что, как показал Меуег [337], количество данного меркаптана, удаляемого из дестиллата определенным весовым количеством щелочи,

тем больше, чем ниже концентрация щелочи. Однако при работе с разбавленными растворами повышается стоимость регенерации растворов.

Из недавних работ, посвященных удалению меркаптанов щелочью, отметим работу J. Happel и D. Robertson [338], применивших двухступенчатую очистку и показавших возможность достигнуть при этом более значительного снижения содержания сернистых соединений.

Ниже в табличке приводится содержание меркаптанов различного молекулярного веса в сыром бензине.

	Содержание меркаптанов в сыром бензине (фунт. на 1 галл.)
Метилмеркаптан	0.0077
Этилмеркаптан	0.0027
Пропилмеркаптан	0.0014
Бутилмеркаптан	0.0005
Амилмеркаптан	0.0002
Гексилмеркаптан	0.0003
Всего	0.0128

О степени их удаления при очистке как в первой, так и во второй фазе можно судить на основании табл. 73.

Таблица 73

Меркаптаны	Содержание меркаптанов	
	после первой очистки	после второй очистки
Метилмеркаптан	0.0036	0.0009
Этилмеркаптан	0.0014	0.0005
Пропилмеркаптан	0.0013	0.0007
Бутилмеркаптан	0.0006	0.0004
Амилмеркаптан	0.0002	0.0002
Гексилмеркаптан	0.0003	0.0003
	0.0074	0.0030

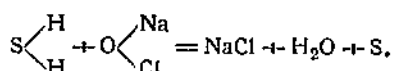
Мы видим, что в результате первой очистки содержание серы снижается с 0.0128 до 0.0074, а в результате второй — до 0.0030.

Очистка гипохлоритом

Процесс очистки гипохлоритом был разработан Dunstan [339], а действие гипохлорита на различные сернистые соединения было исследовано Birsch и Norris [340]. В промышленной

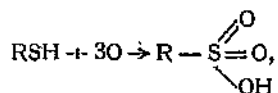
практике применяются гипохлориты как натрия, так и кальция, крепость раствора обычно 0.2—0.3 N или ниже, при содержании щелочи 0.5—1 г на 1 л. Очистку гипохлоритом ведут после промывки щелочью, которая удаляет кислые сернистые соединения и дает значительную экономию хлора. Действие гипохлорита распространяется на сероводород, меркаптаны и сульфиды, которые окисляются в кислые продукты, растворимые в воде.

Сероводород, окисляясь, образует серу:

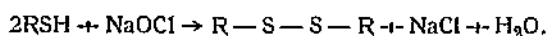


Сера растворяется в нефтепродукте, поэтому целесообразно перед обработкой гипохлоритом провести промывку щелочью для извлечения сероводорода.

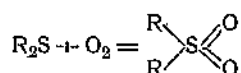
Течение реакции с меркаптанами в значительной степени определяется активностью раствора и может направляться как в сторону сульфокислот...



так и в сторону дисульфидов:



Сульфиды количественно окисляются в сульфоны:

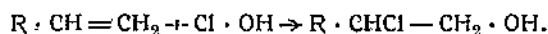


Сульфоны отмываются водой или поглощаются землями, обработка которыми часто сопровождается гипохлоритной обработкой. Дисульфиды и сульфокислоты, а также тиофены и сульфоны не реагируют с гипохлоритом. Очистка гипохлоритом применяется в отношении легких дистиллатов, газовых бензинов и других продуктов, характеризующихся малым содержанием серы. Для очистки крекинг-дистиллатов с высоким содержанием серы, например бензинов, получаемых из нефтей Mid-Continent, процесс не применим.

Основное значение процесса заключается в том, что он дает возможность нефтеперерабатывающей промышленности в менее ответственных случаях экономить на расходовании серной кислоты, потребность в которой принимает, благодаря масштабам нефтепереработки, грандиозные размеры.

К числу недостатков метода следует отнести образование продуктов хлорирования, всегда присутствующих в очищенном продукте в том или ином количестве.

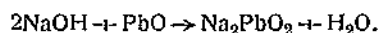
При приложении процесса к крекинг-бензинам реакция хлорирования идет в сторону образования хлоргидринов:



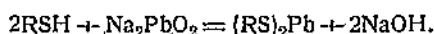
Очистка плумбитом и хлористым цинком

Аналогичные цели преследует очистка плумбитом и хлористым цинком.

Плумбитный процесс, называемый также докторским, применяется исключительно для удаления сероводорода и меркаптанов. При этом процессе применяются едкий натр и PbO (окись свинца), дающие эффективный очищающий агент — плумбит натрия:

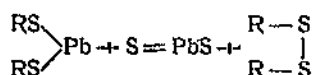


Меркаптаны, реагируя с плумбитом, дают меркаптиты и едкий натр:



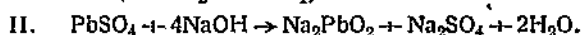
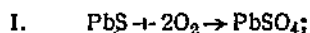
Но осаждаются полностью лишь меркаптиты малого молекулярного веса. Меркаптиты с более высоким молекулярным весом частично раство-

ряются в дестиллатах, и для их осаждения требуется добавка элементарной серы, ведущая к образованию сернистого свинца и дисульфидов:

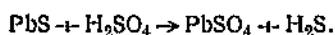


Дисульфиды, правда, частично растворимы в дестиллатах, но они не обладают едким запахом меркаптанов, поэтому незначительное содержание их в нефтепродуктах допускается.

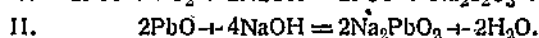
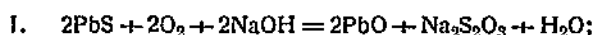
В отличие от гипохлоритной очистки при плумбитной очистке реагенты необходимо регенерировать. Для этого отработанный докторский раствор окисляется воздухом, и образовавшийся серноокислый свинец растворяется в щелочи. Протекающие здесь реакции определяются уравнениями:



По другому методу сернистый свинец после осаждения отфильтровывают и растворяют в серной кислоте:



Наконец, по третьему методу сернистый свинец окисляется воздухом в присутствии едкого натра в окись свинца. Протекающие здесь реакции выражаются уравнениями [341]:



Для экономии дорогого реагента сероводород перед плумбитной очисткой обычно удаляют щелочью, достаточно эффективным для сероводорода агентом.

Важнейшие минусы плумбитной или докторской очистки таковы: 1) высокая стоимость; 2) понижение октанового числа бензинов; 3) плохая приемистость очищенных бензинов к ингибиторам.

Пути устранения последнего, едва ли не наиболее важного дефекта наметились в результате исследования С. Lowry, С. Dryer, Ch. Wirth и R. Sutherland [342]. Ими было установлено, что большее влияние на эффективность ингибиторов оказывает избыток элементарной серы, как это видно из данных табл. 74.

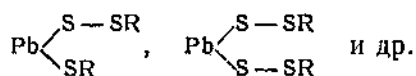
Таблица 74

ЭФФЕКТ ДЕЙСТВИЯ СЕРЫ ПРИ ПЛУМБИТНОЙ ОЧИСТКЕ КРЕКИНГ-БЕНЗИНА WEST-TEXAS

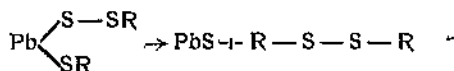
Избыточная сера в %	0	0,005	0,0075	0,010	0,015
Индукционный период (в мин.):					
без ингибитора	200	210	115	125	100
с 0,013% ингибитора Universal Oil Products № 4	380	400	285	210	175
«Смолы (в мг/100 мл) по медной чашке:					
без ингибитора	299	273	327	389	357
с 0,013% ингибитора Universal Oil Products № 4	5	6	74	84	133

Точная дозировка добавляемой серы и поддержание оптимальной температуры (каковой является температура не ниже 85°) при очистке дают продукт, достаточно чувствительный к действию ингибиторов. Авторами предложен удобный метод контроля за правильными дозировками добавляемой серы с помощью бутилмеркаптана и установлен химизм вредного действия серы. Дело в том, что при действии серы на меркаптиды на ряду

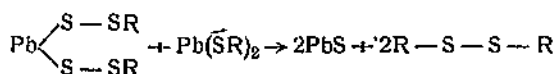
с сернистым свинцом и дисульфидами (по реакции, приведенной выше) образуются также и другие сернистые соединения:



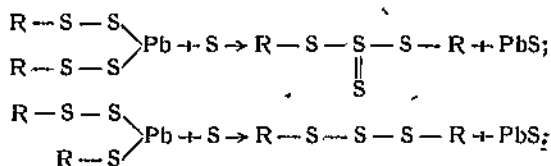
При малом количестве серы, добавляемой к бензину, эти сернистые соединения распадаются с образованием сернистого свинца и дисульфидов:



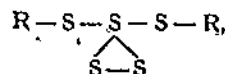
и



При избыточном же против необходимого количестве серы указанные сернистые соединения дают полисульфиды:



Полисульфиды, особенно тетрасульфид и пентасульфид



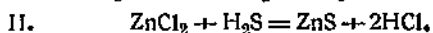
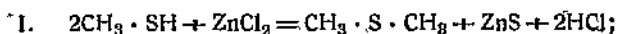
строение которых аналогично строению перекисных соединений, и обуславливают невосприимчивость бензинов к действию ингибиторов.

Применение процесса очистки хлористым цинком подробно исследовано и разработано в заводском масштабе Lachmann [343].

Принятый процесс является парофазным и заключается в том, что пары очищаемого дистиллата пропускаются через водный раствор хлористого цинка при повышенной температуре (обычно 150—175°C, но иногда температуру поднимают и до 200—250°C). Концентрация раствора хлористого цинка колеблется от 70 до 85 % по весу, в зависимости от очищаемого дистиллата. Продолжительность контакта между парами дистиллата и реагентом меняется от 2 до 12 сек. в зависимости от требующейся глубины очистки.

Снижение содержания сернистых соединений при этом процессе зависит от характера этих соединений и составляет 20—40 %.

Химическая сторона этого процесса еще мало изучена. Известно, что сернистые соединения, вступая в реакцию, образуют сернистый цинк:



Продукты, очищенные хлористым цинком, обладают, помимо сниженного содержания сернистых соединений, удовлетворительной стабильностью цвета и стабильностью в отношении смолообразования. По данным Lachmann, содержание серы в бензине снижается с 0.28 до 0.19 % (при снижении содержания меркаптанов с 0.017 до 0.007 %), а содержание смол (определяемых в медной чашке) — с 290 до 3 мг.

Потери при очистке невелики, но при очистке крекинг-бензина получаются в количестве до 10 % полимеры (недогон), требующие дополнительной переработки.

Расход хлористого цинка весьма не высок и на практике равен 0.1—0.3 фн. на 1 барр. (0.286—0.858 кг/м³) дистиллата.

В отличие от гипохлорита очищенные продукты не содержат хлора или содержат только следы его.

В СССР в отличие от Lachmann была разработана очистка твердым хлористым цинком, нанесенным на пемзу. При этом способе очищаемые пары бензина пропускаются через колонну, в которой насадкой служат куски пемзы с нанесенным на них хлористым цинком. Оптимальная температура этого рода очистки 175—225°. Расход хлористого цинка при очистке равен 0.1%. Качество получаемого продукта вполне отвечает товарным требованиям. Отработанный реагент может быть регенерирован обработкой горячей водой. В результате получается раствор хлористого цинка и пемза, загрязненная полимерами. Раствор хлористого цинка упаривается, а пемза прокаливается, после чего, добавив свежий раствор, цинк осаждают на прокаленной пемзе путем смачивания последней крепкими растворами его. Исследования Дубровая, Розенберг и Мусатова, а также Глушневa показали, что хлористый цинк на пемзе хорошо очищает парафазные крекинг-бензины и бензины пиролиза.

Приведенные выше (гл. II) данные М. А. Чельцовой и автора по изомеризации над $ZnCl_2$ на пемзе под давлением и при температуре 300—325° гексена и октена свидетельствуют о том, что очистка крекинг-бензинов $ZnCl_2$ (для которой требуются более мягкие условия) могла бы быть совмещена в одном процессе с изомеризацией этих бензинов. Изомеризация, для которой нужны более жесткие условия (проведение процесса под давлением, более высокая температура, большая длительность контакта), и, следовательно, более высокие затраты, может проводиться лишь при осуществлении затем стабилизационного гидрирования. Наличие гидрогенизационной установки, комбинированной с установкой по очистке и изомеризации $ZnCl_2$, позволит с успехом перерабатывать на бензин и получающиеся при очистке и изомеризации полимеры.

Очистка жидким сернистым ангидридом и адсорбентами

Этот метод очистки был предложен и разработан L. Edeleanu [344]. Первоначально процесс был разработан для очистки керосинов, затем он был применен к очистке смазочных масел и сравнительно недавно он принят для очистки бензинов. При обработке бензина SO_2 при -10° он разделяется на две фракции, растворимую и нерастворимую в SO_2 . Первая фракция обладает более высоким содержанием ароматических и ненасыщенных углеводородов, чем вторая, а потому и лучшими антидетонационными свойствами. Обычно крекинг-бензины и бензины прямойгонки чистят по Edeleanu следующим образом. Берут фракцию с пределами выкипания 150—220° и экстрагируют ее жидкой SO_2 , растворимая часть (по испарении SO_2) смешивается затем с легкой фракцией с температурой кипения до 150°, нерастворимая часть отделяется и используется в качестве компонента керосина.

Этот процесс повышает качество продукта вследствие удаления высококипящих углеводородов парафинового ряда, обладающих низкими антидетонационными свойствами, однако он не исключает необходимости сернокислотной очистки.

Из данных, приводимых Edeleanu, видно, что указанным выше удалением высокомолекулярных углеводородов парафинового ряда можно поднять октановое число бензина на 9—14 пунктов (с 67.0 до 75.9 и с 62.7 до 76.3).

Возможность очистки глинами, флоридином и другими адсорбентами основана на избирательном поглощении ими преимущественно смол, сернистых соединений и иных вредных примесей. Эта полезная избирательная адсорбция сопровождается (особенно заметными в случае флоридина) реакциями полимеризации и конденсации диолефиновых и олефиновых углеводородов. (Выход полимеров обычно составляет 0.05—0.8% дистиллата). Очистка землями проводится преимущественно в паровой фазе (процесс Грэя и др.).

Очистка землями дешевле сернокислотной очистки, кроме того, она имеет еще то преимущество перед серной кислотой, что в результате ее антидетонационные качества крекинг-бензинов не понижаются.

На вопросах активации и регенерации адсорбентов мы, за недостатком места, останавливаться не будем.

II. СМОЛООБРАЗОВАНИЕ В КРЕКИНГ-БЕНЗИНАХ И ЗАДАЧИ СТАБИЛИЗАЦИИ ИХ

Переходим к вопросу, который приобрел большое значение в практике применения моторных топлив лишь с выходом на рынок крекинг-бензинов и бензинов из первичных смол (и с развитием предъявляющей в этом отношении особенно жесткие требования авиации), а именно к вопросу о «действительных» и «потенциальных» смолах. Под действительными смолами понимается количество миллиграммов смолообразного остатка, остающегося по испарении 100 мл бензина. Под потенциальными смолами, характеризующими тенденцию к смолообразованию данного бензина в условиях длительного хранения, понимается то количество миллиграммов смолы на 100 мл бензина, которое получается после предварительного нагревания бензина в автоклаве в контакте с кислородом. Действительные смолы прежде всего оказывают вредное влияние на работу моторов, вызывая отложение углистого остатка в карбюраторе и на клапанах. Поэтому сначала только они и регламентировались в требованиях, предъявляемых к авто- и авиатопливу. Впервые W. Hall [345] в 1915 г. описал смолы, образующиеся при испарении бензина, получаемого методом парового крекинга. В 1918 г. Brooks и Humphry [346] предположили, что, по всей вероятности, диолефины являются причиной смолообразования. Дальнейшим этапом в разъяснении явлений смолообразования явилось открытие Smith и Cook [347] наличия альдегидов в смолах крекинг-бензина, а также развитие Brooks [347] теории образования смол, как следствия возникновения нестойких органических перекисей и вызываемых последними процессов полимеризации.

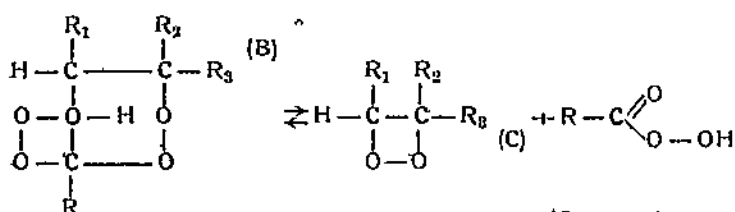
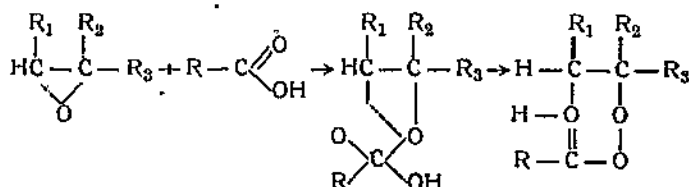
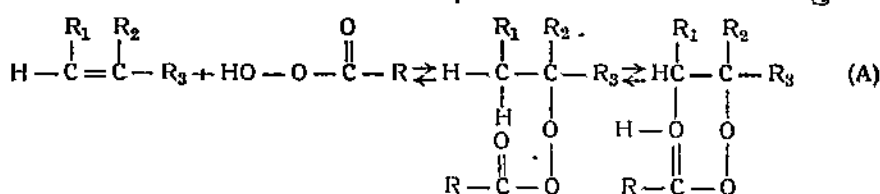
Однако, еще задолго до того, как явления смолообразования приобрели практическое значение, на примере крекинг-бензинов автоокисление некоторых индивидуальных олефиновых углеводородов было изучено Engler и Weisgerber [349], исследовавшими и изолировавшими перекиси амилена, триметилэтилена и гексилена. Из амилена при стоянии его на рассеянном свете (после удаления неизмененного амилена под вакуумом) был получен сиропообразный остаток, содержащий 31.9 % кислорода, около 45 % которого имело перекисную форму. Триметилэтилен дал аналогичный продукт, содержащий 29—30 % кислорода, а гексилен 7.2 % кислорода. Что касается диолефиновых углеводородов, то чрезвычайная быстрота поглощения кислорода сопряженными связями была показана еще Thiele [350] на примере циклопентадиена и фульвенов.

В новейшее время впервые Brooks было показано на примере пинена, лимонена и мирцена, что смолообразование примерно пропорционально числу двойных связей в молекуле и что примесь диолефиновых углеводородов стимулирует смолообразование даже предельных углеводородов.

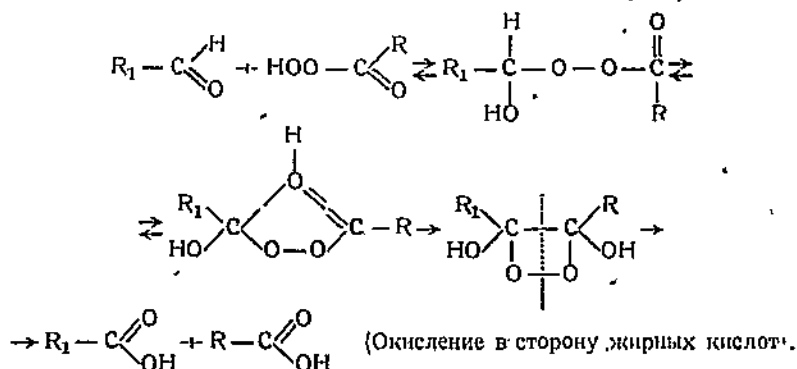
Автоокислация высших олефиновых, нафтиленовых и диеновых углеводородов, входящих в состав жидких фракций нефтепродуктов (крекинг-бензина и крекинг-керосина) и ответственных за образование смол, изучалась Зелинским и Борисовым [351], Медведевым и Алексеевой [352], Staudinger и Lautenschläger [353], Brooks и Humphry [354], M. Gruse и Lowry [355], Cassar [356] и мн. др. Исследование окисляемости циклогексена, триметилэтилена, лимонена, гексадиенов, влияние добавки олефинов в количестве 10—20 % к насыщенным бензинам и т. д. показало, что смолообразование главным образом и преимущественно вызывается диолефиновыми углеводородами, добавка же олефинов, даже в количестве 20 %,

не дает смол при испарении бензина. Нафтилены окисляются лишь немного сильнее олефиновых углеводов.

Механизм окисления, в случае олефиновых углеводов, Wagner и Нутап рисуют следующими гипотетическими схемами, учитывающими, в частности, и возможность конденсации альдегидов с перекисями, а также и роль гидроперекисей $R-O-OH$:



(Окисление в сторону перекисей и гидроперекисей).



Таким образом, окисление олефинов может идти как в сторону перекисей и гидроперекисей, так и в сторону альдегидов и жирных кислот. Помимо соединений перекисного характера, в образовании смол также повинны и сернистые соединения и в особенности меркаптаны. Интересную работу, характеризующую роль в этом отношении меркаптанов, провели О. Krüger и W. Schade [357]. Данные опытов этих авторов приведены в табл. 75 и 76. Опыты ставились с очищенной серной кислотой моторным бензолом.

Из этих данных видно, что циклопентадиен и диклопентадиен, взятые отдельно, если и стимулировали смолообразование, то в очень небольшой степени, тогда как этилмеркаптан и взятый отдельно и в смеси с циклопентадиеном (с которым он дает продукт присоединения состава $(C_{12}H_{18}S)$), является сильным смолообразователем, вероятно, даже более активным, чем перекиси.

Таблица 75

Моторный бензол	Число смолообразования (в мг на 100 см ³)			
	в начале опыта	через 14 дней	через 6 недель	через 12 недель
+ 0.05% C ₂ H ₅ SH	5.2	24.4	30.0	35
+ 0.01% C ₂ H ₅ SH	4.6	17.6	32.4	64
+ 0.005% C ₂ H ₅ SH	4.8	10.8	29.5	98
+ 0.001% C ₂ H ₅ SH	4.2	5.4	16.8	126
Без добавки этилмеркаптана . . .	3.0	4.6	6.2	12.0

Таблица 76

Моторный бензол	Число смолообразования (в мг на 100 см ³)		
	в начале опыта	через 4 дня	через 10 дней
+ 0.5% циклопентадиена	58	48	43
+ 1.0% "	125	100	100
+ 0.5% дициклопентадиена	3.6	7.8	8.4
+ 1.0% "	6.7	10.0	13.3
+ 0.5% циклопентадиена + 6 мг C ₂ H ₅ SH на 100 см ³	71	193	195
Без добавок	1.6	3.0	3.8

Чтобы покончить с механизмом окисления и образования смол, отметим, что в образовании альдегидов и перекисей повинны не только олефины, но и углеводороды других классов.

Окисление, например, метана рисуется следующими этапами:

- I. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow [\text{CH}_4\text{O}_2] \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{OON}$ (алкильная гидроперекись)
- II. $\text{CH}_3 \cdot \text{OON} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- III. $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{OH}$ (ацильная гидроперекись)
- IV. $\text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{OH} \rightarrow \text{H} \cdot \text{COOH} + \text{O}$

Таким образом, и в случае углеводородов метанового ряда возникают как альдегиды и кислоты, так и соединения перекисного типа. Что касается относительной стабильности в отношении окисления олефиновых и парафиновых углеводородов, то имеются некоторые данные, указывающие на то, что, например, высшие олефиновые углеводороды окисляются труднее, чем нормальные парафиновые углеводороды.¹ Влияние положения двойной связи и боковых метильных групп весьма сильно отражается на устойчивости олефинов, и при некотором благоприятном положении этих элементов стойкость по отношению к окислению у олефинов оказывается значительно выше, чем у соответствующих парафиновых углеводородов. Для парафиновых углеводородов на примере изомерных октановых углеводородов Pore, Dykstra и Edgar [358] также было показано, что изомерные октановые углеводороды окисляются тем труднее, чем более разветвленное у них строение.

¹ Обзор П. С. П а н ю т и н а. Сборник по сгоранию и детонации, стр. 128. Авантаиздат, 1932.

Склонность подвергаться автоокислению является одним из основных недостатков как нефтяных крекинг-бензинов, так и бензинов из первичных смол. Обусловленные автоокислением процессы смолообразования в этих бензинах развиваются столь быстро и глубоко, что через 1—2 месяца хранения эти бензины часто становятся непригодными как вследствие высокого числа смолообразования, так и связанного с ним резкого падения антидетонационных свойств. (В журнальной литературе приводятся примеры падения октановых чисел бензинов крекинга по истечении нескольких месяцев их хранения почти вдвое.)

Кроме того, наличие кислых продуктов автоокисления обуславливает склонность таких бензинов к сильной коррозии.

Для нормальной работы современного мотора необходимо, чтобы в бензине действительных или фактических смол было не выше 10—15 мг на 100 мл бензина. Но если в бензине тотчас же после его очистки содержание фактических смол и не превышает нормы, то это еще не значит, что бензин стабилен. От бензина требуется, чтобы и при хранении его в нормальных условиях, в течение, по крайней мере, полугода, в нем не увеличивалось заметно содержание смол. Важно, чтобы процессы автоокисления были по возможности ослаблены, замедлены. Важна химическая стабильность бензина, обуславливаемая благоприятной в этом отношении структурой составляющих бензин углеводородов. Имеются, кроме того, указания [359 и 386], что бензин, хотя бы и не содержащий смол, но химически нестабильный может образовывать и отлагать смолы уже в условиях его эксплуатации в моторе, при распылении его воздухом при высокой температуре. Указанные обстоятельства заставляют теперь включать в требования, предъявляемые к авиатопливу, и такой параметр, как содержание потенциальных смол, которые характеризует стабильность бензина. Стабильность бензина можно определить:

1) Путем последовательных определений фактических смол в бензине при его стоянии: «потенциальные» смолы становятся «фактическими» вследствие окисления неустойчивой части углеводородов бензина. Но этот путь определения стабильности бензина длителен и неудобен, в частности вследствие трудности соблюдения за все время испытания совершенно одинаковых условий хранения бензина.

2) Путем определения так называемого индукционного периода. Для этого испытуемый бензин в герметически закрытом сосуде нагревается при 100° в атмосфере кислорода; время от начала опыта до момента, когда начинается быстрое окисление бензина, т. е. когда начнет резко падать установившееся в приборе давление, отмечается как индукционный период. Чем длиннее индукционный период, тем устойчивее бензин. Есть ряд вариантов этого метода. Окисление можно вести или под атмосферным давлением или в автоклаве под повышенным (до 6—7 ат) давлением кислорода. Можно индукционный период определять не по резкому излому кривой давления, а по моменту поглощения определенного объема кислорода и т. д.

Цифры, получаемые по методу индукционного периода, с точки зрения оценки поведения горючего в моторе имеют, разумеется, лишь условное значение, но общую относительную стабильность бензина они характеризуют вполне четко. Существуют попытки и приближенного пересчета минут индукционного периода на дни хранения бензина на складе. Так, например, Rodgers [360], работавший над американскими крекинг-бензинами, указывает, что индукционный период в 400 мин. приблизительно соответствует году хранения бензина на складе в закупоренных железных бочках и при нормальной температуре.

Некоторые исследователи, правда, отрицают существование прямого соотношения между величиной индукционного периода и сроком устойчивости бензина на складе, но наличие здесь приблизительной пропорциональности, оправдывающейся во многих случаях, сомнению и не подвергается.

Во всяком случае, метод индукционного периода дает быстро и просто вполне определенную, хотя и условную, характеристику стабильности бензинов. В настоящее время этот метод общепризнан и широко распространен.

Более спорны и неясны причины неустойчивости (и высокого содержания потенциальных смол) у крекинг-бензинов и бензинов из первичных смол. Повидимому, вне сомнений стоит лишь влияние на смолообразование диолефинов, меркаптанов и других смолообразующих соединений, присутствующих в бензинах в относительно небольших количествах. Хотя и здесь еще требуется большая ясность и в частности определения индукционных периодов для индивидуальных диолефиновых углеводородов различной структуры. (Можно полагать, что определение этих периодов позволит установить степень вредности, свойственную диолефинам различной структуры, и, быть может, покажет, что удаление некоторых диолефинов и не представляется строго необходимым.)

Более спорна роль олефиновых углеводородов в смолообразовании. По этому вопросу имеется лишь гипотеза, основанная на данных исследования окисляемости еще небольшого числа олефиновых углеводородов; согласно этой гипотезе разветвленные углеводороды окисляются труднее (не отличаясь в этом отношении от парафиновых углеводородов), чем нормальные углеводороды.

Однако для подтверждения этой гипотезы следовало бы определить индукционные периоды как для индивидуальных углеводородов нормального и разветвленного строения, так и для смесей этих углеводородов. Кроме того, следовало бы уточнить условия окисления одних и тех же углеводородов то в сторону, главным образом, кислот, приводящих к образованию лишь корродирующих бензинов, то в сторону преимущественно перекисей, способствующих высокому смолообразованию бензинов. Обычно перекиси, альдегиды и кислоты образуются одновременно).

Из немногочисленных работ по исследованию зависимости между структурой олефиновых углеводородов и скоростью их автоокиссации отметим работу Нутан и Wagner [361], которая свидетельствует, повидимому, о том, что олефины с двойной связью в конце углеродной цепи окисляются труднее, чем олефины с двойной связью по середине цепи. Из исследованных ими амиленов п-пропилэтилен и аs-метилэтилэтилен не подвергались автоокислению, тогда как s-метилэтилэтилен и триметилэтилен претерпевали довольно быстро автоокиссацию.

Если эта правильность подтвердится и на примере гексиленов, гептиленов и октиленов, то можно будет говорить о том, что передвижение двойной связи к центру молекулы, которое сказывается благоприятным образом на октановом числе углеводорода, в то же время оказывает неблагоприятное влияние на число смолообразования.

Было бы также интересно исследовать, нет ли индуцирующего влияния склонных к автоокиссации олефиновых углеводородов на автоокиссацию нормальных и разветвленных углеводородов парафинового ряда. Этот вопрос, помимо теоретического интереса, имеет и сугубо практическое значение, так как позволит решить, следует ли добывать нулевого гидрирования стабилизируемых этим методом бензинов.

Принимая гипотезу о меньшей склонности к автоокиссации разветвленных углеводородов, мы приходим к выводу, что целесообразное решение проблемы стабилизации крекинг-бензинов и бензинов из первичных смол методом гидрогенизации сводится:

- 1) к уничтожению уже образовавшихся (фактических смол) и к исправлению антидетонационных свойств;
- 2) к видоизменению структуры углеводородов бензинов в направлениях, обеспечивающих максимальную возможную стабильность исправленного бензина при последующем его хранении.

Первая задача, сводящаяся к удалению весьма реакционноспособных диеновых углеводородов и кислородсодержащих новообразований (альде-

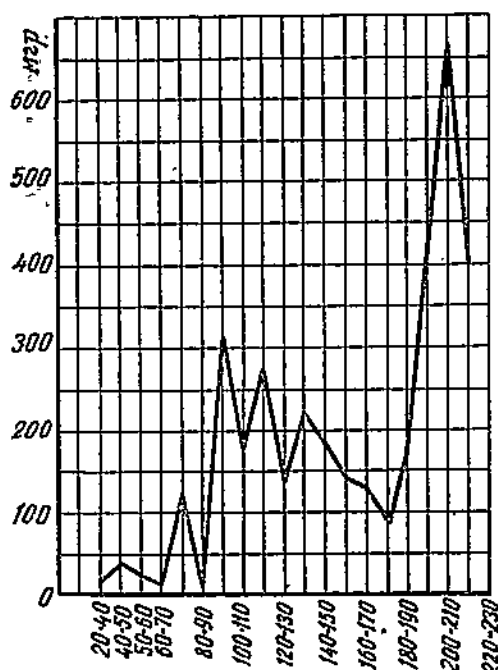
тидов и перекисей), относительно легко решается при любом методе очистки, и метод гидрогенизации по сравнению с этими последними имеет лишь то преимущество, что он снижает потери сырья. Не может составить затруднений и удаление содержащихся в бензине жидких смол, которым Smith и Cook, на основании данных элементарного анализа, приписывают эмпирическую формулу $(C_6H_8O)_x$.

Кислотные числа этих смол близки к 65, а числа омыления — к 250—300, что указывает на эфирную или лактонную структуру смол.

III. СТАБИЛИЗАЦИЯ СМОЛООБРАЗОВАНИЯ И ОБЕССЕРИВАНИЕ БЕНЗИНОВ ГИДРИРОВАНИЕМ

Значительно сложнее вторая из указанных выше задач, конечно, если мы не ограничим себя лишь превращением непредельных углеводородов в предельные, а будем добиваться и превращения нормальных углеводородов в разветвленные.

А. Д. Петровым, Е. А. Пожилыцовой и Д. Н. Андреевым [362] была сделана попытка на примере стабилизационного гидрирования бензина



Фиг. 22. Сланцевый бензин. Содержание смол.

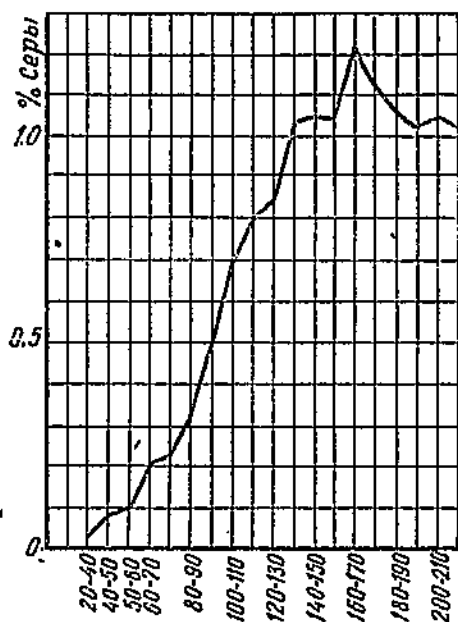
сланцевой смолы установить, в какой мере указанные выше две задачи метода могут быть достигнуты в условиях неполного гидрирования и в параметрах, легко осуществимых для технологии. (Начальное давление водорода 50 ат, максимальная температура 300—350°, длительность 1 час — в автоклаве прерывного действия, катализатор 5 % MoS_3 + 5 % CuO .) Для исследования был взят бензин из сланцев Ленинградской области с температурой кипения до 230°, числом смолообразования 273 мг и содержанием серы, равным 0.889 % по ламповому методу. 8 л бензина трехкратной фракционировкой были разбиты на 10° фракции. Содержание в этих фракциях смол, серы, непредельных (по иодным числам) представлено в фиг. 22, 23, 24. Как видим, тенденции к смолообразованию весьма сильно колеблются по отдельным фракциям, причем максимальным смолообразованием отличается фракция 200—210°, присутствующая в бензине, кстати сказать, в весьма малом количестве.

Следовательно, из исследованного нами сырья целесообразно отбирать бензин с температурами выкипания до 180—190°.

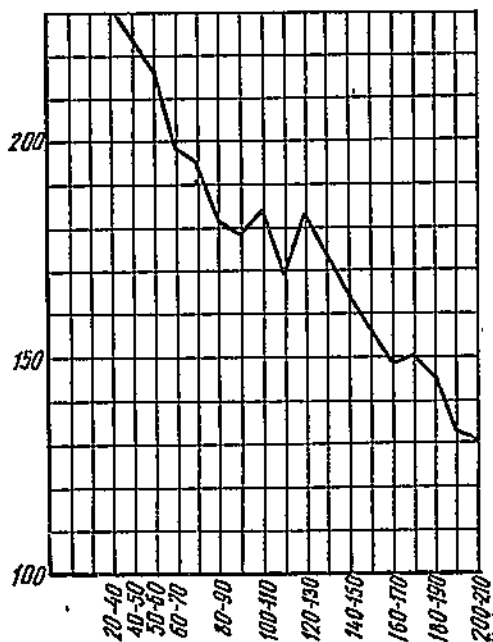
Сравнивая кривую иодных чисел сланцевого бензина с определенной Папютиным и Миловидовой [363] кривой иодных чисел бензина парофазного крекинга нефти, мы видим, что в сланцевом бензине общее содержание ненасыщенных углеводородов значительно выше. У неочищенного нефтяного крекинг-бензина для фракций, кипящих в интервале 60—150°, иодные числа колеблются от 198.7 до 163.9.

Ряд фракций был обработан малеиновым ангидридом по методам Diels и Adler [364], указанным для бутадиена, дигидробензола и феландрена. Однако, несмотря на варьирование условий реакции, ни одна фракция не-

дала кристаллических комплексных соединений; во всех случаях получались только каучукоподобные смолы, не кристаллизовавшиеся ни из каких растворителей (спирт, хлороформ, лигроин, бензин и т. п.). Для бензина парофазного крекинга нефти S. Birch и W. Scott [365] удалось получить кристаллические производные бутадиена, изопрена, ниперилена, циклопентадиена и циклогексадиена под действием в аналогичных условиях maleinového ангидрида.

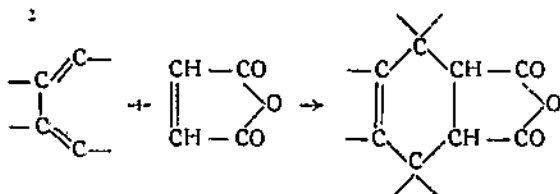


Фиг. 23. Сланцевый бензин. Содержание серы.

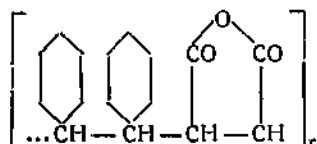


Фиг. 24. Сланцевый бензин. Содержание непредельных.

Очевидно, с нефтяным бензином реакция шла по обычной схеме:



тогда как в наших условиях и с сланцевым бензином, повидимому, получались соединения, сходные с аморфными гетерополимерами Wagner-Jauregg [366], полученными им при конденсации maleinového ангидрида со стильбеном и относящимися к типу такого строения:



Интересно отметить, что количество смол, выделявшихся при конденсации с maleinovým ангидридом, по отдельным фракциям было приблизительно пропорционально их числам смолообразования. Содержание непредельных углеводородов, дававших продукты присоединения с maleinovým ангидридом, было весьма заметным. Так, например, для фракции 100—110° содержание непредельных углеводородов, удалявшихся взбалты-

ванием с 84% H_2SO_4 , до обработки малеиновым ангидридом равнялось 30%, а после обработки 20%. Кстати отметим, что удаление диенов малеиновым ангидридом запатентовано I. G. Farbenindustrie как метод очистки крекинг-бензина.

Если бы качество этих смол удовлетворило требованиям промышленности пластмасс, то этот метод очистки возможно оказался бы вполне рентабельным.

Опыты неполного гидрирования этого бензина в указанных выше условиях показали, что при этом получается продукт с числом смолообразования, сниженным до 8—16 мг (для широкой фракции с температурой кипения до 230°). Иодное число этой фракции было до гидрирования 155.3, после гидрирования 77.25. Содержание серы снизилось с 0.914 до 0.644% или примерно на 30%. Продукт гидрирования совершенно не давал смол при обработке его малеиновым ангидридом.

Октановое число фракции стабилизированного нами бензина с концом кипения 180° оказалось равным 65. В то время как грозненский бензин с концом кипения 177° имеет октановое число 51, майкопский с концом кипения 153° имеет октановое число 60 и даже бакинский (балаханский) бензин с концом выкипания 180° имеет октановое число 70. Следовательно, по антидетонационным свойствам стабилизированный сланцевый бензин приближается к лучшим бакинским нафтовым бензинам. (Возможно, впрочем, что такой неполно стабилизированный бензин уступает бакинским бензинам в отношении чувствительности к т. э. с.)

Как показали контрольные измерения, при хранении в темноте бензин был стабилен и через 4 месяца; при хранении на свету через 2 месяца число смолообразования возросло с 2 до 127 мг. Рост смолообразования на свету понижался добавкой диэтиламина.

В заключение исследования мы сделали попытку оценить вероятное изменение структуры углеводородов олефинового и парафинового рядов в результате гидрогенизации в указанных нами условиях, под давлением. Для этого мы подвергли обработке уксуснокислой ртутью, свободным роданом и (в отношении предельных углеводородов) SbCl_5 по Schaarschmidt, как широкую, так и отдельные узкие фракции до и после гидрирования.

Как было показано Панютиным и Миловидовой [363], свободный родан и уксуснокислая ртуть обладают известным антагонизмом действия на олефиновые углеводороды, причем едва лишь половина непредельных углеводородов, легко реагирующих с уксуснокислой ртутью, способна к присоединению родана. В то же время, как показали исследования Таусс и др. над различными индивидуальными олефиновыми углеводородами, комплексы соединения с ртутью дают преимущественно олефины нормального строения и лишь немногие слабо разветвленные олефины изо-строения.

Результаты наших анализов приводим в табл. 77.

Уменьшение ртутного числа после гидрирования, повидимому, говорит за понижение процентного содержания олефинов нормального строения; судя по родановым (и иодным) числам, олефины изо-строения в большей своей части гидрируются в соответствующие парафиновые углеводороды. В то же время практически одинаковое соотношение между предельными углеводородами нормального и разветвленного строения до и после гидрирования, при общем росте содержания предельных углеводородов в результате гидрирования примерно вдвое, говорит за вероятность протекания в процессе гидрогенизации, на ряду с собственно гидрированием, также и известной изомеризации углеводородов олефинового ряда в сторону образования углеводородов с более разветвленной цепью. Разумеется, в приведенные данные следует внести поправку на весьма большую условность антагонистических показаний методов обработки олефинов уксуснокислой ртутью и роданом (а потому и на весьма большую неточность делаемых отсюда выводов). Затем поправку на неточность показаний и метода Schaarschmidt, при котором имеет место индуцированное разветвленными углево-

Таблица 77

	Родановые числа	Ртутные числа	Не дают комплекса с SbCl_5^* (в %)
Для широкой фракции			
До гидрирования	141.75	18	44
После гидрирования	65.12	14	40
Для фракции 90—100°			
До гидрирования	—	48	—
	—	40	—
Для фракции 110—120°			
До гидрирования	—	50	—
После гидрирования	—	47	—

* После исчерпывающего гидрирования подвергаемых анализу фракций.

дородами частичное хлорирование и нормальных углеводородов. В итоге можно сказать, что изомеризация в указанных условиях стабилизационного гидрирования является фактором вероятным, но количественно оставшимся не оцененным.

Последующие работы над изомеризацией уже индивидуальных нормальных олефиновых углеводородов гексена и октена (о которых мы сообщали выше, в гл. 2) показали нам, что для заметной изомеризации, приводящей к повышению октанового числа на 10—15 пунктов, требуется наличие более значительных количеств и притом более активных катализаторов изомеризации (фосфорной кислоты и хлористого цинка).

Выводом отсюда, по нашему мнению, является целесообразность отдельного проведения процессов изомеризации и гидрирования в оптимальных для каждого из этих процессов условиях.

В 1936 г. ГИВД и «Химгаз» в Ленинграде¹ на модельных непрерывно действующих установках, масштаба 1—1.5 л/час, исследовали условия, позволяющие осуществлять нулевое гидрирование олефинов ряда нефтяных бензинов с высоким содержанием ненасыщенных углеводородов. Бригадами Б. Л. Молдавского и Е. В. Барт была показана возможность осуществлять нулевое гидрирование олефинов над хромовым контактом (а также контактом из 75% Cr_2O_3 + 25% MoS_3) при 350—400°, давлении 20—25 ат и времени контакта 1—1.5 мин. при соотношении сырья к водороду 1 : 3.

Антидетонационные свойства стабилизированных в указанных условиях бензинов характеризуются данными табл. 78.

Приведенные октановые числа — 78 для жидкофазного бензина, 85 для высокотемпературного и 95 для полимер-бензина — могли бы считаться максимально возможными в случае осуществления для первых двух бензинов, на ряду с собственно гидрированием (присоединением водорода по двойным связям), также и изомеризации. Об изомеризации над хромовым контактом полимер-бензина, полученного над более активным изомерирующим агентом — фосфорной кислотой — и состоящего, главным образом, из углеводородов изо-строения, понятно, не может быть и речи. Однако и наличие изомеризации олефинов в случае к р е к и н г - б е н з и н о в

¹ Цитируем по материалам проектного задания завода «Химгаз».

Таблица 78

Бензины	Октановое число			Рост октанового числа стабилиз. бензинов по сравнению с исходным бензином
	исходного бензина	после гидростабилизации	с 2 см ³ т. э. с.	
Жидкофазный бензин	70	52	78	8
Высокотемпературный бензин .	74	67	85	11
Полимер-бензин	78.7	75.7	95*	16.3

* Последующие контрольные испытания показали, что таким высоким октановым числом отличается лишь полимер-бензин, полученный из бутиленов, содержащих значительный процент изобутилена. Товарный продукт из пропилен-бутиленовой смеси после гидрирования снижает октановое число до 68—70 и после добавки 2 см³ т. э. с. имеет октановое число 85—87.

в приведенных выше условиях — над хромовым катализатором и при кратком времени контакта — представляется маловероятным. (Можно допустить лишь, что хромовый контакт при 400—450°, по сравнению с никелевым катализатором при 180—200°, подымает октановое число на 1—2 пункта вследствие облегчения фракционного состава бензина, обусловленного этим катализатором и действием повышенной температуры.)

Повидимому, более целесообразно не пытаться совмещать в одном процессе и изомеризацию и гидрирование, а проводить каждый из этих процессов в оптимальных для него условиях.

Дополнительным преимуществом стабилизационного гидрирования как метода очистки является то обстоятельство, что здесь полное удаление непредельных углеводородов может быть совмещено с частичным или даже полным (при более высоких температуре и длительности контакта) удалением сернистых соединений. Интересные в этом отношении данные приводятся в работе Varga и Makray [367], посвященной очистке буроугольного крекинг-бензина. Опыты велись во вращающемся автоклаве. На загрузку бралось 5 г MoS₃ и 300 см³ бензина; начальное давление было 8 ат водорода. Автоклав нагревался до нужной температуры, и тотчас прекращалось нагревание. Полученные результаты приведены в табл. 79.

Таблица 79

Определения	Исходный продукт	380°	400°	420°	440°
Уд. вес (20°)	0.800	0.775	0.760	0.744	0.739
Выход в %	—	90.4	88.6	85.8	81.6
Содержание S в %	3.84	2.63	1.29	0.07	0.02
Непредельных	52.5	28.5	20.0	4.0	1.5
Ароматических	19.4	27.8	28.0	28.7	29.5
Нафтенных	13.3	15.4	17.8	19.2	20.7
Парафиновых	14.8	28.3	34.2	48.1	48.3

Полнота удаления серы посредством каталитического гидрирования обуславливается тем, что этот метод, в отличие от указанных выше химических методов серочистки, затрагивает даже наиболее стойкие сернистые соединения — тиофены и тиофаны.

Как это видно из работ Elgin, Молдавского и Прокопчука и др. [368], распад сернистых соединений, даже таких прочных, как тиофен, происходит в присутствии катализаторов и водорода при температурах значительно более низких, чем необходимые для крекинга углеводородов, и при неболь-

ших давлениях. Возможность же полного гидрирования непредельных соединений в присутствии серостойких катализаторов вытекает из исследований С. С. Наметкина [369] по обессериванию сланцевых бензинов (над MoS_2 , CoS и $\text{CoS} + \text{Al}_2\text{O}_3$). В первой из своих работ, посвященных этому последнему вопросу, С. С. Наметкин показал, что при гидрировании под давлением в автоклаве (начальное давление водорода 50 ат, оперативное 80—90 ат при 350°) в присутствии MoS_2 идет полное (до 0.0% S) обессеривание бензина, содержавшего первоначально 10.6% серы. Полученный бензин был совершенно бесцветен, почти не содержал непредельных и обладал хорошей стабильностью. Гидрирование без давлений (температура 400—500°) над сернистыми катализаторами не дало положительных результатов. Наименьшее содержание серы в бензине, которое было достигнуто, составляло 7.6%.

Во второй своей работе С. С. Наметкин изучил влияние на гидрирование под давлением в присутствии сернистых катализаторов различных физических факторов и отыскивал катализаторы, пригодные для обессеривания под атмосферным давлением.

Было установлено, что полное обессеривание при работе в автоклаве может быть осуществлено при следующих условиях: а) катализатора MoS_2 10% к весу гидрируемого бензина, б) продолжительность гидрирования 1 час, в) температура гидрирования 350° , г) начальное давление водорода 50 ат (оперативное 80—90 ат), д) загрузка водорода 7% к весу исходного бензина, расход его 3% от веса бензина, е) хорошее перемешивание.

При работе под атмосферным давлением лучшие результаты, чем гидрирование с сернистыми металлами, дало гидрирование в присутствии металлов и окислов металлов.

Наилучшее каталитическое действие (значительное обессеривание бензина) показали катализаторы — окись хрома и железная руда.

Полнота удаления сернистых соединений при гидрировании бензина особенно необходима в том случае, когда к стабилизированному гидрированием бензину добавляется затем антидетонатор — тетраэтилсвинец. Еще Hebl, Rendel и Garton [370] отметили различную чувствительность к тетраэтилсвинцу ряда бензинов, не достаточно полно освобожденных от сернистых соединений очисткой серной кислотой и плумбитом. Далее, S. Birch и R. Stansfield [371] изучили чувствительность к тетраэтилсвинцу «синтетического бензина», состоявшего из 65% изооктана и 35% n-гептана, после добавки к нему различных сернистых соединений в количестве, отвечавшем общему содержанию серы в 0.1%. Для этих смесей определялись октановые числа после добавки 1—3 см³ тетраэтилсвинца.

Оказалось, что примесь тиофена не оказывает существенного влияния на октановое число, тогда как примесь меркаптанов сульфидов, ди- и трисульфидов приводит к значительному понижению октановых чисел против тех, которые дает этот бензин с тетраэтилсвинцом в отсутствии сернистых соединений. Затем аналогичные опыты были поставлены со смесями нормального гептана с различными углеводородами (бензолом, циклогексаном, диамиленом и т. д.), взятыми в таких количествах, чтобы октановое число результирующего бензина также было равно 65. Добавление меркаптана, ди- и трисульфидов и в этом случае оказало в общем такое же действие, как при смеси из октана и гептана, и даже еще более сильное в случае смеси гептана с циклогексаном.

IV. СТАБИЛИЗАЦИЯ ИНГИБИТОРАМИ И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СМОЛ

В отличие от стабилизационного гидрирования, стабилизация при помощи ингибиторов, не претендуя ни на удаление тех или иных компонентов, ни на изменение структуры составляющих бензин углеводородов, дает достаточно устойчивый к смолообразованию бензин при добавке к нему отрицательных катализаторов окисления.

Разумеется, этого рода стабилизации могут подвергаться лишь бензины, не содержащие больших количеств вредных корродирующих примесей (и в особенности сернистых соединений). К числу таких бензинов относятся прежде всего полимер-бензины и крекинг-бензины из нефтей с малым содержанием серы. Однако, как оказалось, вполне удовлетворительные результаты могут дать ингибиторы даже и в случае бензинов из первичных каменноугольных смол. Наиболее сильными ингибиторами являются жирные и ароматические амины, фенолы, а также соединения, содержащие одновременно как аминную, так и фенольную группы. Весьма большое число разнообразных ингибиторов было изучено G. Egloff, J. Morrel, C. Lowry и C. Dryer [372], которые оценивали их сравнительную эффективность в минутах индукционных периодов окисления (в статье изложена и техника определения индукционных периодов). Метод ингибирования получил за последние годы широкое промышленное применение в США; у нас же этот метод, несмотря на всю его эффективность, простоту и дешевизну, до последнего времени, к сожалению, мало используется. C. Dryer, J. Morrel, G. Egloff и C. Lowry [373] было изучено действие ряда ингибиторов на крекинг-бензины. В табл. 80 и 80а приведены данные, иллюстрирующие влияние исследованных ингибиторов на неочищенный бензин из пенсильванской нефти.

В табл. 81 даны индукционные периоды как исходного бензина (без ингибиторов), так и в присутствии каждого из изученных ингибиторов, а также длительность хранения (в месяцах) в присутствии каждого из ингибиторов до образования 10 мг смол; из данных этой таблицы видно, что период индукции в 150—200 мин. отвечает примерно 10 мес. хранения.

Таблица 80

Ингибиторы	Без ингибиторов	Пирогаллол	Гидрохинон	1,5-Дигидроокси-нафталин	Катехол	α -Нафтол
Концентрация	—	0.0016	0.00138	0.0020	0.00138	0.0018

Исходные свойства

Индукционный период в минутах	60	265	80	195	130	170
Смол в мг/100 см ³ (на медной пластинке)	173	2	4	3	117	17
Октановое число	71	71	71	71	71	71
Содержание перекисей . .	0	0	0	0	0	0

После 2 месяцев

Содержание смол в мг/100 см ³ (на медной пластинке)	324	7	164	52	129	90
Октановое число	69	71	71	71	71	70
Содержание перекисей . .	4.70	0.14	0.36	0.17	0.78	0.30

После 5 месяцев

Содержание смол	616	3	87	7	292	41
Октановое число	56	72	69	70	63	—
Содержание перекисей . .	49.5	0.19	2.50	0.27	35.0	0.59

Таблица 80а

Ингибиторы	2-Гидро- окси-1, 3 диме- тилбен- зол	p-Кре- зол	Фенол	2-Амино- 4-нитро- фенол	Анилин	Дре- весный деготь
Концентрация	0.00154	0.0013	0.0012	0.0019	0.0012	0.0050

Исходные свойства

Индукционный период в ми- нутах	95	80	80	130	90	150
Содержание смол в мг/100 см ³	57	55	146	4	67	30
Октановое число	71	71	71	71	71	71
Содержание перекисей . .	0	0	0	0	0	0

После 2 месяцев

Содержание смол в мг/100 см ³	332	324	375	320	238	138
Октановое число	70	70	70	71 ⁰	70	71
Содержание перекисей . .	2,70	6,20	5,30	0,74	4,40	0,27

После 5 месяцев

Содержание смол	498	618	577	45	664	26
Октановое число	63	—	61	69	59	71
Содержание перекисей . .	35,6	49,5	43,5	2,0	51,5	0,19*

Таблица 81
ИНДУКЦИОННЫЙ ПЕРИОД И ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ХРАНЕНИЯ

Ингибиторы	Инду- кционный период в мин.	Время хране- ния в месяцах до смоло- образования 10 мг
Пирогаллол	265	17
Древесный деготь 1.01%	230	11
1,5-Дигидрооксинафталин	195	свыше 9
α -Нафтол	170	9
Древесный деготь 0.005%	150	9
2-Амино-4-нитрофенол	130	5
Катехол	130	4
2-Гидрокси-1,3-диметилбензол	95	3
Гидрохинон	80	6
Без ингибиторов	60	3

Из приведенных данных видно, что достаточно эффективные ингиби-
торы позволяют полностью исключить очистку и тем избежать связанных
с нею потерь. Далее, что они сохраняют антидетонационные свойства
бензинов, обеспечивая отсутствие заметного смолообразования в течение
достаточно продолжительного времени (около года).

Практическое применение ингибиторов уже с самого начала показало,
что для максимальной эффективности ингибиторы должны добавляться
только к «свежему» бензину. Некоторые бензины, оставаясь даже только
несколько дней на воздухе, быстро делаются более инертными к действию»

ингибитора. Указанием на порчу в этом отношении бензина является образование в нем пероксидных соединений. Оказалось, что концентрация пероксидов имеет прямую связь с эффективностью ингибитора. При накоплении пероксидов период индукции бензина сокращается, и ингибитор становится менее эффективным в отношении уменьшения образования смол при определениях в медной чашке. Удалением пероксидов иногда удается повысить эффективность ингибитора.

Каменноугольный бензин, как это было показано Mardless [374], также может быть предохранен ингибиторами от образования смол. В табл. 82 показано действие в этом отношении сравнительно слабого ингибитора — фенола на один из образцов бензина из первичной каменноугольной смолы.

Таблица 82

Определения	Время хранения в месяцах				
	0	3	4	5	6

Бензин с 0.25 % фенола

Выход смол в %	4	22	29	40	53
Октановое число	87	—	85.5	—	83.5

Бензин без ингибитора

Выход смол в %	4	22	130	400	540
Октановое число	87	—	81.5	—	71

Далее, Mardless показал, что эффективность ароматических аминов в качестве ингибиторов, значительно меняется от бензина к бензину, и что иногда они имеют тенденцию даже портить цвет бензина и приводить к повышению выхода смол. Данные, иллюстрирующие этот вывод, приведены ниже:

Смолы (в мг на 100)		Смолы (в мг на 100)	
Бензин (без ингибитора)	30	Бензин + 0.2% бензиланилина	60
+ 0.2% о-толуидина	62	+ 0.5% р-аминодифенил- амина	100
+ 0.2% р-аминофенола	25	+ 0.5% фенилгидразина	100
+ 0.1% нафтиламина	82	+ 0.01% гидрохинона	4
+ 0.1% о-нитроанилина	68	+ 0.05% тимола	4
+ 0.1% 2,4-динитроани- лина	58	+ 0.25% смеси крезолов	16
+ 0.1% бензидина	88		

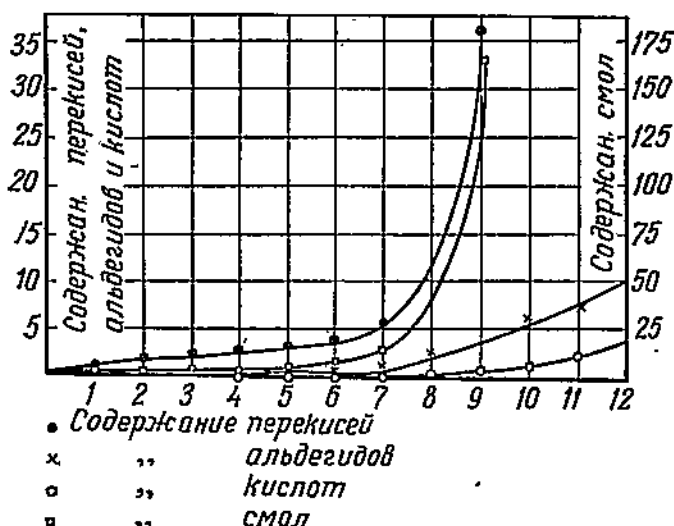
Ингибирование образцов первичных каменноугольных бензинов СССР было изучено в обстоятельной работе К. С. Курыдина, Н. В. Поповой и К. А. Накладовой [375].

По ингибирующему эффекту на первых местах оказались α -нафтол, фракции фенолов березового дегтя (фракции 210—250° и 250—268°), высшие фенолы керосиновых фракций первичных смол. Заметное, но более слабое влияние оказывают и нижекипящие фенолы смол (фракции 191—201°, 201—210° и 210—250°).

Защищая бензин от процессов смолообразования, ингибиторы, однако, не всегда предохраняют его от изменения окраски. Более того, некоторые ингибиторы усиливают или вызывают в бензинах при хранении довольно заметное окрашивание. Особенно неблагоприятно ведет себя в этом отношении α -нафтол; будучи одним из сильнейших ингибиторов бензина, он особенно часто вызывает его окраску (желтую, фиолетовую, розовую).

Во время работ над очисткой ($ZnCl_2$ и другими реагентами) и ингибированием бензинов из первичных смол указанные авторы получили как образцы совершенно бесцветные (неингибированные), но с громадным содержанием смол, так и ингибированные образцы, приобретшие при стоянии довольно заметную окраску, но обладавшие ничтожным содержанием смол.

Механизм образования смол был изучен С. Dryer, J. Morrel и G. Egloff [376], которые проследили рост содержания по времени перекисей, альдегидов и кислот параллельно с ростом содержания смол.¹ Оказалось, что перекиси могут быть открыты в начале хранения, когда еще нет ни альдегидов, ни кислот и практически нет еще и смол. Скорость образования перекисей возрастает со временем. Альдегиды появляются несколько позднее, и содержание их растет значительно медленнее роста содержания перекисей. Кислоты появляются еще позднее, и содержание их повышается еще медленнее.



Фиг. 25. Рост содержания перекисей, альдегидов, кислот и смол в крекинг-бензине.

Смолы начинают появляться в заметном количестве уже после значительного по размерам возрастания содержания перекисей и ранее заметного образования альдегидов и кислот. Кривая содержания смол по времени вполне подобна кривой содержания перекисей, из чего представляется возможным сделать тот вывод, что образование смол тесно связано с концентрацией перекисей и что альдегиды и кислоты скорее всего являются продуктами вторичных реакций, а не промежуточными продуктами в реакциях образования смол.

Эти выводы позволяют рассмотреть экспериментальные материалы авторов, резюмированные по отношению к очищенному крекинг-бензину из пенсильванской нефти на фиг. 25, где показан рост содержания перекисей, смол, альдегидов и кислот во времени. Интересно отметить, что введение ингибиторов не изменяет указанного характера процесса окисления, вызывая лишь на определенный период времени задержку в начале окисления.

В заключение раздела об ингибиторах отметим еще три работы неоднократно нами цитировавшихся исследователей Research Laboratory Universal Oil Products Co. В первой из этих работ С. Lowry, G. Egloff, J. Morrel

¹ Связь между содержанием смол и перекисей была уже показана J. Jule и C. Wilson [Ind. Eng. Chem. 23, 1254 (1931)], которые, однако, не анализировали ни альдегидов, ни кислот.

и С. Dryer [377] дают новый метод оценки эффективности ингибиторов — в циклогексеновых числах (увеличение индукционного периода окисления циклогексена в результате добавки к нему 0.002% того или иного ингибитора).

Во второй работе С. Lowry, J. Morrel, G. Egloff и С. Dryer [378] дают оценку как ингибиторам ряду красок (азокраскам и индефеноловым краскам), а также отмечают благоприятный эффект одновременного воздействия двух ингибиторов (бинарных смесей ингибиторов). Эффект этого последнего влияния очевиден из следующего примера:

	Индукционный период в мин.
Бензин без ингибиторов	45
Бензин + фенил-азо- α -нафтол (0.005%)	205
Бензин + α -нафтол (0.0025%)	255
Бензин + оба указанных ингибитора	410

Наконец, в третьей и последней работе J. Morrel, С. Dryer, С. Lowry и G. Egloff [379] вновь возвращаются к вопросу о механизме образования смол в бензине и о составе этих смол. Окисление различных образцов бензинов велось как быстрое под давлением, так и медленное при хранении. Затем было определено распределение альдегидов, кислот и перекисей в легких и тяжелых фракциях бензинов, а также в остатках. Смолы выделялись и анализировались, причем определялся их молекулярный вес и содержание в них кислорода.

Из выводов авторов интересно отметить, что альдегиды, кислоты и перекиси образуются как при выпаривании в стеклянной, так и в медной чашках, но в последней в больших количествах. Выпаривание в медной чашке досуха приводит к значительному разложению перекисей, повышая концентрацию в смолах альдегидов и кислот. Подтверждая свое прежнее заключение о том, что в образовании смол повинны, главным образом, перекиси, авторы исследования в то же время приходят к выводу, что нельзя категорически отрицать и некоторого участия в образовании смол также и альдегидов и перекисей, по крайней мере, в отдельных частных случаях. Кислородсодержащие соединения (продукты конденсации перекисей) концентрируются, главным образом, в высокомолекулярных фракциях (в остатках).

ГЛАВА V

ОКИСЛЕНИЕ И СГОРАНИЕ ТОПЛИВ В ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

1. ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПЕРИОД, ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЮ ТОПЛИВ, И МЕХАНИЗМ НОРМАЛЬНОГО И ДЕТОНАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Перед воспламенением топлива в двигателе оно претерпевает не только физические изменения — подогрев, полное или частичное испарение, образование горючей смеси, — но и ряд химических превращений.

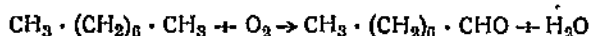
Природа протекающих при этом реакций еще недостаточно изучена. Однако можно считать уже установленным, что основное значение принадлежит здесь не реакциям термической диссоциации (крекинга), а начинающемуся при более низкой температуре окислению, вернее окислительному разложению при участии кислорода, вводимого вместе с топливом воздуха.

Скорость и направление этой первоначальной стадии окисления, влияющие на дальнейший ход реакции полного горения, зависят не только от условий сжигания — концентрации кислорода, степени дисперсности топлива, давления и т. д., — но и от химической природы горючего (элементарный состав, структура составляющих его соединений).

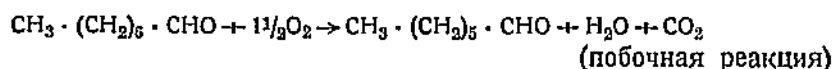
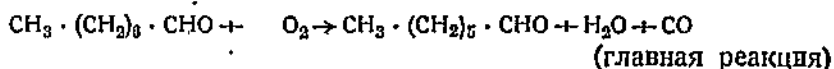
Изучение взаимодействия между углеводородами топлив и кислородом воздуха в период, предшествующий воспламенению, представляет интерес для выяснения механизма процесса горения. Понимание же последнего, в свою очередь, важно для осуществления сжигания топлива в моторе в наиболее эффективных условиях (при высоких степенях сжатия) и без детонации.

Детонация в моторах (сопряженная с быстрым износом двигателей) обуславливается возникновением детонационной волны сгорания, которая находится в прямой зависимости от характера предварительного окисления топлива в период, который охватывает реакции первичного окисления за ход всасывания и ход сжатия, а также индукционную стадию сгорания. Образующиеся в этом периоде нестойкие кислородные соединения перекисного характера при сгорании рабочей смеси взрываются и тем самым переводят процесс сгорания с нормального его течения на детонационную волну горения, приводящую к ряду дефектов в работе двигателя. Характер протекания начального процесса окисления зависит от стойкости углеводородов к окислению и, главным образом, определяется химической природой углеводородов, входящих в состав бензинов различного происхождения и характера. Таким образом, измеряемая на моторе детонация индивидуальных углеводородов находится в некоторой связи с окисляемостью этих углеводородов. Как оказалось, в ряду парафиновых углеводородов углеводороды нормального строения окисляются легче, чем углеводороды изо строения. Этот факт был установлен работой Pope, Dykstra и Edgar [358], исследовавших окисление нормального октана и пяти его изомеров. В газо-

образных продуктах окисления п-октана в паровой фазе были найдены CO , CO_2 и небольшое количество непредельных углеводородов; в жидком конденсате — неокислившийся октан, альдегиды, перекиси и вода. Ниже 200° окисление практически не имело места. В пределах $200\text{--}270^\circ$ окисление становилось заметным, но выход газообразных продуктов был ничтожен. Выше 270° получались газообразные продукты, в которых быстро, с повышением температуры, росло содержание CO , достигавшее максимума при температуре 650° . При этой температуре отношение CO к CO_2 было 3.5 : 1. Количество CO_2 также росло с повышением температуры, но, достигнув максимума при 400° , оно затем оставалось постоянным. Таким образом, первой легко фиксируемой ступенью окисления п-октана является образование альдегида:



Октиловый альдегид далее окисляется в гептиловый, выделяя CO или CO_2 :



Выше 650° окисление п-октана в CO_2 и H_2O становится настолько быстрым, что приближается уже к взрыву. Из других октанов авторами были изучены: 3-метилгептан, 2-этилгексан, 2, 5-диметилгексан, 2-метил-3-этилпентан и 2, 2, 4-триметилпентан. Окисление и в этих случаях также шло в сторону альдегидов, воды, CO и CO_2 , но с различными скоростями для отдельных изомеров; иначе говоря, одинаковая скорость окисления имела место при различных температурах, повышавшихся по мере роста разветвленности структуры изомера. Окисление 3-метилгептана и 2, 5-диметилгексана начиналось немного выше 200° , 3-этилгексана около 250° , 2-метил-3-этилпентана около 300° .

Что же касается наиболее конденсированного по строению 2, 2, 4-триметилпентана, то его окисление начиналось лишь при температурах, граничащих с температурами полного окисления (в CO_2 и H_2O).

Олефиновые углеводороды при высоких температурах окисляются труднее парафиновых углеводородов, и окисление их идет при более высоких температурах. Так, например, октен-1 начинает окисляться, как оказалось, при более высокой температуре, чем октан, причем окислением, в первую очередь, затрагивается конец углеродной цепи, противоположный тому, который содержит двойную связь.

Окисляемость углеводородов представляет, однако, весьма сложную проблему. Как показали работы Vorhees, Essinger, Wagner, Hymán, Margdess и Moss [380], процесс окисления относится к числу автокаталитических (причем периоду активного окисления здесь предшествует весьма медленное окисление, иногда называемое «индукционным периодом»), и даже относительно стойкие олефиновые углеводороды в конечном счете не остаются иммунными к воздействию кислорода воздуха.

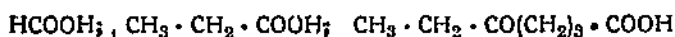
Кроме того, смеси углеводородов могут окисляться иначе, чем отдельные углеводороды, причем и стойкие к окислению парафиновые углеводороды изо-строения могут окисляться быстрее в присутствии непредельных углеводородов. Так, например, Н. М. Кижнер [380a] показал, что β,ζ-диметиллоктан, довольно стойкий к окислению перманганатом, сам по себе в присутствии непредельных углеводородов окисляется уже легко. Из новейших работ по сравнительному окислению алифатических углеводородов отметим работы G. Chavanne и G. Tock [381], Н. Betty и G. Edgar [382].

Chavanne и Tock исследовали медленное окисление октана, нонана и декана. При нагревании октана, нонана и декана до 120° в атмосфере кислорода и без катализаторов было отмечено, что индукционный период окисления уменьшается с увеличением молекулярного веса. Во всех трех случаях газообразные продукты окисления были идентичны. Жидкие продукты, полученные из декана, состояли из муравьиной, уксусной и янтарной кислот, муравьиного альдегида и метилгептилкетона. Из октана были получены муравьиная и уксусная кислоты, муравьиный альдегид, октаналь и метилгексилкетон. То обстоятельство, что при окислении образуется мало альдегидов и значительные количества кетонов, свидетельствует о том, что при медленном окислении не всегда преимущественно атакуется конечный углерод цепи. Стоящая к последнему в α -положении CH_2 -группа является, по крайней мере, в некоторых случаях наиболее слабым пунктом в отношении действия кислородов.

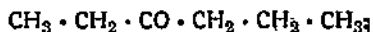
Betty и Edgar исследовали сравнительную окисляемость гептана, 1-гептена, 3-гептена и смесей гептена с 2,2,4-триметилпентаном. Исследование велось в пирексовой трубке, помещенной в электрическую печь со смесью воздуха с 2% каждого из следующих углеводородов: гептана (I), 1-гептена (II), 3-гептена (III), 2,2,4-триметилпентана (IV) и смесью последнего с 1—3 объемами углеводорода I. Общий ход реакции и максимальное количество поглощенного кислорода (около 40%) теоретически оказались одинаковыми для всех трех первых углеводородов, но относительные скорости окисления были существенно различны, увеличиваясь в следующем порядке: III, II и I. Таким образом, в указанных условиях окисление углеводородов II и III начинается не с двойной связи. Углеводород IV, взятый отдельно, весьма инертен в отношении кислорода, в смеси же с углеводородом I его окисляемость индуцируется, возрастая параллельно детонационным характеристикам смесей указанных углеводородов.

Кроме того, H. Betty и G. Edgar [383] исследовали интенсивность окисления n-гептана в зависимости от температуры. В пределах 150—250° скорость реакции ничтожна. В пределах 250—350° идут первичные реакции окисления, в которых при сильном повышении температуры расходуется точно 3 мол. кислорода на 1 мол. гептана. От 350 до 470° опять повышается расход кислорода, достигающий 4.7 мол. (42.7% теоретического), интенсивность реакции окисления, однако, при этом падает. При еще более высоких температурах интенсивность основной реакции продолжает падать, но ускоряются побочные реакции. Выше 490° количество расходуемого кислорода начинает падать. В пределах 510—525° происходит вспышка.

Медленное окисление некоторых циклопентановых углеводородов с боковой цепью при температурах ниже температур кипения этих углеводородов было исследовано P. Dupont и G. Chavanne [384]. Окисление кислородом этилциклопентана дало:



и



Окисление бутилциклопентана дало:



и неидентифицированный нонанон.

Исследование окисления воздухом индивидуальных углеводородов под углом зрения оценки детонационных явлений производилось также: Lewis [385], Dumanois и Mondain-Monvall [386], Walls и Wheller [387], Berle, Heize и Winnacker [388], J. Bennet и E. Mardless [389], Moureu [390], Callendar [391], Mondain-Monvall и Quanquin [392], A. Egerton и S. Gates [393] и многими другими. Callendar показал, что горючее, находящееся в виде тумана, более чувствительно к воспламенению, нежели в парообразном

состоянии. При пропускании смеси гексана и воздуха в горизонтальной стеклянной трубке, нагретой в электрической печи до 675° , воспламенения не наблюдается; если же эту смесь пропускать в виде тумана и через вертикальную трубку, то воспламенение отмечается уже при 550° . Bennet и Mardless также заметили, что химические превращения при температурах ниже воспламенения наиболее заметны и происходят при более низкой температуре, при наличии жидких частиц, нежели с одними парами.

В табл. 83 приводятся температуры самовоспламенения ряда веществ в виде тумана и в парообразном состоянии. В табл. 84 отмечены явления, наблюдавшиеся указанными авторами при окислении ряда веществ в виде тумана при различных температурах.

Таблица 83

Вещества	Температура воспламенения ($^{\circ}\text{C}$)	
	в виде тумана	в парообразном состоянии
Ксилол	610	710
Бутиловый спирт	635	725
Ундекан	596	550
Бензиловый спирт	546	571
Амилловый эфир	566	591
Цимол	571	606

Таблица 84

Вещества	Температура ($^{\circ}\text{C}$)	Явления, наблюдавшиеся при окислении
Цимол	275	Образование альдегида и перекиси
	300	Образование паров и ионизация
	400	Белые пары, сильная ионизация, сгорание в CO_2
Амилловый эфир	120	Образование альдегида и перекиси
	300	Ионизация
	591	Полное сгорание
Ундекан	150	Образование альдегида и перекиси
	175	Малая ионизация
	450	Сильная ионизация, почти полное сгорание в CO_2
	550	Полное сгорание

Итак, предварительное окисление, происходящее при температуре ниже температуры самовоспламенения, идет в особенности сильно, если горючее взято в виде тумана, образованного путем распыления. Отсюда можно вывести заключение, что поверхности капелек более реактивны с кислородом, чем газообразные молекулы. Это находится в полном согласии с теорией Mougeu, показавшего образование перекисей в жидкой фазе.

Dumanois и Mondain-Monvall вели свое ставшее классическим исследование явлений, предшествующих горению, в весьма простой аппаратуре. Для своих исследований они пользовались цилиндрическим аппаратом, емкостью в 700 мл, имеющим два манометра: один, показывающий нарастание давления, в зависимости от температуры, другой — давление, образованное вспышкой. В этот аппарат загружалось незначительное количество жидкого продукта (углеводородов) при нормальных условиях, т. е. в воздушной среде. Испаряясь, углеводороды образуют с воздухом газообразную смесь, повышающую давление с нарастанием температуры. Специальный кран позволяет выпускать в любой момент часть газа. Авторами была сделана попытка воспроизвести условия давления и температуры,

которые получаются при адиабатическом расширении, но в течение очень продолжительного времени, с целью лучшего изучения периода, предшествующего горению. Первоначальное давление газообразной смеси воздуха и горючего было 5 кг, и температура была повышена с 20 до 300° в 45 мин. Наблюдались следующие явления:

1. Начиная с определенной температуры, близкой к 120°, кривая давления смеси углеводород — воздух ниже кривой давления смеси углеводород — азот, что можно считать показателем образования химических продуктов.

2. За несколько минут до температуры самопроизвольного взрыва замечается вполне отчетливое повышение давления, ускоряющееся до момента взрыва.

3. При пропускании примерно через каждые 10° пузырька газообразной смеси из 5 мл пентана и воздуха в баритовую воду и в реактив Шиффа было замечено, начиная с 150°, образование CO₂, а около 220° — усиленное реагирование с реактивом Шиффа.

Эти наблюдения дают возможность утверждать, что смесь из 5 мл пентана является материалом для бурной химической реакции, предшествующей на несколько градусов температуре самопроизвольного воспламенения, каковая в данных условиях равняется 230°.

Когда карбурированная смесь постепенно нагревается в замкнутом сосуде, то можно предположить, что при равномерном распределении температур все молекулы горючего в один момент достигают температуры воспламенения. Мы имеем тогда одновременное горение всей массы. Но надо заметить, что эти однородные температуры обычно не достигаются, и зажигание вызывается молекулами, наиболее сильно разложенными под влиянием тепла. Зажигание может быть также вызвано при помощи внешнего источника энергии, который зажигает небольшую порцию горючего, находящегося с ним в непосредственном контакте. Для того чтобы эта порция смогла в свою очередь воспламенить соседние массы горючего, необходимо, чтобы выделенного за счет горения тепла было достаточно для нагревания окружающей массы до температуры выше температуры ее воспламенения. В основном это зависит от теплопроводности газа и его теплоемкости.

Факторы, непосредственно или косвенно влияющие на быстроту распространения горения карбурированной смеси, весьма многочисленны. Среди них различаются те, которые относятся к аппаратуре (природа и размер стенок), те, которые зависят от характера зажигания и, наконец, факторы, относящиеся к смеси (природа смеси, ее состав, теплопроводность и теплоемкость).

Исследования по измерению быстроты распространения горения ранее проводились Dixon, Lafitt и др.

Опыты ставились в кварцевой трубке, причем течение опыта фиксировалось на фото пленке. Размеры и природа стенок трубки благодаря охлаждению оказывают влияние на быстроту горения, но существует предел для диаметра трубок, выше которого это охлаждение не оказывает действия и которым уже можно пренебречь.

Распространение пламени в трубке, открытой с одного конца, не одинаково и зависит от того, начинается ли горение с закрытого или открытого конца трубки.

а) **Зажигание с стороны закрытого конца.** Пламя под давлением расширяющегося горящего газа тотчас же получает чрезвычайную скорость и, если трубка длинная, переходит во взрыв.

б) **Зажигание с открытого конца.** Пламя сильно увеличивается в продолжение некоторого времени, зависящего от различных факторов, остается постоянным, затем приобретает колебательное движение вперед и немного назад; наконец, если трубка достаточно длинная, это колебание, повторяясь, дает горение чрезвычайной быстроты, имеющее характер взрыва.

В процессе сгорания, происходящем в трубке, закрытой с обеих сторон, можно отметить следующие периоды, характеризующиеся присущими им давлениями.

1. Период регулярного горения, в продолжение которого массы горючего непрерывно и последовательно зажигаются под действием повышающейся температуры. Горящий и расширяющийся газ сжимает остальную негорящую часть, но горение идет медленно, и теплота сжатия рассеивается через стенки. Продолжительность регулярного горения меняется в зависимости от диаметра трубки. По мере усиления пламени увеличивается и активность горения, дающая толчок к мгновенному расширению. Давление сильно колеблется, и горение захватывает все большие части смеси.

2. Период образования первичной детонационной волны на поверхности пламени. Волны сжатия отражаются от концов трубки, причем получаются быстрые колебательные движения пламени вперед и назад.

3. Период детонации. Волны усиливаются, и расширение горящего газа становится действительно адиабатическим, что вызывает преждевременное воспламенение горючего до того, как его достигнет фронт пламени. Замечается резкий толчок давления. Скорость горения весьма значительна и имеет характер взрыва. Одновременно через горящий газ проходит волна детонации (Dixon).

Зажигание от электрического разряда может значительно повлиять на горение, так как одновременно с зажиганием оно дает начало возникновению волны, интенсивность которой непосредственно зависит от силы искры, обладающей скоростью распространения звука и создающей эффект, сходный с волной сжатия. Производимые искрой волнообразные возмущения исследованы Dixon, Bradschau [394], Mason и Wheeler [395] и другими.

В то время как искра производит действие на очень ограниченное пространство около конца трубки, волна, отражаясь от ближайшего закрытого конца, пронизывает газ, вызывая этим зажигание и распространение пламени.

Скорость распространения нормального горения в неподвижной смеси слишком медленна и не отвечает, естественно, условиям, имеющим место при работе мотора. Norkinson изучил эффект, полученный от размешивания вентилятором смеси воздуха и светильного газа. Опыты велись в цилиндре, высотой в 300 мм и того же диаметра. В отсутствии вентилятора продолжительность горения равнялась 0.13 сек. При 2000 оборотах эта длительность достигала 0.03 сек., а при 4000 оборотах была не больше 0.02 сек. По Wheeler, смесь 6% этана дает следующие скорости горения: смесь неподвижная 216 мм; смесь перемешиваемая 500 мм. Таким образом, размешиванием можно достигнуть увеличения скорости распространения горения. Но если увеличение скорости распространения горения задерживает в известной мере появление детонационных явлений, то все же не может заставить их исчезнуть совсем.

Egerton и Gates в цитированных выше работах показали, что скорость взрывной волны достигает 2000—3000 м/сек, тогда как скорость нормального горения не превышает 10 м/сек.

Mondain-Monvall и Quanquin не только качественно определили, но и изолировали органические перекиси из продуктов окисления пентана, гексана и октана (воздухом при 300°). Из 100 мл гексана, например, они получили 20 мл маслянистой жидкости, состоящей, главным образом, из органических перекисей, кислот, альдегидов и ацеталей. При перегонке в вакууме смесь разлагалась, образуя смесь альдегидов.

Полученные таким путем пероксиды авторы относят к типу: алкил- α -гидрооксипероксидов $[ROOCH(OH)R]$. Перекись тетралина и разложение ее пентакарбонилем железа и водными растворами солей железа на α -кетотетрагидронафталин и воду были изучены H. Nock и W. Su-

semihl [396]. Исследование свойств этой перекиси было затем продолжено Н. Kiemstedt [397], выделившим ее в чистом состоянии в виде прекрасно образованных крупных кристаллов (т. пл. $54^{\circ}.5$) в количестве нескольких килограммов.

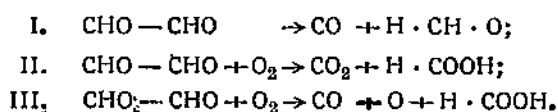
К. И. Иванов [398] исследовал окисление толуола, циклогексана, метилциклогексана и п-гептана и показал образование при этом устойчивых кислородных соединений: кислот, альдегидов, кетонов и спиртов. Было отмечено, что по возрастающей способности и деструктивному окислению перед самовоспламенением исследованные углеводороды располагаются в ряд: толуол, метилциклогексан и гептан.

В начальных температурных стадиях окисления более богатых водородом метилциклогексана и гептана установлено образование H_2O_2 .

Из конденсирующихся продуктов окисления этих двух углеводородов выделены вещества со свойствами органических перекисей. Изучена природа последних, разложение растворами щелочей, а также термический распад при различных условиях. Показано, что состав конечных продуктов теплового распада сильно зависит от температуры, при которой идет распад. В результате своей работы К. И. Иванов подтвердил неоднократно и многими исследователями высказывавшийся вывод об исключительном значении реакций образования и распада перекисей для начальной стадии горения углеводородов.

Berl, Heize и Winnacker изучили образующиеся в начальной стадии горения альдегиды и кислоты и доказали образование муравьиной и уксусной кислот, а также акролеина.

Kistiakowsky и Lenher [399] изучили окисление ацетилена и характер образующихся при этом продуктов. Помимо обычных газообразных продуктов, они констатировали образование глиоксаля ($C_2H_2O_2$), формальдегида и муравьиной кислоты. Весьма возможно, что образование глиоксаля предшествует образованию двух последних продуктов, получающихся, по мнению авторов, по уравнениям:



S. Estradere [400] недавно изучила окисление циклогексана, циклогексена, циклогексациена, гексана, гексена, гептана, гептена, гептина, метилциклогексана, изооктана и показала образование во всех случаях перекисей в зонах температур, варьирующих при переходе от одного углеводорода к другому.

M. Prettre [401] исследовал кинетику окисления углеводородов перед воспламенением. R. Wellard [402] исследовал влияние скорости нагревания на ход окисления углеводородов перед воспламенением на материале следующих углеводородов: ацетилена, амилена, циклогексана, гексана, бензина как под атмосферным, так и повышенным давлением (в последнем случае — в описанной ранее аппаратуре Dumanois и Mondain-Monvall).

Выводы, к которым пришел автор, таковы:

1. Сила взрывной волны зависит от количества образующихся перекисей. Количество последних, в свою очередь, стоит в тесной связи с температурой и скоростью предварительного подогрева.

2. Исследованные углеводороды могут быть разделены на непредельные (ацетилен, амилен) и предельные (гексан, бензин) по их отношению к скорости подогрева, связанному с образованием перекисей.

У первой группы углеводородов увеличение скорости подогрева увеличивает силу взрывной волны. У второй группы углеводородов увеличение скорости подогрева приводит к уменьшению силы взрывной волны. Вопрос

о роли перекисей при детонации в моторе был затронут также Serruyes [403], показавшим, что детонация не исчезает и при нагревании рабочей смеси до повышенных температур (порядка $> 310^\circ$), способствующих разложению перекисей.

Причины детонации в карбюраторных и дизельных моторах были рассмотрены также в работе Boerlage и W. Dick [404], отметивших нецелесообразность высоких температур для карбюраторных моторов и желательность их для дизелей, а также что повышение концентрации кислорода повышает склонность к детонации.

Witrow и Rasseweiler [405] удалось спектрографическим путем показать образование альдегидов в условиях окисления топлива в двигателе. Те же авторы [406] и также спектрографическим путем показали эффект действия тетраэтилсвинца на реакции, предшествующие воспламенению в двигателе.

Bridgman и Marvin [407] установили, что эффект действия антидетонатора (тетраэтилсвинца) сводится, в частности, к повышению температуры воспламенения топлив, и определили повышение температур воспламенения ряда индивидуальных углеводородов под действием 0.25 % тетраэтилсвинца (табл. 85).

Таблица 85

Углеводороды	Температура воспламенения в $^\circ\text{C}$	Повышение температуры воспламенения в $^\circ\text{C}$
Бензол	690	18
Метилциклогексан	470	92
Пентан	515	75
Изогексан	525	46
Гептан	430	83
Бензин	460	82
Циклогексан	535	27

Из кислородсодержащих соединений наибольшее повышение температуры воспламенения под влиянием т.э.с. показывают альдегиды, наименьшее — спирты.

Весьма простой, приближенный метод определения антидетонационных свойств по повышению температуры самовоспламенения топлива в воздухе был разработан Egerton [408]. С помощью этого метода он исследовал многие элементы и органические соединения для выяснения их применимости в качестве антидетонаторов. Метод заключается в следующем. В железный сосуд с электрическим подогревом, температура которого контролируется термоэлементом и поддерживается постоянной, поступает снизу струя воздуха, которую можно смешивать в разных пропорциях с кислородом. Кроме того, в струю можно вводить по концентрически расположенной трубке еще азот, смешанный с паром какого-нибудь соединения или с распыленным в дуге металлом. Сверху из бюретки через отверстия в асбестовом экране в сосуд каплями поступает бензин. Если поток воздуха установился и стенки сосуда достигли температуры воспламенения, то каждая капля, попадая в сосуд, воспламеняется с небольшим взрывом. Если теперь впустить в сосуд, например, распыленный металл, обладающий антидетонационным действием, то воспламенение не наступает. Для различных элементов оказалось возможным составить таблицу, в которой металлы помещены в порядке убывания эффективности (табл. 86).

Из своих опытов Egerton вывел следующие общие заключения:

1. Только легко окисляющиеся металлы влияют на температуру самовоспламенения. При этом элементы, дающие ряд окислов, обычно особенно эффективны.

Таблица 86

Эффективные	Не эффективные	Мало эффективные или недостаточно исследованные
Таллий Калий Свинец Железо Никель Марганец Висмут Селен Теллур Натрий Кадмий Кальций Сурьма	Алюминий Магний Ртуть Иод Фосфор Золото Цинк	Олово Церий Ванадий Титан Цирконий Торий Тантал Вольфрам Хром Кобальт Уран

2. Чтобы оказать влияние на температуру воспламенения окисел металла должен быть незадолго до этого образован. Вполне понятно, что металлорганические соединения особенно эффективны, так как из них образуются тончайшим образом распыленные окислы металлов как раз во время горения смеси.

Получаемое от добавления 0.1% ряда металлорганических соединений повышение температуры воспламенения бензина видно из табл. 87.

Как видно из данных, приведенных в таблице, алкиловые и карбонильные соединения эффективнее, чем ариловые. Отбор антидетонаторов (тетраэтилсвинца и пентакарбонилжелеза) был произведен в приложении к бензинам относительно невысоких антидетонационных свойств и предельного характера. В настоящее время уже значительный удельный вес получили топлива ненасыщенного характера, а также топлива высоких антидетонационных свойств, содержащие значительный процент разнообразных кислородных соединений. Топлива этой категории отличаются малой приемистостью по отношению к т. э. с., и для них было бы интересно подыскать другой металлорганический антидетонатор, позволяющий в большей степени, чем т. э. с., повышать антидетонационные свойства и этих высокооктановых компонентов моторных топлив.

Опытами Townend [409] установлено, что специфическое действие тетраэтилсвинца в отношении повышения температуры самовоспламенения углеводородо-воздушных смесей имеет место преимущественно при критических условиях давления и состава смеси, при которых происходит резкий переход из нижней зоны температур воспламенения (около 300—350°) в верхнюю ($> 450^\circ$).

Опытами Щелкина и Соколика [410] установлено, что специфический эффект тетраэтилсвинца существует и при детонационном сгорании в трубах. Здесь т. э. с. значительно отодвигает место возникновения детонации, снижая саморазгон реакции в преддетонационной зоне. Но так же, как и для тем-

Таблица 87

Антидетонатор	Повышение температуры воспламенения в °C
Диэтил-селен	140
Карбонил железа	130
Триэтил-висмут	120
Тетраэтил-свинец	90
Никель-карбонил	70
Диэтил-теллур	55
Тетраэтил-олово	50
Трифенил-висмут	42

пературы самовоспламенения, этот эффект резко выражен лишь в определенных узких границах давления и состава смеси.

Для понимания механизма окисления углеводородов в период, предшествующий их сгоранию, большой интерес и значение представляет изучение так называемых «холодных пламен». Изучением холодных пламен со времени открытия этого явления Perkin [411] занимался ряд исследователей.

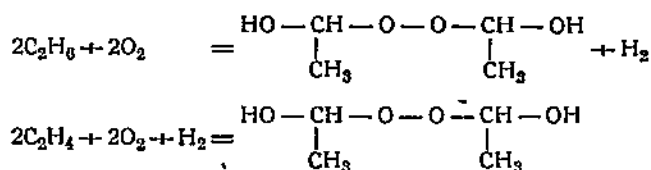
Наблюдающиеся при окислении эфира, альдегидов, спиртов, углеводородов и других соединений холодные пламена характеризуются сравнительно слабым свечением, которое в большинстве случаев удается наблюдать лишь в затемненном помещении. Температура холодного пламени значительно ниже температуры «горячего» пламени и обычно лишь на 50—200° превышает температуру окружающей среды.

В холодных пламенах, как это следует из ориентировочных анализов Whiate [412] и Mardless [413], получается большое количество альдегидов и других веществ, которые в случае образования нормального горячего пламени с точки зрения перекисной (Callendar, Moureu-Durfaisse), а также гидроксильной (Bone) теорий окисления являются лишь неустойчивыми промежуточными продуктами. Окислительные реакции в холодных пламенах идут сравнительно медленно, так что, благодаря передаче в стенку сосуда, температура холодного пламени подымается лишь незначительно. Холодные пламена в смесях углеводородов с воздухом, согласно Townend и Mandleker [409], могут существовать лишь в сравнительно узком интервале температур от 290 до 400°. При повышении давления холодные пламена дают начало настоящему самовоспламенению. В результате исследований холодных пламен углеводородов ряда исследователей: Prettre, Dumanois и Lafitt [414], Гиттис и Яковлева [415], Айвазова и Нейман [416] и др., была подмечена связь между способностью топлив образовывать холодное пламя и их склонностью к детонации в двигателе внутреннего сгорания. Эта связь вполне понятна в свете изложенных выше исследований, констатировавших зависимость детонационной волны горения от реакций окисления и образования перекисей. Повидимому, реакции, предшествующие образованию холодных пламен, при низких температурах и давлениях имеют ту же природу, что и реакции, идущие при высоких температурах и давлениях перед возникновением детонации в моторе. Более широкое изучение характера кислородсодержащих соединений, образующихся в условиях холодных пламен из углеводородов различных классов, а также различных факторов, влияющих на характер холодного пламени, вероятно, поможет выяснению механизма возникновения детонации в моторе и разработке методов борьбы с нею.

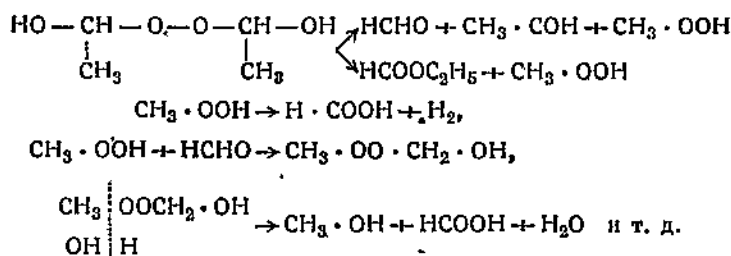
Кроме того, холодные пламена в смесях углеводородов с кислородом или воздухом, как это следует из работ М. Б. Неймана с сотрудниками, повидимому, могут быть использованы и промышленностью органического синтеза для получения больших количеств альдегидов, кислот, спиртов и т. д.

Продукты окисления в холодном пламени сложной смеси углеводородов моторного топлива С. К. исследованы А. Д. Петровым, Е. Б. Соколовой и М. С. Федотовым [417]. Ими были идентифицированы и количественно определены разнообразные кислородсодержащие соединения (кислоты, альдегиды, сложные эфиры, спирты, ацетали, кетоны), содержащиеся в водном слое. Установлено преобладание среди продуктов окисления альдегидов (муравьиного и уксусного) и спиртов (метилового и этилового), образующихся, очевидно, путем распада первичных продуктов окисления — перекисей газообразных углеводородов — продуктов крекинга углеводородов моторного топлива.

Данные анализа и исследования Rieche и Hitz [418], а также Н. Fujimoto [419] позволяют детализировать схему образования и распада перекисей следующим образом:



Образовавшаяся перекись затем распадается:



Механизм окисления углеводородов, наметившийся теперь в результате уже многочисленных исследований, с достаточной определенностью охватывается рядом теорий.

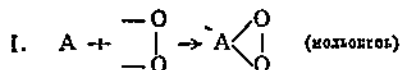
II. ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЧЕРЕЗ ПЕРЕКИСИ

Образование перекисей и первых продуктов их разложения альдегидов в процессе окисления, предшествующем воспламенению топлива в двигателях, является в настоящее время фактом, установленным уже вполне твердо. Это дает возможность окисление при повышенных температурах за индукционный период связать с автоокислением углеводородов при низких температурах, теория которого была развита еще А. Н. Бахом [420] и К. Engler [421].

Основным положением этой теории является представление о молекуле кислорода как о соединении ненасыщенном, способном, вследствие своей ненасыщенности, присоединяться к окисляемому веществу целой молекулой, без предварительной диссоциации на атомы. Для того чтобы подобное взаимодействие могло иметь место, необходим только разрыв одной связи в молекуле кислорода и образование активной группы $-O-O-$.

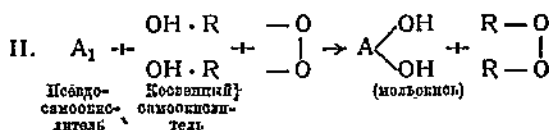
Этот полураспад идет при соприкосновении молекулярного кислорода с окисляющимся веществом, медленно при низких температурах и быстро — при повышенных.

Что касается механизма окисления, то теория Баха — Энглера дает для него два пути, зависящих от природы окисляемого вещества. Путь первый — это когда окисляющееся вещество непосредственно соединяется с молекулярным кислородом, образуя «мольокись». Это «непосредственное» окисление выражается схемой:



где А — «непосредственный самоокислитель».

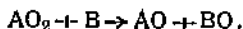
Второй путь — это когда самоокисляющееся вещество не соединяется непосредственно с молекулярным кислородом, а активизирует другое вещество, называемое «косвенным самоокислителем». Тогда мы будем иметь следующую схему окисления:



Ненасыщенные вещества окисляются по первой схеме, насыщенные — по второй. Что касается дальнейшего поведения первичных молюксий, то Engler дает ряд схем, характеризующих всю сложность суммарного окислительного процесса, несмотря на простоту первичной его стадии.

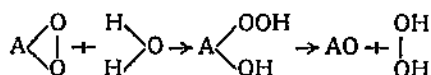
Образовавшийся первичный молюксид, соединение большей частью не стойкое, более или менее быстро претерпевает изменения, превращаясь в соединения, более устойчивые. Процесс этот может идти по различным направлениям:

1. Часть кислорода молюксии передается трудно окисляемому веществу — акцептору:

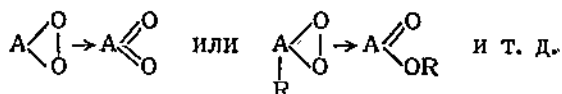


В некоторых случаях акцептором может быть как самоокисляющееся вещество, так и кислород. Если окисел AO неустойчив, то может произойти полная регенерация A , например $AO + B = BO + A$. В этом последнем случае самоокисляющееся вещество A является катализатором окисления вещества B , так как служит переносчиком кислорода и выходит из процесса неизменным.

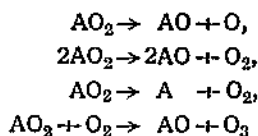
2. Первичный молюксид реагирует с каким-либо из присутствующих веществ, например:



3. Первичная молюксия интрамолекулярно перегруппировывается, образуя более устойчивые соединения, например:



4. Первичная молюксия распадается, выделяя кислород или озон:



Итак, первичные молюксии, по Engler, являются веществами неустойчивыми. Это свое представление Engler основывает на правиле Ostwald, утверждающего, что при химическом взаимодействии первыми из возможных продуктов возникают не наиболее устойчивые, а те, образование которых связано с минимальной потерей свободной энергии. Кроме того, из различных возможных промежуточных реакций первыми идут те, которые совершаются при данных условиях с максимальной возможной скоростью. Факт протекания реакций окисления за индукционный период, предшествующий горению, также через нестойкие перекиси, в духе представлений Engler об автооксидации, был показан многочисленными цитированными выше исследованиями, причем впервые роль перекисей была здесь подчеркнута в исследованиях Moureu, а также Dumanois, Egerton.

Дополнительно отметим, что Mardless [422], пропуская смесь гексана и воздуха через нагретую трубку, показал образование в продуктах реакции активного кислорода, а также, что Lewis [423] постулировал протекание перед окислением предельных углеводородов реакции их дегидрогенизации с образованием воды и непредельных углеводородов, которые *in statu nascendi* особенно склонны давать нестойкие и взрывчатые соединения перекисного типа (среди последних следует различать как более, так и менее стойкие соединения). Этим обстоятельством объясняется тот факт, что со-

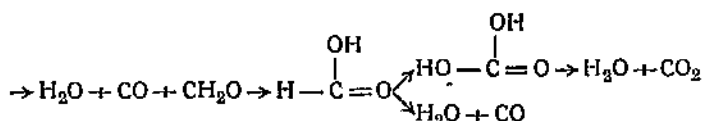
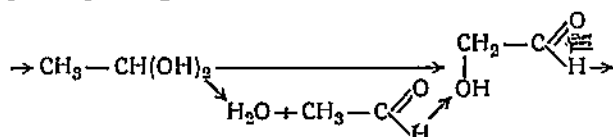
держаний большое количество перекисей крекинг-бензин детонирует слабее бензина прямой гонки. Lewis также высказал предположение, что действие антидетонаторов сводится к подавлению реакции дегидрогенизации.

III. ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ ЧЕРЕЗ РЕАКЦИИ ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ

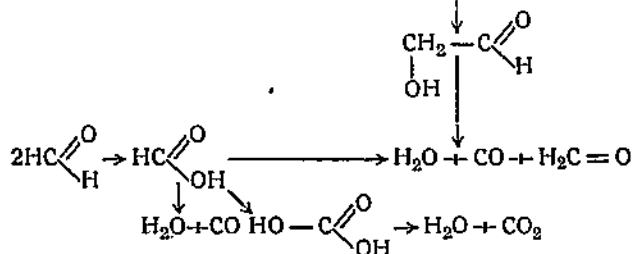
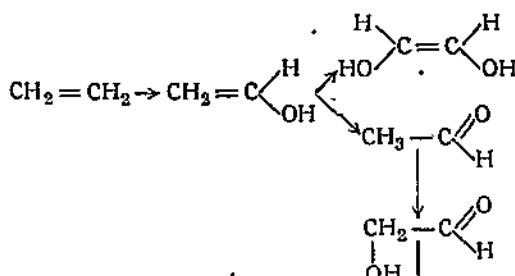
Эта теория, развитая Bone и его сотрудниками [424], полагает окисление идущим через реакции последовательного гидроксилирования. По этой теории, например, окисление метана последовательно идет через метиловый спирт, метиленгликоль, разлагающийся на формальдегид и воду. Формальдегид может окисляться в муравьиную кислоту или разложиться на окись углерода и водород.

Таким образом, первичным продуктом окисления, по Bone, является не перекись, как полагают А. Н. Бах и Engler, а спирт, переходящий затем через альдегид в перекись.

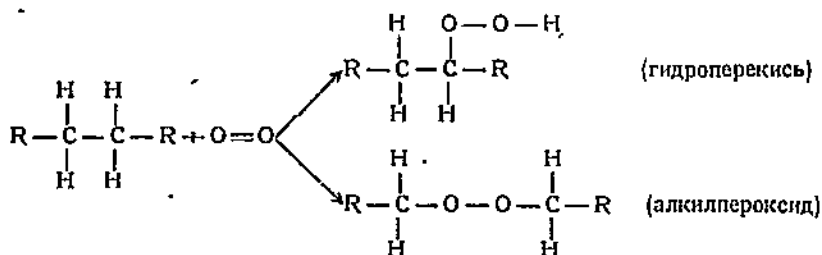
Схемы медленного окисления этана и этилена (при 300—400°) по этой теории даются следующими уравнениями:



II.



Теория Bone встретила возражения со стороны сторонников теории окисления через перекиси. Так, например, Callendar [425], излагая свои опыты по медленному горению различных углеводородов, указывает на то, что ему ни разу не удалось обнаружить в продуктах реакции спирты или гликоли. Он возражает и против утверждения Bone, будто бы спирты более легко окисляются, чем углеводороды, и на основании полученного им экспериментального материала предполагает обратное. Сам Callendar объясняет процесс окисления по перекисной теории, как процесс, идущий по одной из следующих схем:



Возражая Bone, Callendar также указывает на то, что гидроксильная теория требует допущения предварительной диссоциации молекул кислорода на атомы, иначе непонятно, каким образом реагирует молекулярный кислород. Но допущение диссоциации кислорода не выдерживает критики ни с точки зрения энергетической, ни с точки зрения экспериментальных фактов (отсутствие ионизации).

Ответные возражения Bone получили известную убедительность лишь в связи с проведенными в лаборатории Bone новейшими исследованиями Newitt и Haffner [426] и Newitt и Bloch [427].

Newitt и Haffner получили метанол прямым окислением метана при 360° и 100 ат давления. Реакция со смесью метана и кислорода в пропорции 9 : 1 проходила в несколько минут. Оказалось, что 17 % реагировавшего в этих условиях метана давали метанол, 0.6 % — формальдегид, а остальное падало на воду и окись углерода.

Newitt и Bloch изучили окисление этана под давлением 15—100 ат и при температуре 260—361°. В продуктах реакции, помимо воды, метилового спирта, формальдегида, муравьиной кислоты и ацетальдегида, в преобладающем количестве находились этиловый спирт и уксусная кислота. Повышение давления благоприятствовало образованию веществ, получающихся без разрушения молекулы углеводорода. В пользу теории Bone говорит также и работа Landa [428], которому удалось, на ряду с альдегидами, изолировать алкоholes при медленном горении высших парафиновых углеводородов. Спирты были найдены, кроме того, и в продуктах окисления парафина С. С. Наметкиным и Зворыкиной [429] и в продуктах окисления некоторых ароматических углеводородов (трифенил метана) Н. И. Черножуковым и С. Э. Крейн [430].

Таким образом, можно считать установленным, что в процессах окисления, на ряду с другими продуктами, могут получиться и спирты. Вопрос о том, будут ли эти спирты первичными продуктами окисления или продуктами разложения других кислородных соединений, можно считать открытым. В некоторых случаях спирты, возможно, являются и первичными продуктами (получающимися одновременно с перекисями), в других же случаях образование спиртов можно объяснить и вторичными реакциями или разложения алкилпероксидов, как это делает С. С. Наметкин, или разложением гидроперекисей, реагирующих с альдегидами по Milas [431].

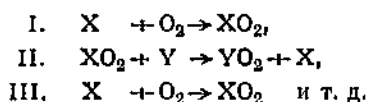
IV. ЦЕПНАЯ ТЕОРИЯ ОКИСЛЕНИЯ

Эта теория, не представляя собою чего-либо принципиально нового, является логическим развитием рассмотренных выше классических теорий окисления.

Под цепными реакциями обычно понимаются такие реакции, в результате которых, на ряду с конечными продуктами, всегда образуется активированное исходное вещество или нестойкие промежуточные соединения. Получающаяся в результате химической реакции энергия при цепном процессе не рассеивается равномерно между всеми молекулами, а передается в большей своей части какой-либо одной молекуле, тем самым активируя ее. Благодаря этому реакция многократно повторяется под влиянием лишь

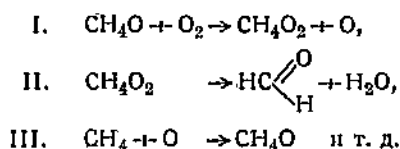
незначительного толчка извне. К процессам окисления цепной механизм впервые был применен Christiansen [432], который с его помощью сделал попытку объяснить явления отрицательного катализа при реакциях окисления. Н. Н. Семенов [432а], рассматривая окисление различных органических соединений с точки зрения цепного механизма, подразделяет их на два типа: к первому он относит предельные углеводороды и некоторые ароматические, ко второму — непредельные углеводороды, спирты и альдегиды. Помимо различий в кинетических закономерностях, различен и механизм окисления этих двух типов соединений.

Если принять, что общая схема окислительного процесса с точки зрения цепного механизма будет:

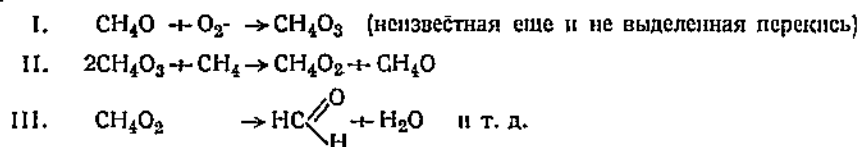


где Y — основное окисляющееся вещество, а X — промежуточное легко окисляющееся вещество (переносчик кислорода), то схема окисления предельных углеводородов, по Н. Н. Семенову, выразится следующими уравнениями:

I. Основная цепь:

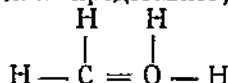


или

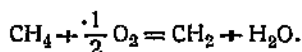


Вне зависимости от того, образуется ли в процессе окисления активный кислород в виде атомов или в виде легко реагирующего кислорода неизвестных промежуточных соединений (перекисей), первичным продуктом взаимодействия этого кислорода с молекулой предельного углеводорода будет спирт. Таким образом, в вопросе об окислении предельных углеводородов Н. Н. Семенов поддерживает теорию Bone. Но в отличие от Bone он представляет себе соединение CH_4O не как обычный спирт, а как соединение, несущее в момент своего образования громадный запас энергии, а потому неустойчивое, чем и объясняется трудность его обнаружения в продуктах окисления. Этот неустойчивый продукт можно представить,

как имеющий следующую структурную формулу:



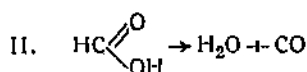
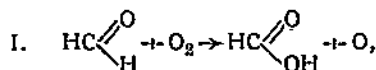
с четырехвалентным кислородом. Не исключается, впрочем, и возможность образования в качестве первичного продукта радикала CH_2 (что совпадает с взглядами на протекание, на ряду с окислительными реакциями, дегидрогенизационных процессов, развивавшимися Lewis и Wieland), который в дальнейшем играет роль активного центра:



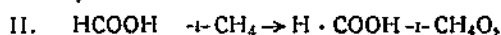
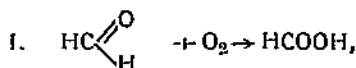
Что же касается явлений автоускорения и торможения реакций самоокисления, а также фактов исключительного значения при этих реакциях формы сосуда, состояния его поверхности и т. п., то все они находят свое объяснение в цепной теории с точки зрения возможного разветвления или

обрыва реакционных цепей. Два этих последних случая цепная теория представляет схемами 2 и 3.

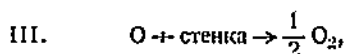
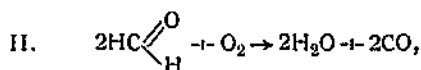
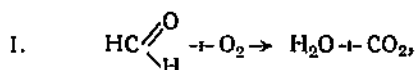
2. Разветвление цепи (автоускорение):



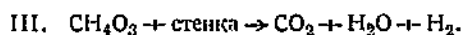
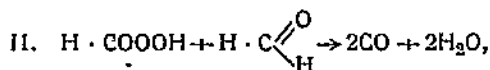
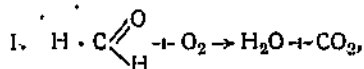
или



3. Обрыв цепи (торможение):



или



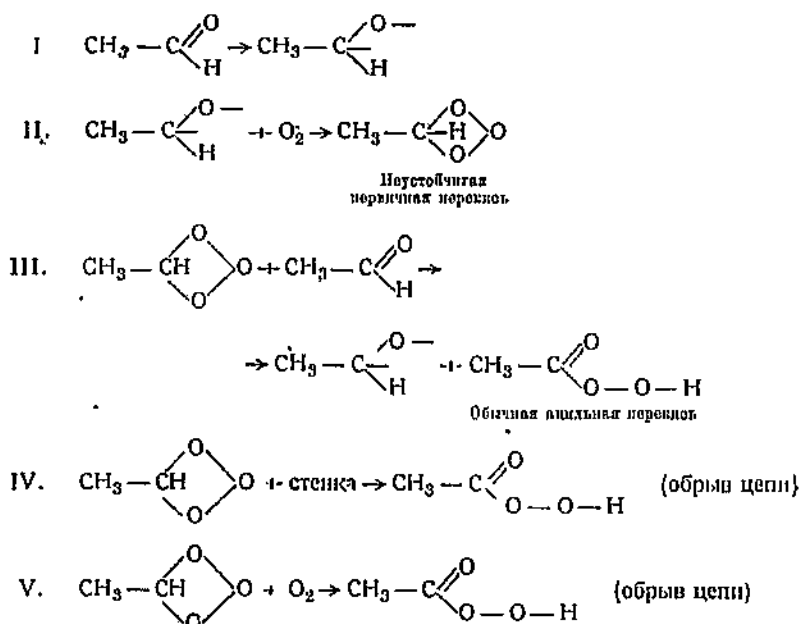
Переходя к самоокислению соединений второго типа (непредельных углеводов, спиртов, альдегидов), Н. Н. Семенов указывает, что механизм их взаимодействия с кислородом ближе всего объясняется уже теорией Баха — Энглера, но и в этом случае цепное представление вносит некоторые коррективы.

Так, по мнению Баха и Engler, взаимодействию между молекулами субстрата и кислорода должна предшествовать активация кислорода, заключающаяся в разрыве одной из двух связей между атомами. Однако, как показал Bodenstein [433], этому противоречит тот факт, что увеличение концентрации кислорода не только не ускоряет реакцию, но даже, наоборот, несколько замедляет ее. Если бы реакция протекала со скоростью пропорциональной концентрации активированного кислорода, то скорость ее увеличивалась бы с увеличением общей концентрации кислорода, так как при этом активированных молекул также было бы больше. На самом же деле скорость реакции повышалась от увеличения концентрации основного субстрата, в данном случае альдегида.

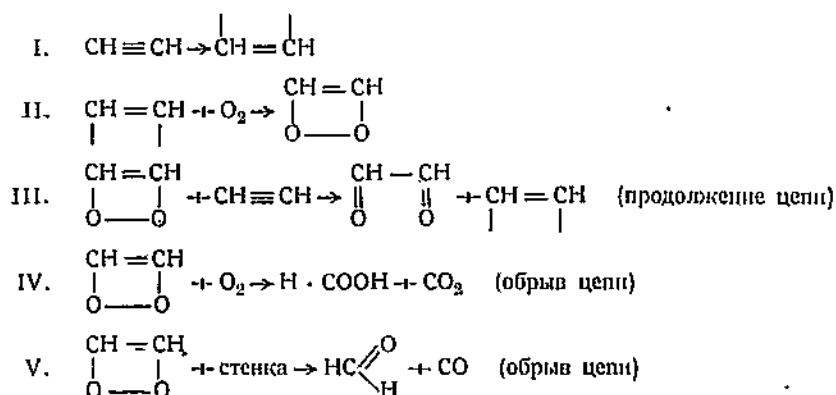
Все это привело Bodenstein к выводу, что для автоокислации таких соединений, как альдегиды, непредельные соединения и т. п., нет необходимости в активации кислорода, достаточно лишь активировать молекулу основного субстрата, при этом активация заключается не только в повышенном запасе энергии молекулы, но и в изменении ее химической конфигурации.

Для автоокисления альдегидов и непредельных углеводов Bodenstein дал следующие схемы:

Окисление альдегидов



Окисление непредельных углеводородов



Экспериментальное подтверждение разобранным схемам дает цитированная выше работа Kistiakowsky и Lenher, получивших при окислении ацетилена глиоксаль, муравьиную кислоту, формальдегид и окислы углерода.

Таким образом, цепная теория не противоречит ни одной из разобранных выше теорий самоокисления. Если допустить, что цепь получает свое продолжение через неустойчивые перекиси (см. окисление непредельных углеводородов), то мы приходим к точке зрения Баха — Энглера; если допустить, что этими первичными продуктами являются особые неустойчивые спирты (см. окисление предельных углеводородов), то налицо будет теория Bone; и, наконец, если допустить, что первичными продуктами при самоокислении являются радикалы, то мы подойдем весьма близко к взглядам Lewis. Мы видим, что механизм окисления индивидуальных углеводородов весьма сложен и что окисление приводит к большому многообразию форм кислородсодержащих соединений. Еще более сложная картина окисления, естественно, получается при окислении смесей углеводородов, с которой мы имеем дело в товарных нефтепродуктах.

V. ТЕОРИИ ДЕТОНАЦИИ

Протекание процесса сгорания в двигателе является основным фактором, обуславливающим достаточную мощность и экономичность двигателя, а в некоторых случаях и его тепловую нагрузку.

В первоначальных конструкциях легких двигателей внутреннего сгорания значение процесса сгорания оставалось мало выявленным, так как при низких степенях сжатия сгорание топлива происходило достаточно удовлетворительно без каких-либо воздействий на процесс сгорания. Однако по мере дальнейшего усовершенствования двигателей и предъявления к ним новых повышенных требований как в отношении экономичности работы, так и развиваемой мощности, значение процесса сгорания как основного параметра, обуславливающего развитие двигателей, стало выявляться с все большей очевидностью. Можно считать, что в настоящее время дальнейшее повышение степени сжатия и в значительной мере увеличение наддува ограничены появлением ненормальной формы сгорания, называемой обычно *детонацией*. Детонация вызывает резкое уменьшение мощности и экономичности двигателя и действует разрушительно на ряд основных деталей. Борьба с детонацией есть борьба прежде всего за рациональную организацию сгорания топлива, в которой проблема *п о д б о р а т о п л и в а* играет решающую роль в качестве одного из наиболее эффективных методов уменьшения склонности двигателя к детонации. Чрезвычайная сложность явления детонации обусловила то, что, несмотря на огромное число исследований, посвященных этому явлению, природа его еще не вполне установлена и недостаточно еще учтена степень влияния на детонацию различных факторов, играющих ту или иную роль в процессе сгорания топлива в двигателе. Несомненно, что детонация представляет собою особый характер протекания сгорания в двигателе, сопровождающийся очень быстрым воспламенением горючей смеси и связанной с этим большой скоростью выделения тепловой энергии.

Условия перехода нормального сгорания в детонацию могут быть связаны не только с громадным увеличением скорости протекания реакций, но также и с изменением характера реакций сгорания.

Помимо химической стороны вопроса, имеют большое значение и усложняют протекание процесса также и физические явления, связанные с выделяющейся энергией и происходящие, главным образом, вследствие возникающей высокой температуры и обусловленного ею высокого давления горючей смеси. Образующиеся при этом волны давления и усиленное рассеивание энергии отражаются не только непосредственно на работе двигателя, но и оказывают сильное влияние на процессы, происходящие в горючей смеси или в конце детонирующего сгорания или в период, непосредственно следующий за ним. Таким образом, процесс детонации включает в себя одновременно достаточно быстрое протекание реакций, обуславливающих бурное выделение энергии и связанные с этим физические явления, влияющие как на состояние рабочего тела, так и на протекание самих исходных реакций. Явление детонации, обусловленное процессами, происходящими в газах, зависит почти от всех параметров работы двигателя, так как они отражаются на характере этих процессов, воздействуя или непосредственно на химический состав горючей смеси, или на ее термическое состояние, концентрацию (степень сжатия, дросселирование), или же, наконец, на продолжительность реакции (число оборотов, диаметр цилиндра, число свечей). Не исключена возможность также и т. н. каталитического воздействия материала и поверхности стенок на протекание реакции. Отсюда видна вся трудность изучения процесса детонации в двигателях, как процесса, протекающего с громадной скоростью, связанного с химическими и физическими процессами в горючей смеси и подверженного влиянию большого числа факторов работы самого двигателя [434].

Не удивительно поэтому, что о процессе детонации было создано большое количество самых разнообразных теорий, пытавшихся подойти к нему с различных точек зрения. Мы не будем рассматривать здесь всех этих теорий (частью уже опровергнутых),¹ а остановимся на одной важнейшей, а именно — теории органических перекисей. Эта теория представляет собою одно логическое целое с теорией окисления органических соединений через перекиси, и детонацию она рассматривает как результат достаточной концентрации активных перекисей в несгоревшей части смеси, получающейся в результате предварительного окисления молекул горючего. Она была выдвинута в 1927 г. Callendar [435] и Moureu, Dufraisse и Chaux [436]. Согласно теории окисления, через перекиси при сгорании скорость химических реакций обуславливается интенсивностью возникновения активных перекисей, с одной стороны, и быстротой их исчезновений — с другой.

В период индукции в горючей смеси происходит первичное накопление перекисей. Увеличение количества молекул перекиси сопровождается повышением числа экзотермических реакций окисления, что вызывает возрастание температуры и, следовательно, большую интенсивность возникновения новых молекул перекиси. При достаточной концентрации активных перекисей скорость реакции окисления настолько возрастает, что появляется пламя. Однако между моментом достижения достаточной для воспламенения концентрации перекисей и самим воспламенением протекает некоторый интервал времени, в результате чего горючая смесь в момент появления пламени оказывается перенасыщенной перекисями, почему реакция и принимает чрезвычайно бурный характер, т. е. возникает детонация.

Очевидно, что то горючее будет наиболее склонно к детонации, у которого возрастание скорости образования перекисей при повышении температуры будет происходить наиболее интенсивно, так как в этом случае будет увеличиваться возможность перенасыщения смеси перекисями в момент воспламенения.

Влияние перекисей на возникновение детонации в двигателе было показано экспериментально Callendar. Он испытал влияние на работу двигателя добавляемых к топливу как стойких (перекись бензоила), так и нестойких перекисей (перекись ацетила, перекись метилэтилкетона и др.) и отметил различие в их влиянии.

Кроме того, он показал экспериментально на двигателе и образование перекисей из углеводородов. Вначале взятый им двигатель (со скоростью 1200 об/мин.) работал нормально на газовой смеси из бензина с бензолом. После достижения обычного теплового режима двигатель переключается на ундекан, причем зажигание выключалось, а число оборотов поддерживалось электромотором. Поступающая смесь подогревалась до 60°. Выходящая из двигателя с выхлопом смесь анализировалась на перекиси и альдегиды.

Оказалось, что при степени сжатия 5 перекисей еще нет, но по мере увеличения степени сжатия до 8 проба на перекиси становится все более интенсивной. Количество перекисей, получаемое по анализу выхлопных газов прокручиваемого электромотором двигателя, естественно, значительно меньше, чем в работающем двигателе, так как в последнем случае температура сгорающей последней части рабочей смеси должна быть на много выше как за счет большей интенсивности сжатия, так и вследствие более горячего состояния двигателя.

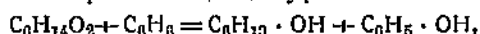
Так как скорость протекания медленного окисления предопределяется быстротой образования перекисей, то за характеристику изменения интенсивности образования перекисей, в зависимости от температуры, можно принять или продолжительность индукционного периода или количество поглощаемого при медленном окислении кислорода. Оказалось, что умень-

¹ Весьма детальный разбор их имеется в монографии М. Масленникова «Сгорание и детонация» и в книге Магек и Нанн «The catalytic oxydation in the vapor phase» (имеется русский перевод, ОНТИ, 1936).

шение индукционного периода при повышении температуры идет более интенсивно у топлив, обладающих большей склонностью к детонации.

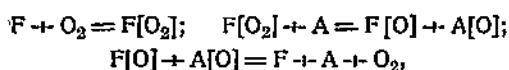
Обратным соотношением характеризуются топлива с малой склонностью к детонации, к каковым, например, относятся ароматические углеводороды, которые можно рассматривать и как своего рода антидетонаторы, подавляющие детонацию предельных углеводородов, вследствие свойственной им способности разрушать перекиси.

В самом деле, Mardless [437] удалось показать, что при медленном окислении смесей гексана с бензолом образуется фенол, даже при тех температурах, когда один бензол нормально не окисляется. При этом с изменением состава смеси количество активного кислорода, пошедшего на образование фенола, изменяется подобно количеству активного кислорода, затраченного при возникновении активной перекиси гексана. Эти данные позволяют думать, что образование фенола идет по уравнению



т. е. что активная перекись гексана, соединяясь с бензолом, дает фенол и гексиловый спирт. Еще сильнее разрушают перекисью металлические антидетонаторы. Влияние металлических антидетонаторов имеет место не только в процессах сгорания, но и при медленном окислении топлива.

Это явление позволило Mougeu и Dufraisse [438] применить для механизма действия антидетонаторов предложенный ими механизм действия антиокислителей, который сводится к следующему:



где F — окисляющееся вещество, а A — антиокислитель.

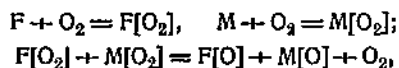
Таким образом, согласно этому механизму, вначале происходит образование активной перекиси, которая в дальнейшем при действии антиокислителя полностью разрушается, причем в конечном итоге освобождается целиком весь кислород. Однако опыты тех же исследователей совместно с Chaix показали, что действие антиокислителей отличается от действия антидетонаторов. Они нашли, что медленное окисление озокерита при 360° значительно сильнее задерживалось антиокислителями α , α -динафтиламин, метиланилином, чем тетраэтилсвинцом. Подобные же данные получили Laung и Younker [439], которые нашли, что динафтиламин по сравнению с тетраэтилсвинцом в 100 раз более эффективен как антиокислитель, чем как антидетонатор.

Таким образом, эти данные показывают, что металлические антидетонаторы значительно более эффективны в подавлении детонации, чем в задерживании медленного окисления горючего. Результат этот объясняется тем, что металлические антидетонаторы для эффективного действия должны предварительно распадаться с выделением чистого атомного металла, который и производит антидетонирующее действие.

Так как тетраэтилсвинец начинает распадаться при температуре около 200° , то на процессы окисления, протекающие при более низких температурах, он не может производить значительного влияния.

На основании изложенных данных трудно предположить, что механизм каталитического действия антиокислителей, предложенный Mougeu и Dufraisse, мог быть применен к механизму действия металлических антидетонаторов в двигателе.

Механизм действия металлических антидетонаторов, по Egerton [440], сводится к следующему:



где F — молекула топлива, а M — атом металла, выделившийся в результате распада молекулы металлического антидетонатора.

Egerton, следовательно, считает, что вначале образуется активная органическая перекись и двуокись металла. В дальнейшем эти соединения вступают в реакцию, в результате которой органическая перекись уничтожается и переходит в кислородсодержащее производное углеводорода, двуокись металла переходит в окись и освобождается свободная молекула кислорода.

Этот механизм обладает тем преимуществом по сравнению с механизмом Mougeu и Dufraisse, что конечным продуктом его является окись металла, что наблюдается и в действительности. Таким образом, механизм действия антидетонатора сводится к уничтожению активных перекисей, которые, будучи активными центрами, служат для распространения цепи реакций; следовательно, принцип действия металлических антидетонаторов состоит в обрыве цепи реакций.

Теория перекисей дает наиболее полную и экспериментально обоснованную картину протекания детонации и механизма действия антидетонаторов. Поэтому она в настоящее время признается даже противниками теории первичного окисления через перекиси при сгорании (Bone).

Единственным слабым пунктом теории перекисей является то обстоятельство, что ненасыщенные углеводороды обладают значительно меньшей склонностью к детонации, чем парафины, однако они имеют ярко выраженную склонность образовывать перекиси. То же самое относится к дека- и тетрагидронафталинам, которые мало склонны к детонации в двигателе и в то же время легко образуют перекиси.

Это видимое противоречие приходится объяснить тем, что степень детонации может обуславливаться не столько количеством, сколько характером перекисей, а также дополнять теорию перекисей — теорией свободного водорода, выдвинутой Lewis.

Как уже отмечалось выше, Lewis считает первичным процессом окисления парафинов дегидрогенизацию их, в результате чего образуются ненасыщенные углеводороды и водород. Последний и является основной причиной возникновения детонации в двигателе. Можно думать, что получающийся в результате дегидрогенизации водород находится в атомном состоянии, т. е. что процесс распада парафиновых углеводородов сопровождается химической активацией молекул водорода. Как известно, атомный водород может мгновенно соединиться с кислородом, причем это соединение связано с громадным выделением энергии. Таким образом, получающееся соединение можно рассматривать как активный центр, который может активировать молекулы горючей смеси и тем самым сильно способствовать ускорению химических реакций. Подтверждением теории свободного водорода (как дополнительного фактора детонации) и является хорошо известная большая склонность к детонации нормальных углеводородов парафинового ряда по сравнению с нормальными углеводородами олефинового ряда.

Можно также полагать, что в случае непосредственно окисляемых непредельных углеводородов первично получающиеся нестойкие перекиси успевают превратиться в стойкие перекиси, тогда как в случае непосредственно окисляемых предельных углеводородов этот процесс не успевает пройти, между тем как именно нестойкие формы перекисей, главным образом, являются причиной значительной детонации.

VI. СГОРАНИЕ ТОПЛИВА В ДВИГАТЕЛЕ ДИЗЕЛЯ И ПУТИ ИСПРАВЛЕНИЯ КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Горючее подается здесь в цилиндр двигателя в виде распыленных мельчайших частиц. Для того чтобы могло произойти воспламенение п о м и м о внешнего источника энергии, необходимо, чтобы температура самовоспламенения горючего была ниже температуры в цилиндре в конце сжатия, т. е. ниже 550° .

Это условие исключает применение многих горючих, температуры воспламенения которых слишком высоки. На температуру самовоспламенения большое влияние оказывают концентрация кислорода и давление, как это видно из данных табл. 88 и 89.

Таблица 88

Вид горючего	Температура воспламенения (°C)	
	воздух	кислород
Гексан	487	268
Декан	463	202
Диамилен	445	312
Метилциклогексан	522	290
Бензол	740	662
Толуол	810	590
Мезитилен	720	610
Тетрагидронафталин	473	336
Скипидар	295	275
Бензальдегид	180	168

Таблица 89

Горючее	Давление в атм	Температура воспламенения в °C	Давление в атм	Температура воспламенения в °C
Бензол . .	3	425	11.0	308
	3.8	402	13.2	287
	4.4	380	15.5	283
	4.8	370	19.0	277
	6	345	20.4	272
	7.2	332	23	270
	8	320	33	260
	9.2	315		
Газойль . .	3.2	400	11	257
	3.3	387	12	248
	3.8	375	13	245
	4	350	16	230
	4.2	337	18	225
	4.6	305	20	222
	4.8	—	22	220
	5.8	307	24	215
	7.8	280	28	205
	8.0	270		
	9.2	262		

Давление в дизель-моторах в конце сжатия примерно равно 35 кг/см². Температура в конце сжатия, как уже упоминалось, равна 550°.

Наилучшим топливом для дизель-моторов являются газойль и соляр из нефтей парафинового основания. Детонация, также имеющая место в дизелях, тем меньше, чем ниже температура самовоспламенения топлива. Легко воспламеняющиеся топлива способствуют спокойному ходу дизельных машин. Точно так же установлено, что уменьшение периода задержки воспламенения ведет к равномерной работе двигателя без детонации, а потому все средства: амилнитрат, бензальдегид, ацетальдегид, перекиси и т. д., ведущие к уменьшению замедления воспламенения, являются для дизелей антидетонаторами, тогда как антидетонаторы (тетраэтилсвинец

и др.), способствующие увеличению задержки воспламенения (и повышению температуры воспламенения), переводят нормальную работу дизеля в работу с детонацией и называются здесь детонаторами.

Все другие факторы, способствующие детонации в карбюраторных двигателях, способствуют более спокойной работе дизеля. Можно перевести детонационную работу дизеля в спокойную не только детонаторами, но и путем увеличения степени сжатия, путем наддува и т. д.

Так как детонационные свойства дизельных топлив обуславливаются воспламеняемостью и задержкой воспламенения, то стали оценивать на специальных двигателях общее свойство самовоспламенения и задержку воспламенения при помощи сравнения испытуемого топлива со смесью двух стандартных топлив. Для высокой степени воспламенения был предложен цетен, а затем цетан, для низкой — сначала мезитилен, затем α -метилнафталин. Относительная степень воспламенения сравнивается со степенью воспламенения смеси из двух стандартных топлив.

Каждое топливо получает свое цетеновое число, подобно октановому числу бензинов. В силу дороговизны указанных веществ для практических определений нередко пользуются вторичными стандартами: парафиновым газойлем и экстрактом Edeleanu.

Таким образом, если говорят, что цетеновое число какого-нибудь топлива 63, то это значит, что по свойствам самовоспламенения оно эквивалентно смеси, состоящей из 63 % цетана и 37 % мезитилена (или α -метилнафталина).

Дороговизна моторов Вокеша, служащих для определения цетеновых чисел дизельных топлив, привела к попыткам оценки дизельных топлив лабораторными методами. Эти попытки шли по двум направлениям:

- 1) определение «дизельных индексов», или «индексов воспламенения», вычисленных на основании физико-химических констант топлива;
- 2) испытание топлива в бомбе.

По первому пути шли: Moore [441], Heinze и Marder [442] и др., предложившие дизельные индексы, вычисленные по вязкости, анилиновой точке, температурам кипения, парахору, показателю преломления и т. д.

По второму пути пошли: Каулин, Нейман и Сербинов, а также Михайлова и Нейман [443], установившие связь между периодом индукции при самовоспламенении дизельных топлив в бомбе и цетеновой шкалой. Зависимость между физико-химическими свойствами 11 видов дизельных топлив и их цетеновыми числами (вычисленными на основании данных анализа и определенными) представлена в статье D. Kreulen [444]. Этот автор определял процентное содержание ароматических, нафтенных и парафиновых углеводородов по молекулярному весу, показателю преломления, удельному весу и анилиновой точке до и после гидрогенизации по методу, предложенному Vlugter, Waterman и V. Westen [445]. Дизельный индекс определялся им по формуле

$$\frac{\text{анилин. точка в } ^\circ\text{F} \times \text{уд. вес (A. P. I. gravity)}}{100}$$

Цетеновое же число определялось из процентного содержания ароматики (A), нафтенных (N) и парафиновых (P) углеводородов по следующей формуле:

$$\text{цетеновое число} = -0.2 A + 0.1 N + 0.85 P.$$

Интересно отметить влияние гидрогенизации (проведенной здесь в аналитических целях) на физико-химические константы. В результате гидрогенизации

п о н и з и л и с ь: удельный вес, показатель преломления, абсолютная вязкость, температурный коэффициент вязкости, коксовое число по Конрадсону (с 4 % до следов);

п о в ы с и л и с ь: средний молекулярный вес, анилиновая точка, дизельный индекс, парахор, содержание водорода и теплотворная способность.

Температуры застывания не претерпели изменений. Цифровой материал по ряду этих констант мы приводим в табл. 90.

Таблица 90

Дизельные топлива	Уд. вес d_4^{20}	Ср. мол. вес	n_D^{20}	Анилинная точка в °С	Дизельный индекс
До гидрогенизации					
1	0.9310	180	1.5377	7.0	9
2	0.8839	215	1.4881	55.1	35
3	0.9136	244	1.5034	54.2	29.5
4	0.8473	192	1.4695	56.6	46
5	0.8522	216	1.4741	65.8	51
6	0.8505	227	1.4475	58.9	50
7	0.8511	217	1.4722	70.6	54
8	0.8496	236	1.4758	71.6	55
9	0.8168	198	1.4562	72.3	65
10	0.8 87	233	1.4781	76.0	62
11	0.8709	251	1.4894	72.9	49
После гидрогенизации					
1	0.8528	184	1.4641	63.4	49
2	0.8719	218	1.4725	73.2	49
3	0.8896	261	1.4814	80.9	48
4	0.8279	200	1.4539	74.2	64
5	0.8309	226	1.4565	82.3	68
6	0.8642	240	1.4624	82.2	63
7	0.8380	234	1.4591	83.0	66
8	0.8186	235	1.4517	90.4	79
9	0.8051	207	1.4450	82.3	78
10	0.8187	228	1.4518	89.2	78
11	0.8433	261	1.4629	91.3	70

Различие между вычисленными цетеновыми числами (по результатам анализа) и определенными видно из табл. 91.

Таблица 91

Дизельное топливо	Содержание углеводородов (%)			Цетеновое число	
	ароматич.	нафтоновых	парафинов.	(вычисл.)	(найден.)
1	51	8	41	25	23.5
2	12	49	39	36	35
3	17	44	39	34	37
4	15	27	58	49	41
6	13	30	57	49	51
5	16	19	65	54	51.5
11	20	15	65	53	53
7	12	27	61	52	60
8	19	7	74	60	62
9	12	13	75	63	62
10	13	14	73	61	65

Значительное различие между вычисленными и определенными цетеновыми числами имеет место лишь для дизельных топлив 4 и 7. Для топлива 4 оно определяется, повидимому, влиянием изопарафиновых углеводородов (низкий уд. вес и низкая температура застывания при высоком дизельном индексе). Как показали Voerlage и V. Dyck, изопарафиновые углеводороды, в зависимости от меньшей или большей разветвленности

их цепи, по характеру воспламеняемости приближаются к ароматическим углеводородам.

По несколько иной эмпирической формуле вычисляет дизельный индекс R. Sundstrom [446]:

$$\text{диз. индекс} = 2.367(t + 17.8) \left(\frac{1.076}{S + 0.004} - 1 \right),$$

где S — уд. вес (20/4°) и t — анилиновая точка в °C.

Для 11 видов дизельных топлив, применяющихся в Швеции, им приводятся следующие физико-химические константы (табл. 92).

Таблица 92

Дизельные топлива	Уд. вес d_4^{20}	Вязкость при 20	Анилиновая точка в °C	Дизельный индекс	Цетеновое число
1	0.858	5.6	67.5	50	44
2	0.866	4.5	57.2	42	38
3	0.859	6.6	67.4	50	42
4	0.860	7.6	63.2	47	42
5	0.838	7.6	71.8	59	62
6	0.853	6.9	63.1	49	42
7	0.844	5.7	62.0	51	44
8	0.853	9.3	72.8	55	52
9	0.855	6.3	63.3	49	42
10	0.845	5.0	64.6	52	44
11	0.857	10.7	76.6	56	54

Вполне достаточная удовлетворительность метода, разработанного М. Б. Нейман с сотрудниками, очевидна из данных, приведенных в табл. 93.

Таблица 93

Топливо	Период задержки при $p = 21$ ат и $T = 580^\circ$	Цетеновое число	
		по опытам в бомбе	по опытам на моторе Вокеша
Тяжелый балаханский соляр	8.5	42	40
Легкий балаханский соляр	6.7	50	48.5
Бинагадинский соляр	6.5	52	53
Смесь соляров	6.0	55	53
Газойль экспортный	5.0	64	65.5
Жарачухурский соляр	4.6	71	71.5
Сураханский газойль	4.4	74	76
Грозненский газойль	4.2	78	77

Таким образом, для коммерческих дизельных топлив цетеновое число колеблется в пределах от 35 до 70. Многие тихоходные дизели хорошо работают на топливе с цетеновым числом 35 или даже меньше. Быстроходные двигатели требуют топливо с цетеновым числом 60 и выше, причем для этого типа дизелей топлива со значительным содержанием ароматических углеводородов могут улучшаться путем прибавления таких добавок, как этилнитрат, амилнитрат, ацетальдегид, бензальдегид и т. д.

Из весьма еще немногочисленных исследовательских работ, посвященных изучению действия присадок на температуру самовоспламенения, отметим работу R. Hartner-Seberich и O. Horn [447], в которой изучено действие диэтанолamina, амилнитрата, ацетальдегида, тринитротолуола и других веществ.

Понижение температуры самовоспламенения фракции каменноугольного дегтя (с температурой самовоспламенения 750°) под влиянием 10% добавок различных веществ, по материалам этих исследователей, видно из следующих данных:

Каменноугольный деготь	Темп-ра самовоспламенения	Каменноугольный деготь	Темп-ра самовоспламенения
+10% бензальдегида . . .	635°	+10% амилнитрита . . .	515°
+10% фурфуrola	630	+10% гликоля	640
+10% льняного масла . .	600	+10% моноэтаноламина .	585
+10% касторового масла .	610	+10% диэтаноламина . .	595
+10% нитрогдоула . . .	615	+10% триэтаноламина . .	650
+10% о-нитротолуола . .	605	+10% тетралина	705
+10% о-динитробензола .	635	+10% парфинового масла	670
+10% пентакарбонил-железа	350 (?) *	+10% скипидара	575

* В данных Hartner Seberich сомнительным представляется положительный эффект пентакарбонил-железа. По частному сообщению А. М. Смирнова, эта добавка, как и следовало ожидать, снижает антидетонационные свойства дизельных топлив.

Температуры самовоспламенения каменноугольного дегтя с варьирующими количествами различных добавок и при различных давлениях даны в табл. 94.

Таблица 94

Начальное давление в ат	5	10	20	30
Газойль	—	255°	220°	200°
Каменноугольный деготь . . .	—	510	415	370
+ 10% диэтаноламина . . .	—	383	359	327
+ 50% амилнитрита	377	328	305	275
+ 10% амилнитрата	—	405	—	—
+ 10% ацетальдегида	—	349	320	318
+ 10% бензальдегида	—	310	—	—
+ 50% Fe(CO) ₅	262	243	226	218
+ 10% Fe(CO) ₅	—	—	307	—
+ 10% динитробензола . . .	—	412	378	—
+ 10% 2, 4, 6-тринитротолуола	—	—	355	340

Boerlage и Broeze [448] отмечают благоприятный эффект озонирования дизельных топлив (повидимому, в электроразрядах) (табл. 95).

Интересно отметить, как это видно из табл. 95, что благоприятный эффект озонирования показывают не все виды топлив.¹ В недавней обзорной статье G. Egloff [449] сообщается, что добавка 1% перекиси ацетила повышает цетеновое число с 42 до 78, а добавка 1.5% перекиси тетралина — с 42 до 60.

Таблица 95

Виды топлива	Цетеновые числа	
	до озонирования	после озонирования
A	51	70
B	49	52
C	44	70
D	44	44
E	40	46
F	40	40

Значительно обширнее патентная литература по добавкам. Среди различных добавок рекомендуется добавление в количестве 1% и менее различных перекисей, например, перекиси тетралина [450] и ацетона [451].

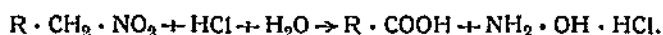
¹ По данным проведенного в ИОХ исследования, озонирование повышает антидетонационные свойства лишь непредельных топлив.

Далее, рекомендуется добавка диметилглиоксима [452], а для исправления качества каменноугольных дизельных топлив — добавка легко автооксидирующихся веществ — альдегидов, кетонов, эфирных масел, жиров [453].

Наконец, отметим, что недавно было предложено, в целях снижения температуры самовоспламенения дизельных топлив, добавлять к ним нитропарафины [454], получаемые нитрованием как природных газов, так и жидких фракций нефти. Все эти нитропарафины, ресурсы которых весьма велики, по растворяющим свойствам в отношении ароматических ингредиентов смазочных масел близки к нитробензолу и, повидимому, смогут заместить этот последний в процессе селективной очистки масел. (О роли селективной очистки масел см. ниже — гл. VI и VII).

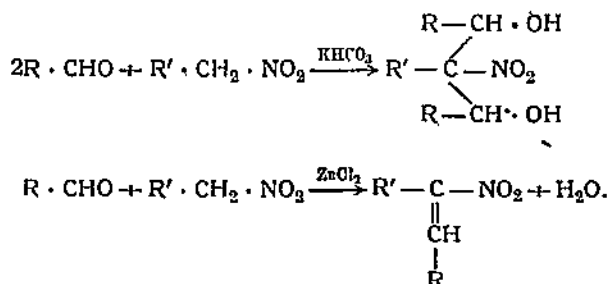
Далее нитропарафины (в частности нитробутаны) в смеси с высшими спиртами (например, бутиловым) дают превосходный растворитель для пироксилина, по растворяющим свойствам превосходящий бутилацетат и амилацетаты. Эта смесь прекрасно растворяет также многие природные и синтетические смолы.

Кроме того, нитропарафины несомненно послужат ценным сырьем для промышленности органического синтеза. Первичные нитропарафины легко гидролизуются с о л я н о й к и с л о т о й, образуя жирные кислоты и солянокислый гидроксилламин:



Восстановление в щелочной среде первичных нитропарафинов дает альдегиды, а вторичных — кетоны.

При конденсации первичных и вторичных нитропарафинов с альдегидами образуются, в зависимости от условий, или нитроалкоголи или нитроолефины:



Из приведенных выше данных видно, что добавки являются весьма эффективным средством исправления моторных качеств дизельных топлив. Практическая значимость, повидимому, должна лежать на стороне добавок неметаллорганического характера, например нитропроизводных, перекисей, озонидов, добавляемых к смесям каменноугольного дегтя с нефтяными маслами парафинового основания (или с когазином II, цetenовое число которого 100—102).

В отличие от перекисей, подобно т.э.с. эффективных лишь в малых концентрациях, когазин II является высокоцetenовым компонентом, аналогичным изооктану, изопропиловому эфиру и т.д.

Помимо добавок, исправлять цetenовые числа дизельных топлив можно и обработкой их селективными растворителями. Marger [455] показал, что дизельное топливо из бурогоугольных смол в результате экстракции селективными растворителями ароматических углеводородов превращается в рафинат, не отличимый от лучших нефтяных дизельных топлив. Газойль из балаханской нефти экстрагировался фурфуролом Фейгиным, Облеухо-

вой и Пророковым [456], показавшими, что при экстракции 38 % топлива дизельный индекс этого сырья повышается на 12 единиц:

Объемы фурфурола	Выход ра- фината в %	Уд. вес при 15° С	Дизельный индекс
0	—	0.898	62.4
1	73.0	0.884	68.4
2	64.0	0.874	72.2
3	62.0	0.870	74.3

Экстракт (достигающий 38 %) при помощи деструктивной гидрогенизации может быть превращен в авиабензин.

Steffen и Saegebarth [457] исследовали действие жидкой SO_2 , как селективного растворителя на газойли прямой гонки парафинового характера, газойли прямой гонки не парафинового характера и крекинг-газойли. Результаты видны из таблички:

Применено SO_2 (в объемн. %) 0 50 100 300

Прямой гонки парафиновый газойль:

Выход рафината в вес. %	100	92	90	84
Дизельный индекс	68	73	75	79

Прямой гонки непарафиновый газойль:

Выход рафината в вес. %	100	82	77	55
Дизельный индекс	40	62	73	81

Из приводимых ими данных следует, что наибольший эффект рафинирования дает в случае крекинг-газойлей; наименьший — в случае газойлей прямой гонки парафинового характера. По данным Woods [458], такое экстрагировавшего жидкой SO_2 ряд дизельных топлив, применение экстракции к крекинг-газойлям имеет то преимущество, что при этом получается продукт, который при равном дизельном индексе имеет более низкую температуру застывания. Так, например, из крекинг-газойля им был получен рафинат, который при дизельном индексе 60 имел температуру застывания -35°F . Продукт прямой гонки при том же дизельном индексе 60 имел температуру застывания $+16^\circ \text{F}$. Требования на дизельные топлива с индексом порядка 60 и возможно низкими температурами застывания предъявляются со стороны авиации. Эти требования вряд ли могут быть удовлетворены без того или иного использования крекинг-продуктов или смесей их с продуктами прямой гонки. Последние для этих целей следует брать из категории продуктов с особо высокими дизельными индексами, что, конечно, ограничивает возможность составления дизельных топлив для авиации. Woods приводит следующие данные:

Топлива прямой гонки в %	0	20	40	60	80	100
Крекинг-топлива в %	100	80	60	40	20	0
Дизельный индекс	43	48	53	58	66	71
Температура застывания в $^\circ \text{F}$	— 40	— 25	— 5	15	30	50

Понижения температуры застывания можно достигнуть также путем обеспарафинения растворителями продуктов прямой гонки. По данным Woods, из сырья с дизельным индексом 73 и температурой застывания $+55^\circ \text{F}$ удалось получить продукт с дизельным индексом 58 и температурой застывания -30°F (-34.4°C).

Woods исследовал также возможность получения топлив с хорошими антидетонационными свойствами и низкими температурами застывания путем низкотемпературного крекинга.

Низкотемпературный крекинг в железной бомбе при $700-800^\circ$ и при длительности 2, 4 и 8 часов приводил к заметному снижению температур застывания, однако ценой значительных потерь крекинга, а также понижения антидетонационных свойств топлива. Например, при понижении тем-

ператур застывания с $+35^{\circ}$ до -20° F потери крекинга составляли 19,1%, а дизельный индекс упал с 62 до 50. Наконец большое исследование, посвященное экстракции дизельных топлив растворителями, недавно опубликовано С. Dryer, J. Chenicek, G. Egloff и J. Morrel [459] (Universal Oil Products Co.). Причины обращения к этой теме исследователей ведущей нефтеперерабатывающей фирмы США изложены в начале статьи. С 1932 по 1936 гг. выпуск дизелей возрос с 130 000 л. с. в год до 1 830 000 л. с., причем основная масса двигателей падала на маломощные (меньше чем в 100 л. с.) двигатели быстроходного типа, предъявляющие высокие требования к качеству топлив. (Для большинства дизелей, включая сюда и дизеля локомотивов, требуется топливо с цетеновым числом 45; для авиационных дизелей — топливо с дизельным индексом 60.) Указанные исследователи изучили экстракцию фурфуролом и жидкой SO_2 разнообразных видов крекинг-сырья и продуктов прямой гонки (газойли: пенсильванский, калифорнийский, Mid-Continent и др.). Оба растворителя оказались обладающими равным селективным действием при частичном удалении ароматических углеводородов. Если преследовалось полное удаление этих последних, то преимущество было на стороне жидкой SO_2 . Экстракты от очистки крекинг-газойлей, как оказалось, обладают высоким «октановым числом смешения» (79—86), что делает целесообразным использование их в смеси с керосинами прямой гонки в качестве тракторного топлива. Характеристика некоторых рафинатов, полученных в результате очистки фурфуролом, приводится в табл. 96.

Таблица 96

Пенсильванский крекинг-газойль

Отношение растворителя к продукту	0	0.25	0.5	1.0	1.5
Выход рафината в %	100	92	84	78	72
Анилиновая точка в $^{\circ}\text{F}$	131.7	139.8	149.5	159.3	168.9
Дизельный индекс	39.6	43.9	50.1	56.6	61.2
Температура застывания в $^{\circ}\text{F}$	5	5	5	10	10
с 0.5% парафлу	0	5	10	5	10
с 1% парафлу	-5	-5	-5	0	5
Цетеновое число	44	47	49	52	58

Крекинг-газойль Mid-Continent

Отношение растворителя к продукту	0	0.25	0.54	0.86	1.2
Выход рафината в %	100	89	81	70	62
Анилиновая точка в $^{\circ}\text{F}$	98.2	107.6	122.7	125.6	137.3
Дизельный индекс	27.7	31.6	37.9	40.6	48.3
Температура застывания в $^{\circ}\text{F}$	<-35	-30	-35	-25	-35
с 0.5% парафлу	<-35	<-35	<-35	<-35	<-35
с 1% парафлу	<-35	<-35	<-35	<-35	<-35
Цетеновое число	35	39	41	43	44
-1% перекиси ацетона	44	47	52	58	63

Смешанный крекинг-газойль East и West Texas

Отношение растворителя к продукту	0	0.3	0.5	1.0	2.0
Выход рафината в %	100	88	84	75	67
Анилиновая точка в $^{\circ}\text{F}$	118	128.8	137.8	152.4	155.8
Дизельный индекс	36.0	40.6	46.0	53.8	58.3
Температура застывания в $^{\circ}\text{F}$	5	5	10	15	20
с 0.5% парафлу	<-35	-35	-30	-25	-20
с 1% парафлу	<-35	<-35	<-35	-35	-30
Цетеновое число	39	42	47	49	49

Таким образом, при экстракции цетеновые числа возрастают, в зависимости от вида топлива и количества удаленного экстракта, на 2—25 еди-

ниц. Экстракция влечет за собой относительно небольшое повышение температуры застывания. Например, для крекинг-газойля East и West Texas при экстракции 16% температура застывания повышается с 5° до 10° F. При экстракции 33% температура застывания повышается до 20° F. Добавление парафлу к рафинату вызывает то же понижение температуры застывания, что и добавление его к исходному продукту. Таким образом, экстракция не оказывает влияния на эффект действия парафлу. Эффект действия парафлу всецело зависит от рода сырья. Так, например, 1% парафлу снижает температуру застывания пенсильванского крекинг-газойля с +5° до -5° F, а в случае крекинг-газойля East и West Texas — с +5° до ниже -35° F. Далее, что особенно важно, приемистость рафинатов к добавкам оказалась более высокой, чем исходного сырья.

При добавлении 1% перекиси ацетона к крекинг-газойлю Mid-Continent цетеновое число повышалось на 8 единиц, при добавлении к рафинату из того же сырья — уже на 15 единиц.

Следовательно, топлива высоких антидетонационных свойств и с низкими температурами застывания могут быть приготовлены путем смешения рафинатов с добавками: а) повышающими цетеновые числа и б) понижающими температуры застывания.

Американскими исследователями были изучены также и возможности повышения качества дизельных топлив из крекинг-газойлей при низкотемпературном их гидрировании (над никелем при 100 ат и 150° C). Этого рода гидрирование идет без крекинга, не изменяя температуры кипения топлив, но возможно оно лишь в случае топлив с низким содержанием серы. Полученные ими результаты приведены в табл. 97.

Таблица 97

	Крекинг газойли			
	Пенсильванский		Mid-Continent	
	до гидрирования	после гидрирования	до гидрирования	после гидрирования
Анилиновая точка в °F	131.7	167.7	98.2	153.0
Дизельный индекс	39.6	59.7	27.7	53.7
Температура застывания в °F	5	5	<-35	<-35
с 0.3% парафлу	0	-5	<-35	<-35
с 1% парафлу	-5	-25	<-35	<-35

Как видно из данных табл. 97, гидрирование дает топлива с высокими антидетонационными свойствами, не повышая их температуры застывания. Приемистость же к парафлу у продуктов гидрирования даже несколько выше, чем у исходных крекинг-газойлей. Гидрирование крекинг-газойля Mid-Continent дает продукт с дизельным индексом даже несколько более высоким, нежели индекс, получающийся при удалении экстракцией жидкой SO₂ — 37% из этого сырья. Однако перед методом экстракции лежат большие возможности, так как он применим и к сернистым видам сырья. Приложение методов рафинирования и гидрирования к дизельному топливу из сланцевой смолы было изучено Koki Ichibaschi [460]. Дизельное топливо в пределах 253—345° перегонкой было разбито на фракции, цетеновые числа которых оказались пропорциональными температурам кипения фракций и лежали в пределах 56—62. Гидрирование повышало цетеновые числа фракций на 5 пунктов, рафинировка анилином — на 10 пунктов.

В заключение я остановлюсь на оценке в цетен-цетановой шкале индивидуальных углеводородов дизельных топлив различного молекулярного веса и структуры.

Известно, что при переходе от предельного углеводорода цетана к непредельному углеводороду цетену антидетонационные свойства снижаются на 10 пунктов. При переходе к диолефину — гексадекадиену происходит дальнейшее снижение антидетонационных свойств. Таким образом, здесь наблюдается картина, обратная (хотя и не столь резко выраженная) той, что имеет место для более низкомолекулярных углеводородов при сжигании их в двигателе, работающем по циклу Отто. Ожидать снижения антидетонационных свойств следует при переходе к разветвленным углеводородам и повышению по мере увеличения молекулярного веса. Однако задача оценки индивидуальных углеводородов (парафинового, олефинового, нафтенowego и ароматических рядов нормального и разветвленного строения и различного молекулярного веса) в цетенowych числах еще не выполнена.

В литературе по этому вопросу лишь недавно появились первые данные в статье Gahn, Wood, Garner [460a]. Восполнение этого пробела входит в план работ, предпринятых нами с сотрудниками лаборатории пирогенных процессов ИОХ и кафедры органической химии ГГУ и проводимых в течение уже трех лет.

Температуры застывания и цетенowe числа некоторых уже изученных углеводородов [461], определенные по бомбе М. Б. Нейман, приводятся в табл. 98 и 98а.

Из приведенных данных видно, что разветвленные парафиновые углеводороды, а также разветвленные моноалкил-бензолы обладают значительно более низкими температурами застывания по сравнению с соответственными нормальными углеводородами.

Далее мы видим, что, как правило, углеводороды с низкими температурами застывания обладают и относительно невысокими антидетонационными свойствами. Однако в ряду низкозастывающих углеводородов мы имеем широкое разнообразие структур и в соответствии с этим и широкие колебания антидетонационных свойств.

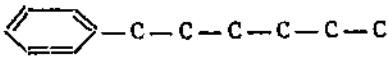
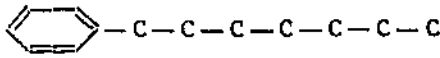
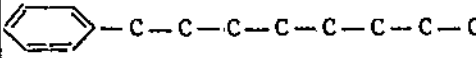
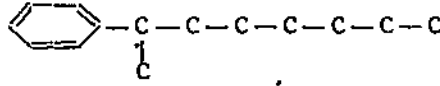
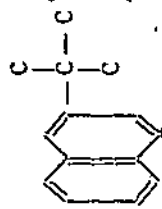
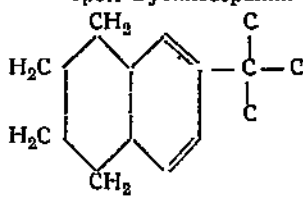
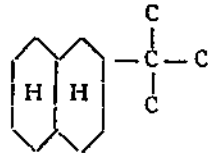
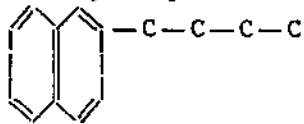
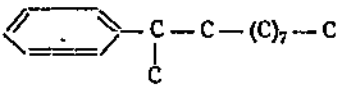
В ряду парафиновых углеводородов состава C_{12} — C_{16} предпочтение следует отдать мало разветвленным углеводородам — с одной боковой цепью, так как введение второй боковой цепи резко снижает антидетонационные свойства. Среди парафиновых углеводородов состава выше чем C_{16} достаточно низкие температуры застывания имеют лишь углеводороды с двумя боковыми цепями (по крайней мере в случае коротких боковых цепей): у этих углеводородов антидетонационные свойства достаточно удовлетворительны, благодаря более высокому молекулярному весу (за исключением углеводородов симметричной структуры, например, 5, 6-дибутилдекана или тетрабутилдекана). Введение в молекулу двойной связи снижает антидетонационные свойства значительно меньше, чем введение боковой цепи.

Предельно низкие цетенowe числа среди алифатических углеводородов равного молекулярного веса имеют разветвленные диолефиновые углеводороды, обладающие, как известно, предельно высокими октановыми числами смешения.

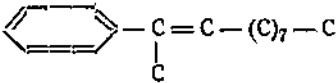
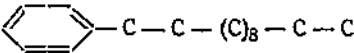
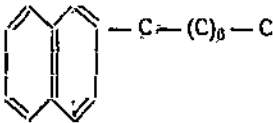
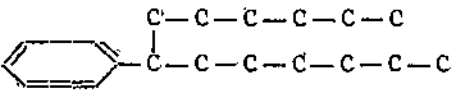
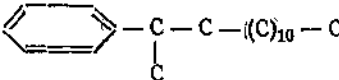
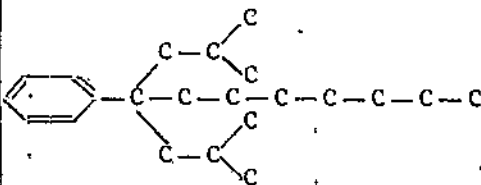
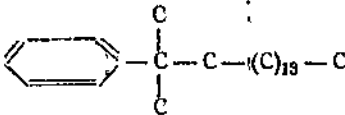
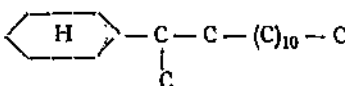
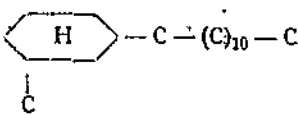
Таблица 98

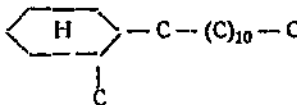
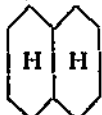
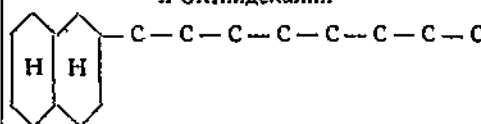
№ п/п.	Углеводороды парафинового и олефинового рядов	Эмпирич. формула	Температура застывания, °С	Цетенowe число
1	н-Додекан $C - C - C - (C)_6 - C - C - C$	$C_{12}H_{26}$	—12	82
2	3-Этилдекан $C - C - C - C - (C)_5 - C$ $ $ $C - C$	$C_{12}H_{26}$	< —70	53

Таблица 98а

№ п/п.	Ароматические и нафтеновые углеводороды	Колич. С-атомов	Температура застывания, °С	Цетановое число
1	n-Гексилбензол 	C ₁₂	—	30 *
2	n-Гептилбензол 	C ₁₃	—	40 *
3	n-Октилбензол 	C ₁₄	— 7	57 *
4	Фенилметилгексилметан 	C ₁₃	<70	37
5	трет. Бутилнафталин 	C ₁₄	— 6	4
6	трет. Бутилтетралин 	C ₁₄	—49,5	19 *
7	трет. Бутилдекалин 	C ₁₄	—57	27
8	n-Бутилнафталин 	C ₁₄	—53	7
9	Фенилнониlmетилметан 	C ₁₇	—35	58

* Определения на двигателе Вокеша [Gann, Wood, Garner, J. of Inst. Petrol., 25, 695 (1939)].

№ п/п.	Ароматические и нафтоновые углеводороды	Колич. С-атомов	Темпера- тура застывания, °С	Цетеновое число
10	Фенилметилоктилэтилен 	C ₁₇	—	26
11	n-Додецилбензол 	C ₁₈	— 7	66
12	n-Октилнафталин 	C ₁₈	—45.5	20
13	Фенилдигексилметан 	C ₁₉	< -70	46
14	Фенилметилдодецилметан 	C ₂₀	— 7	56
15	Фенилдиизобутилгептилметан 	C ₂₂	—	21
16	Фенилдиметилпентадецилметан 	C ₂₄	—40	45
17	Циклогексилметилдодецилметан 	C ₂₀	—19	65
18	m-Метилдодецилциклогексан 	C ₃₀	—14	80

№ п/п.	Ароматические и нафтеновые углеводороды	Колич. С-атомов	Температура застывания, °С	Цетеновое число
19	о-Метилдодecilциклогексан 	C ₁₉	—19	—
20	Декалин 	C ₁₀	—30	55
21	п-Октилдекалин 	C ₁₈	—	35

Моноалкилбензолы состава C₁₂ — C₂₄ в случае разветвленной боковой цепи обладают достаточно низкими температурами застывания, но удовлетворительные антидетонационные свойства из углеводородов этого ряда показывают лишь углеводороды состава C₁₆ и выше.

В ряду моноалкилбензолов состава C₁₂ — C₁₈ удовлетворительные антидетонационные свойства имеют нормальные моноалкилбензолы, характеризующиеся, однако, относительно высокими температурами застывания. Моноалкилнафталины обладают значительно более низкими антидетонационными свойствами по сравнению с моноалкилбензолами того же состава (у п-октилбензола цетеновое число 57, у п-бутилнафталина 7, у п-додecilбензола 66, у п-октилнафталина 20).

Гидрирование бензольного кольца повышает цетеновое число на 9—10 пунктов; больший эффект (15—20 пунктов и выше) дает гидрирование нафталинового ядра. В итоге мы, вероятно, не сможем рассчитывать на получение методом алкилирования бензола и его гомологов (или нафталина) углеводородов дизельных топлив одновременно и низкозастывающих и обладающих высокими антидетонационными свойствами. Даже последующее их гидрирование возможно не всегда достаточно будет исправлять антидетонационные свойства этих углеводородов, что, конечно, обусловит неизбежность сжигания этих углеводородов лишь в смеси с добавками (например, перекисями), повышающими антидетонационные свойства топлив.

Однако изучение возможностей технического синтеза дизельных топлив методом алкилирования ароматических углеводородов безусловно представляет интерес как путь получения, с одной стороны, топлив низкозастывающих, но невысоких антидетонационных свойств (низкомолекулярные углеводороды), а с другой стороны — топлив удовлетворительных по антидетонационным свойствам, но обладающих относительно высокими температурами застывания (высокомолекулярные углеводороды).

Повидимому, более обещающими синтетическими дизельными топливами являются: I) когазин II, получаемый в условиях так называемого

Mitteldruck-Synthes'a и состоящий из мало разветвленных углеводов парафинового ряда; 2) топливо олефинового характера, получаемое полимеризацией нормальных газообразных и жидких олефиновых углеводов над агентами с невысокими изомеризующими свойствами.

Синтез и оценка этого рода топлив, очевидно, будет делом ближайшего будущего. Основной же интерес данных, представленных в табл. 98 и 98а, заключается в том, что они доказали принципиальную возможность существования и синтеза углеводов (необходимого молекулярного веса и вязкости), обладающих свойствами, отвечающими важнейшим требованиям на авиа-дизельное топливо (т. заст. порядка $-40-50^{\circ}\text{C}$ при цетеновом числе не ниже 45—50).

ГЛАВА VI

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА

1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ НЕФТИ, ОТВЕЧАЮЩИХ СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ, И СТРУКТУРА СОСТАВЛЯЮЩИХ ИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Свойства природных смазочных масел, получаемых разгонкой с водяным паром (или в вакууме) высокомолекулярных фракций нефтей, представлены в табл. 99.

Таблица 99

Природные смазочные масла	Уд. вес	Температура вспышки (°C)		Вязкость (°E)			Темпера- тура за- мерзания (°C)
		по Бренкену	по Мар- тенс-Пен- скому	при 20° C	при 50° C	при 100° C	
Веретенные масла							
Американское па- рафиновое . . .	0.895	186	179	—	2.0	—	при 0 выд. па- раф.
Бакинское лег- кое	0.890—895	170—180	ок. 160	ок. 7	2.0—2.2	—	—20
Бакинское тяже- лое	0.895—900	180—195	170—180	ок. 12.5	ок. 3	ок. 1.35	—15
Машинные масла							
Американское . .	0.942	201	187	—	7	—	—15
Бакинское	0.905—912	200—220	190—200	ок. 45	6.5—7	ок. 1.7	ниже—10.
Цилиндровые масла							
Американское . .	0.888	245	—	—	—	3.13	—
Бакинское лег- кое	0.912—920	230—250	210—225	ок. 125	ок. 14.5	2.0—2.2	ниже—5
Вискозин-10 . . .	ок. 0.930	330—340	—	—	—	ок. 10	—

Из указанных в табл. 99 характеризующих масла параметров особенно большое значение имеет вязкость и отношение вязкости при 20° к вязкости при 50°, характеризующее пологость (или крутизну) температурной кривой вязкости.

В обыкновенных машинных маслах, предназначенных для смазки таких машин, в которых трата силы на трение сравнительно невысока, вредное влияние крутизны температурной кривой вязкости сравнительно невелико. Но там (на прядильных станках, ватерах и т. п.), где на вредное трение уxo-

дйт до 30 %, если не более, всей движущей силы, при выборе масла с точки зрения экономии силы предпочтение следует отдавать маслу с пологой кривой вязкости. Помимо вязкости, при оценке качества масел принимается во внимание их удельный вес, температура вспышки и точка замерзания. Так как температура, при которой приходится работать веретенным и машинным маслам, значительно ниже температуры их вспышки, то о значении этого фактора для оценки огнеопасности или испаряемости масла не может быть и речи. Значение температуры вспышки, как и удельного веса, здесь только косвенное. Оба эти качества служат, во-первых, для распознавания происхождения масла из той или другой нефти и, во-вторых, для оценки степени однородности масел. Дело в том, что в то время как удельный вес смеси двух или нескольких масел представляет собою среднее арифметическое из удельных весов составных частей, вязкость и вспышка смеси лежат всегда ниже среднего арифметического. Поэтому, если имеется несколько масел (конечно, из одной и той же нефти) с приблизительно одинаковой вязкостью, то чем масло однороднее по составу (т. е. чем в более узких пределах оно отобрано), тем удельный вес его ниже, а вспышка выше. С другой стороны, чем масло однородней, тем температурная кривая его вязкости более полого. Поэтому в тех случаях, когда кривая вязкости имеет практическое значение для смазки, нужно, при прочих равных условиях, отдавать предпочтение маслу с меньшим удельным весом и с более высокой вспышкой.

В противоположность машинным и веретенным маслам при выборе цилиндрических масел (используемых в машинах, работающих с перегретым паром) температуры вспышки важны и как показатель испаряемости при высоких температурах. Не говоря уже о том, что легкая испаряемость масла влечет за собой усиленную его трату, последствием сильного испарения является отложение на смазываемых поверхностях густых смолистых или углистых остатков, т. н. нагаров, крайне вредных для работы машины. Главной причиной образования нагаров является окислительная полимеризация.

Зависимость легкости нагарообразования от химического строения углеводородов масел изучена еще недостаточно. Однако с уверенностью можно сказать, что при прочих равных условиях нагарообразование тем выше, чем выше в масле содержание ненасыщенных, смолистых и асфальтообразных веществ. Отсюда чрезвычайную важность приобретает удаление из масел этих последних, осуществляемое очисткой серной кислотой или лучше — обработкой разнообразными растворителями.

Следует отметить также, что нагары, получаемые из разных масел, различны по характеру и могут быть по-разному опасны. По данным Брауна [462], масла из парафинистых нефтей образуют сравнительно мало нагаров, но нагары эти очень тверды, крепко пристаю к металлу, а потому способствуют изнашиванию стенок цилиндра и поршня; наоборот, масла из нафтеновых нефтей, хотя и дают гораздо больше нагара, зато этот нагар мягок, маслянист, легко стирается с металла и потому гораздо менее опасен.

Очевидно, что для разных целей целесообразно пользоваться маслами, состоящими из углеводородов различного характера и структуры; кроме того, на ряду с упоминавшимися выше параметрами свойств масел, чрезвычайно большое значение имеет также окисляемость масел. Сложность состава природных нефтяных смазочных масел была причиной того, что строение составляющих их углеводородов еще очень мало изучено. Так, например, даже в отношении наиболее изученной пенсильванской нефти до недавнего времени было два разных мнения о строении основной массы углеводородов заключающихся в ней масел. По мнению Mabery [89], эти масла состоят, главным образом, из нафтеновых моноциклических углеводородов с длинной боковой цепью; по мнению же Kučerouloš [463], те же фракции масел составлены из парафинов изо-строения. И только недавно

Davis и McAlister [464] удалось доказать правильность представлений Mabery.

Переходим теперь к изложению весьма еще неполных современных представлений о химическом составе масел, получаемых из различных нефтей.

Исследование углеводородов, входящих в состав фракций масел, в настоящее время распространяется, главным образом, на определение группового химического состава, в виду чрезвычайных трудностей выделения индивидуумов с повышением температур кипения фракций, вследствие усложнения последних увеличивающимися количествами изомерных соединений.

Однако без знания (хотя бы грубо ориентировочного) строения углеводородов нельзя подойти к объяснению явлений, связанных с окислением масел и играющих чрезвычайно большую роль в практике использования всех масел, особенно специальных их сортов (например, трансформаторных). Кроме того, представления о строении углеводородов тех или иных масел позволили бы нам выявить необходимые направления в очистке масел и в искусственной переработке углеводородов для получения высококачественных синтетических смазочных продуктов.

Чем выше температуры кипения фракций из одной и той же нефти, тем они богаче углеродом и беднее водородом. При исследовании, например Л. Г. Гурвичем [465], различных фракций легкой балаханской нефти были получены следующие цифры, характеризующие содержание углерода и водорода:

	% C	% H
Бензин	84.9	15.1
Машинное масло	86.2	13.8
Цилиндровое масло	87.3	12.7

Что касается строения углеводородов, входящих в состав масляных фракций, то, за исключением твердых парафинов, остальные углеводороды, согласно исследованиям Mabery, Dunstan, Саханова и Виробяна [70], Бестужева и др., представляют собой циклические соединения нафтенового и ароматического рядов. Строением углеводородов этих последних классов, как показали обширные исследования Н. И. Черножукова [466], определяется прежде всего характер окисляемости масел.

Согласно исследованиям Mabery и Coats [467], нафтеновые углеводороды масляных фракций и узкокипящих фракций некоторых нефтей, лишенных ароматики, имеют общий состав, приведенный в табл. 100.

Таблица 100

Температура кипения фракций при нормальном давлении в °C	Формула	Ряд
Нафтенy из пенсильванской нефти		
348—350	$C_{21}H_{42}$	C_nH_{2n}
448—450	$C_{28}H_{54}$	C_nH_{2n-2}
Нафтенy из нефти Огайо		
303—305	$C_{17}H_{34}$	C_nH_{2n}
349—354	$C_{21}H_{40}$	C_nH_{2n-2}
428—432	$C_{28}H_{46}$	C_nH_{2n-4}
Нафтенy из калифорнийской нефти		
309—322	$C_{18}H_{32}$	C_nH_{2n-4}
438—444	$C_{27}H_{46}$	C_nH_{2n-6}

Приведенные данные указывают на увеличение цикличности нафтенов с повышением температуры их кипения.

Более подробные исследования различных фракций нафтен, выделенных из нефтей Союза, произведенные в ГрозНИИ, показали, что масляные фракции нефтей содержат в своем составе полинафены, которые грубо (не настаивая на шестичленном характере циклов) можно охарактеризовать, как производные декагидронафталина, пергидроантрацена и т. д. Цикличность нафтен и по этим исследованиям увеличивается с повышением температуры кипения фракций. Некоторые нефти, например калужская, в масляных фракциях содержат нафены с тремя и четырьмя циклами. Характеристика нафтен масляных фракций некоторых нефтей, по данным этих работ, дается в табл. 101.

Таблица 101

Температурные пределы кипения фракций нафтен в °С	Наименование нефтей, из которых получаются нафены	Состав по данным элементарного анализа и молекулярному весу	Ряд	Простейшие возможные углеводороды, производными которых являются нафены
300—350	Калужская	$C_{10.4}H_{21}$	$C_nH_{2n-1.8}$	Циклогексан, декалин
	Грозн. беспар.	$C_{14.2}H_{27.9}$	$C_nH_{2n-0.5}$	Циклогексан, декалин
350—400	Калужская	$C_{20.4}H_{38.3}$	$C_nH_{2n-2.5}$	Декалин и пергидроантрацен
	Грозн. беспар.	$C_{18.3}H_{34.6}$	C_nH_{2n}	Декалин
	Доссорская	$C_{18.8}H_{34.3}$	$C_nH_{2n-1.7}$	Циклогексан, декалин
400—450	Калужская	$C_{22.13}H_{41.6}$	C_nH_{2n-4}	Пергидроантрацен
	Доссорская	$C_{22.8}H_{43.9}$	$C_nH_{2n-1.8}$	Циклогексан, декалин
450—500	Калужская	$C_{25.8}H_{47.2}$	$C_nH_{2n-4.4}$	Пергидроантрацен
	Доссорская	$C_{27.2}H_{52.3}$	$C_nH_{2n-2.1}$	Декалин и пергидроантрацен
500—550	Калужская	$C_{30.9}H_{55.6}$	C_nH_{2n-6}	Тетрациклогексан
	Доссорская	$C_{33.5}H_{65.1}$	$C_nH_{2n-2.1}$	Декалин и пергидроантрацен

Следует отметить, что суждение о составе и строении углеводородов на основе приведенных в табл. 101 данных может быть лишь весьма ориентировочным, так как эти данные относятся к весьма широким фракциям, в составе которых к тому же иногда имелись заметные примеси не вполне удаленной ароматики. По исследованиям Черножукова и Бестужева, нафтеносодержащие углеводороды характеризуются значительной окисляемостью, возрастающей с повышением среднего молекулярного веса фракций.

Интересно отметить, что, по данным Н. И. Черножукова, сравнительный анализ продуктов окисления декалина и различных нафтен, выделенных из нефтей (и лишенных ароматики), дает некоторые предпосылки для выводов, что циклические и полициклические нафены, входящие в состав масляных фракций, в большей своей массе состоят не из шестичленных циклов, так как ни кислотное число, ни число омыления продуктов окисления декалина не соответствуют тем, которые получаются при окислении фракций нефти, отвечающих производным дициклических нафтен.

Впрочем, по мнению Н. И. Черножукова, нафтеносодержащие углеводороды играют в смазочных маслах второстепенную роль (в отношении отрицатель-

ного влияния на основные параметры), так как основные параметры, характеризующие качества масел — стабильность в отношении окисления и пологость течения кривой вязкости — зависят от концентрации и строения ароматических углеводородов, входящих в состав масел.

Согласно исследованиям ГрозНИИ, ароматические углеводороды фракций 300—350° и 350—400° состоят из производных бензола и нафталина или дифенила с преобладанием последних. Ароматика более высоких фракций (400—450° и выше) имеет формулы, доказывающие, что они состоят из производных нафталина или антрацена, или, вообще говоря, двухъядерных и трехъядерных ароматических углеводородов (из трехъядерных углеводородов в нефтях, повидимому, могут присутствовать лишь жидкие гидроароматические производные).

На основании своих исследований окисляемости углеводородов различного строения и окисляемости масел, Н. И. Черножуков приходит к выводу, что ароматические углеводороды, входящие в состав масел (и являющиеся соединениями, решающими основные качества масел), могут быть производными бензола, нафталина, дифенила, дифенилметана и т. п. (с цепями парафинового характера), циклическими производными нафталина и замещенных несполна гидрированных нафталина, антрацена, дифенила и т. д.

Из этих соединений наилучшие качества придают маслам ациклические производные бензола (фенилированные парафины) и нафталина, а также, повидимому, дифенила, сообщающие маслам высокую стабильность, пологую кривую течения вязкости, малую смолистость.

Наихудшие качества имеют масла, содержащие в своем составе производные несполна гидрированной ароматики. Последняя придает им низкую стабильность, крутое течение кривой вязкости, низкую вспышку. Содержание ароматических углеводородов может значительно варьировать в различных нефтях, но обычно концентрация их не бывает ниже 20—25 %. Работники ГрозНИИ, например, на основании своих исследований пришли к выводу, что содержание ароматических углеводородов в высококипящих фракциях (450—500° С) нефтей колеблется от 10 до 40 %, нафтеновых — от 25 до 80 % и изопарафиновых углеводородов — от 15 до 75 %.

По результатам окисления ароматических углеводородов Н. И. Черножуков подразделяет нефти парафинового типа на масляные нефти, фракции которых содержат, помимо нафтенных, ароматику в виде производных бензола и нафталина с длинными боковыми цепями, и на нефти, имеющие в масляных фракциях производные соединений типа дифенилметана в смеси с ароматикой, содержащей короткие цепи. К числу первых нефтей относятся, повидимому, пенсильванская, сураханская парафинистая, доссорская. К числу вторых — парафинистые смолистые нефти, например грозненская парафинистая, несернистые ферганские и др., высокая смолистость которых и относительно низкий индекс вязкости получаемых из них масел соответствуют тому, что наблюдается для ароматики типа дифенилметана и вообще ароматических углеводородов, бензольные кольца которых не связаны углеродами, непосредственно входящими в кольцо.

Типичными нефтями, в масляных фракциях которых преобладают производные несполна гидрированной ароматики (гидроароматические углеводороды), является тяжелая балаханская и калужская нефти. Нефти так называемого смешанного основания содержат в масляных фракциях ароматические углеводороды обоих типов. В зависимости от преобладания той или иной ароматики в смеси, масла из этих нефтей будут приближаться по свойствам к маслам, получаемым из парафиновых или нафтенно-ароматических нефтей. Важнейшей константой смазочных масел, как уже отмечалось выше, является вязкость и зависимость хода кривой вязкости от температуры. Для оценки температурного коэффициента вязкости масел за последнее время нередко пользуются так называемым «индексом

вязкости», представляющим собою отношение температурных коэффициентов некоторых природных масел. Природные масла, обладающие наиболее низким температурным коэффициентом, оцениваются в 100 единиц, все остальные масла получают по этой шкале более низкую оценку. Масла с наиболее низкими температурными коэффициентами (наиболее высокой, близкой к 100, оценкой по шкале) — это масла с парафиновым основанием; на противоположном конце шкалы стоят типичные нефтяные масла, имеющие по данной шкале оценку, близкую к нулю. Для смазочных материалов, получаемых искусственным путем, разумеется, могут получаться значения индексов вязкости и выше 100 и ниже 0.

Исследования по зависимости вязкости масел от структуры составляющих их углеводородов начинаются работой Mabery [468], отметившего, что вязкость обычно увеличивается с падением содержания водорода в маслах; им также отмечено, что парафины данного молекулярного веса являются еще подвижными жидкостями, в то время как углеводороды с той же температурой кипения, но состава C_nH_{2n-4} , по вязкости отвечают уже смазочным маслам. Далее, Wilson и Alibone [469] еще в 1925 г. отделили в смазочных маслах нефтяные углеводороды от ароматических (проэкстрагировав последние смесью SO_2 и ацетона) и показали, что вязкость нефтяных фракций значительно ниже, чем исходных масел. Таким образом, ароматические углеводороды обладают более высокой вязкостью, чем нефтяные. Этот вывод был подтвержден неожиданно высокой вязкостью дикумилпропана, просинтезированного Spilker [470]. Значительная ясность в вопросе о влиянии различных структурных факторов на вязкость была затем внесена работой G. Hugel [471]. Он просинтезировал ряд ароматических, гидроароматических и алифатических углеводородов и сопоставил физические свойства их с их химической структурой.

Он подтвердил, что циклизация является мощным фактором увеличения вязкости, но вместе с тем и показал, что, вопреки существовавшему тогда мнению, гидроароматические углеводороды имеют более высокую вязкость, чем соответствующие углеводороды ароматического ряда. Свой вывод он основал на наблюдении более высокой вязкости у полученного им гидрированного дибензилнафталина, чем у исходного дибензилнафталина. Этот вывод был далее подтвержден как самим G. Hugel, так и Spilker наблюдением более высокой вязкости у гидрированной каменноугольной смолы по сравнению с исходной смолой.

Hugel получил синтетически изопарафиновые углеводороды относительно высокого молекулярного веса (до $C_{48}H_{98}$). Им же было показано, что разветвление в ациклических углеводородах не оказывает влияния на увеличение вязкости.

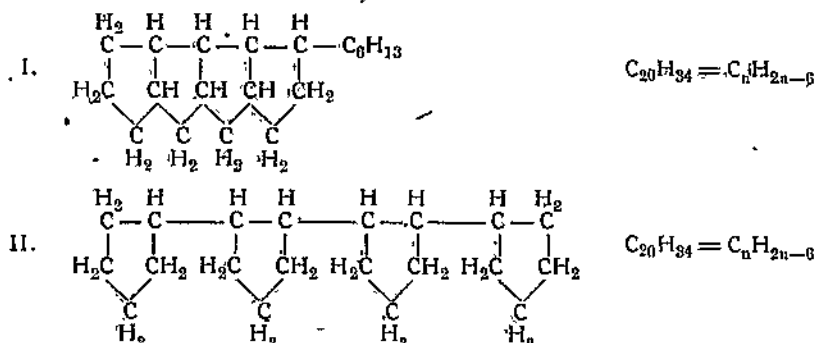
Двойные связи оказывают весьма малое влияние на вязкость в ряду ациклических углеводородов, хотя они могут быть значительным фактором в циклических соединениях.

Из двух масел равной вязкости масло, состоящее из углеводородов низшего молекулярного веса, характеризуется и низшим индексом вязкости.

Характеристики вязкости изоамил- и диизоамилантраценов, недавно приготовленных Leter [472], подтвердили огромное влияние цикличности на вязкость, в то время как изопарафины, полученные Landa и Šech [473], подтвердили наблюдения Hugel по вязкости изопарафинов. Как уже отмечалось выше, еще Mabery отметил, что вязкость масел данного молекулярного веса увеличивается с уменьшением отношения водорода к углероду. Однако отклонение этого отношения от отвечающего формуле C_nH_{2n+2} еще не дает представления об отношении в молекуле циклических структур углеродных атомов к ациклическим.

В приводимых ниже формулах изомерных углеводородов при одном отношении H к C в формуле I почти 30% углеродных атомов относится

ж открытой цепи, в то время как в формуле II все углеродные атомы находятся в циклах:



Davis и McAlister [93] показали, как, основываясь на эмпирической формуле и отношениях между молекулярным весом и молекулярным объемом, можно вычислить процент углеродных атомов, находящихся в циклах в углеводородах нафтенового ряда.

Vlugter и Waterman [474] показано, что отношение между циклическими и ациклическими углеродными атомами в производных нафтенового ряда может быть определено также из коэффициентов лучепреломления и молекулярных весов нафтенос. Но ни один из этих методов не приложим, когда (как это бывает в природных маслах) на ряду с нафтенами присутствуют ароматические или непредельные углеводороды и не дает никакого представления о природе боковых цепей.

Наличие в хорошо очищенных смазочных маслах непредельных углеводородов и их роль в свойствах масел до последнего времени были предметом спора между химиками-нефтяниками.

Marcusson [475], определив физические свойства смазочных масел до и после удаления непредельных формолитовой реакцией, пришел к выводу, что нафтеновые углеводороды являются основным компонентом смазочных масел, обуславливающим важнейшие их свойства. Наоборот, Dunstan и Thole [476] считают, что важнейшие свойства смазочных масел определяются непредельными соединениями; в частности, они считают, что и вязкость определяется в основном непредельными соединениями, указывая, например, что фенилэтилен обладает большей вязкостью, чем фенилэтан.

Они приходят к выводу, что и очищенные смазочные масла должны обладать некоторым количеством непредельных углеводородов, вполне совместимым с удовлетворительной стойкостью к окислительной полимеризации и к смолообразованию.

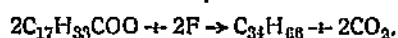
По их мнению, разведение предельными углеводородами снижает активность непредельных соединений по отношению к серной кислоте; кроме того, они рекомендуют сводить обработку смазочных масел серной кислотой к минимуму. Высказанную Dunstan и Thole точку зрения разделяют Brooks и Humphry [333]; кроме того, они указывают на то, что высокомолекулярные непредельные углеводороды с большим трудом поглощаются серной кислотой.

Работники ГрозНИИ полагают [477], что содержание непредельных углеводородов в смазочных маслах обычно колеблется в пределах 3—10 %.

Тем не менее вопрос о наличии и роли непредельных углеводородов в смазочных маслах из природных нефтей в настоящее время все еще продолжает оставаться спорным. Кроме перечисленных свойств смазочных масел, в некоторых случаях смазки приходится, кроме того, считаться с особым свойством смазочных масел, так называемой «маслянистостью», или «липкостью» («oilness»).

«Маслянистость» смазочных масел обычно повышается параллельно с непредельностью составляющих их углеводородов, достигая максимума

для углеводородов состава C_nH_{2n-8} . Маслянистость изучалась М. Dover и W. Hensley [478], как на модельных углеводородах, на октадеcene-1, п-октадекане и дитолилэтана. Далее, М. Dover и С. Helmers [479] был осуществлен синтез высокомолекулярного диенового углеводорода — тетратриаконтадиена, представляющего собою вязкую маслянистую жидкость бледножелтого цвета, застывающую при 20.5—21°. Этот углеводород представляет большой интерес, как возможный носитель свойств «маслянистости» смазочных масел; получается он электролизом спиртового раствора калиевой соли олеиновой кислоты. Главная идущая при этом реакция может быть представлена схемой:



Из приведенного литературного обзора видно, что большинство наших сведений о структуре углеводородов смазочных масел и о влиянии структуры углеводородов на свойства масел получено косвенным путем. Так как изолирование из масел индивидуальных углеводородов представляется

Таблица 102

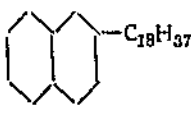
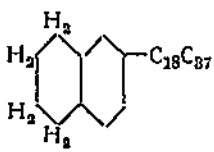
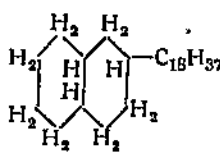
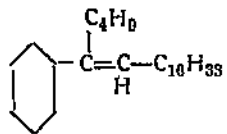
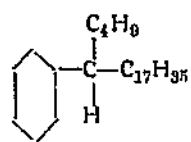
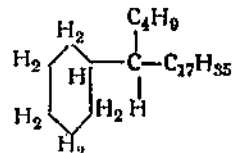
Структурная формула	Эмпири- ческая формула	Вязкость по Сайбольду при 100°	Индекс вязкости
	$C_{29}H_{44}$	113.5	140
	$C_{28}H_{48}$	117.2	150
	$C_{28}H_{54}$	148.0	144
	$C_{28}H_{48}$	79.0	150
	$C_{28}H_{50}$	86.3	138
	$C_{28}H_{50}$	99.0	140

Таблица 103

Структурная формула	Эмпири- ческая формула	Вязкость по Сайбольду при 100°	Индекс вязкости
	$C_{28}H_{50}$	86.3	138
	$C_{28}H_{50}$	99.0	140
	$C_{28}H_{44}$	113.5	140
	$C_{28}H_{64}$	148.0	144
	$C_{34}H_{74}$	266.5	111
	$C_{34}H_{66}$	352.0	110
	$C_{30}H_{46}$	160.0	92
	$C_{30}H_{58}$	241.0	88

Таблица 104

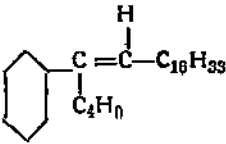
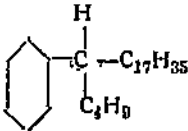
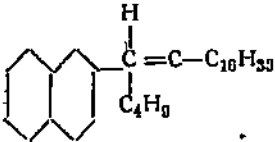
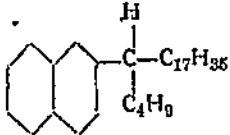
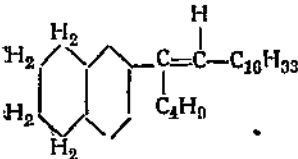
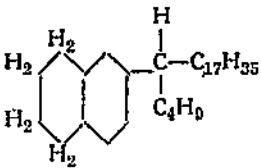
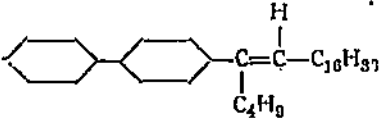
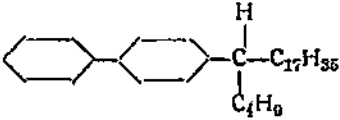
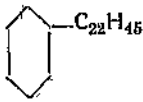
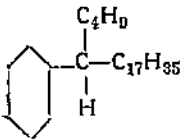
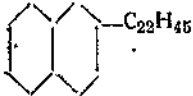
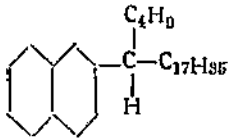
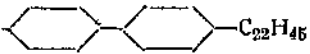
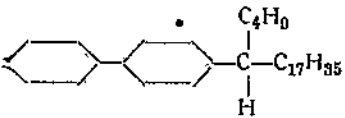
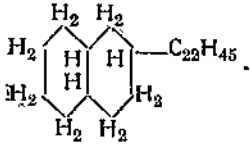
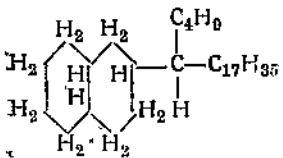
Структурная формула	Эмпири- ческая формула	Вязкость по Сайбольду при 100°	Индекс вязкости
	$C_{28}H_{48}$	79.0	150
	$C_{28}H_{50}$	86.3	138
	$C_{32}H_{50}$	152.4	116
	$C_{32}H_{52}$	169.0	122
	$C_{32}H_{54}$	221.5	12 :
	$C_{32}H_{56}$	244.0	109
	$C_{34}H_{52}$	255.0	112
	$C_{34}H_{54}$	266.5	111

Таблица 105

Структурная формула	Эмпири- ческая формула	Вязкость по Сайбольду при 100°	Индекс вязкости
 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}$	75.5	164
 C_4H_9 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{50}$	86.3	138
 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{52}$	168.0	144
 C_4H_9 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{52}$	169.0	122
 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{54}$	182.0	141
 C_4H_9 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{54}$	266.5	111
 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{62}$	208.0	148
 C_4H_9 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{62}$	252.5	114

невозможным, то для исследования свойств масел остается другой путь — синтез углеводородов различных рядов и структуры и сопоставление их свойств со свойствами узких фракций различных природных масел.

По этому пути, в частности, ведет свое исследование химической структуры углеводородов смазочных масел Standard Oil Development Co. of N. J. в течение уже свыше 10 лет (с 1930 г.). Результаты этого систематического исследования были опубликованы L. Mikeska [480]. Им было просинтезировано конденсацией хлорангидридов кислот с ароматическими углеводородами (с последующим восстановлением образовавшихся кетонов в углеводороды по Klemensen) или с помощью реакций Гриньяра 52 углеводорода различных рядов и структуры. Некоторые данные этого исследования нами приводятся в табл. 102. В ней показано влияние структуры кольца на физические свойства (вязкость).

Мы видим, что производные (с одним и тем же числом углеродных атомов) бензольного и нафталинового колец (как в случае ароматических, так и гидроароматических соединений) обладают весьма различными вязкостями, что наглядно демонстрирует влияние роста циклизации на рост вязкости.

Приведенные в табл. 103, 104, 105 данные показывают, что мнение, разделяемое многими, согласно которому ароматические углеводороды обладают большей вязкостью, чем соответствующие нафтены, по крайней мере, для приведенных здесь соединений, оказывается несостоятельным. Эти же данные показывают, что и насыщение двойной связи и насыщение ароматических связей не оказывает заметного эффекта на индекс вязкости.

Влияние на вязкость длины боковой цепи видно из данных табл. 106.

Таблица 106

Структурная формула	Эмпирическая формула	Вязкость по Сайбольту при 100°	Индекс вязкости
 $\text{C}_{18}\text{H}_{27}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{44}$	113.5	140
 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}$	155.3	109
 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}$	159.0	98
 $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{40}$	203.5	99

Мы видим, что октадецилнафталин обладает меньшей вязкостью (по абсолютной величине), но лучшим индексом вязкости по сравнению с изомерными ему тригексилнафталинами.

Следует отметить, что углеводороды с одной длинной нормальной боковой цепью обладали относительно высокими температурами плавления,

тогда как изомерные им углеводороды с разветвленными цепями, а также с несколькими боковыми цепями, вместо одной, имели низкую температуру плавления (были жидкими при комнатной температуре).

Синтетические смазочные масла

Недостаточность ресурсов природных смазочных масел и стремление в искусственных смазочных маслах получать продукцию, качественно превосходящую природные масла, а также специальные виды масел (выделять которые из природной нефти не представляется возможным), побуждают в течение последних 10—12 лет многочисленных исследователей упорно работать над проблемой получения качественных синтетических масел.

Методы получения синтетических смазочных масел весьма разнообразны. Если кратковременное нагревание газообразных олефиновых углеводородов в присутствии, например, $ZnCl_2$ приводит к образованию бензина, то более длительное нагревание в присутствии того же катализатора влечет за собой образование более высокомолекулярных углеводородов, в том числе и таких (правда, в очень малом количестве), которые по вязкости отвечают смазочным маслам. Однако наилучшие выходы смазочных масел получаются, когда конденсация ведется при возможно более низких температурах (предпочтительно при комнатной) и в присутствии более активных катализаторов, таких, как BF_3 и $AlCl_3$ и др.

Полимеризация этилена, пропилена и изобутилена в присутствии BF_3 была исследована Otto [481], показавшим, что образующиеся при этом смазочные масла по вязкости вполне сравнимы с природными нефтяными. Особенно детально синтетические масла, получаемые под действием $AlCl_3$, были изучены А. Nash, Н. Stanley и А. Bowen [482].

Опыты ставились авторами в 2-литровом вращающемся автоклаве, размешивание благоприятно отражается на скорости реакции) над чистым этиленом, который накачивался из баллонов под давлением 60—70 ат. Конденсация велась при комнатной температуре и при 100°. Более высокая температура ускоряет реакцию, но сокращает срок действия катализатора. Кроме того, повышение температуры способствует образованию более легкокипящих продуктов конденсации.

При комнатной температуре реакция идет весьма медленно, растягиваясь на 20 дней и более. По мере падения давления в автоклаве, ежедневно подкачивалась свежая порция этилена. Всего с одной загрузкой катализатора авторы получали примерно пятикратное по весу количество масла. Регенерация хлористого алюминия здесь не представляет тех затруднений, которые имеют место при крекинге мазута в присутствии $AlCl_3$, поэтому метод бесспорно заслуживает внимания и дальнейшей разработки. В результате реакции получают «свободные» масла А и «связанные» (с катализатором и отделяемые от последнего разложением водой) масла В. Масла А состоят преимущественно из предельных углеводородов типов C_nH_{2n} и C_nH_{2n+2} . Они содержат также и значительное количество более низкокипящих углеводородов бензиновой и керосиновой фракций. Масла В состоят из углеводородов C_nH_{2n} в смеси с более непредельными углеводородами C_nH_{2n-2} и т. д.

Таблица 107

Температура кипения при 10 мм	Фракция А		Фракция В	
	вес в г	вес в %	вес в г	вес в %
до 100°	38.0	17.4	5.7	14.4
100—150°	37.5	17.1	8.3	12.3
150—200°	25.5	11.6	10.1	15.0
200—250°	30.7	14.0	8.3	12.3
выше 250°	87.3	39.9	31.1	46.0
	219	100.0	63.5	100.0

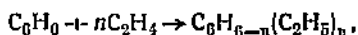
Данные разгонки масел (полученных в количестве 219 г масла А и 68 г масла В) приводятся в табл. 107.

Устойчивые масла для двигателей внутреннего сгорания, с минимальным нагарообразованием, малой испаряемостью, с пологой кривой вязкости и низким застыванием могут быть получены, если мы располагаем в качестве сырья бедной ароматикой метановой или метаново-нафтеновой нефтью (масляные фракции которой состоят преимущественно из моноциклических углеводородов) и подвергнем такую нефть хорошей очистке и депарафинизации.

Исследование синтетических масел из олефиновых углеводородов показало, что они являются еще более качественным сырьем, обладают вполне удовлетворительной кривой вязкости, не нуждаются в депарафинизации и требуют малых расходов на очистку, благодаря весьма низким бромным числам. Кроме того, синтетические масла из газообразных олефинов могут быть получены с весьма низкой температурой замерзания (порядка -40°), что представляет большой практический интерес для некоторых специальных целей (в двигателях аэропланов). Окисляемость синтетических масел, получаемых из этилена, несколько выше окисляемости природных нефтяных масел, что, повидимому, связано с полициклическим строением высших фракций синтетических смазочных масел. Интересно отметить, что и остаточные газы реакции, как показали анализы А. Nash, имеют преобладающий олефиновый характер, чем обеспечивается возможность достаточно полного проведения реакции и выходов, близких к теоретическим.

Содержание метана в них колеблется, в зависимости от условий, от 5.8 до 17.6 %, а водорода — от 1.2 до 1.8 %.

А. Д. Петровым, Л. И. Анцус и Е. А. Пожилыцовой [483] опыты А. Nash были повторены. В отличие от последнего, мы ставили опыты не с чистым этиленом, а с естественным сырьем для такого рода процессов, а именно с олефиновой фракцией газов крекинга, в качестве каковой мы использовали уже упоминавшийся ранее этиленовый концентрат с завода «Химгаз». В опытах, проводившихся при комнатной температуре, небольшие количества бензола, образование которого в условиях реакции, повидимому, идет по схеме Hagne и Wheeler (см. выше; на это, в частности, указывает и анализ газов А. Nash), конденсируясь с этиленом по схеме:



дают твердый продукт с температурой плавления 129° — гексаэтилбензол. Он является единственным твердым продуктом, легко отделимым при перегонке в вакууме, и его образование обуславливает малое содержание ароматических углеводородов в получающихся синтетических маслах. Разгонка масел, полученных нами в количестве 2 кг, показала, что они состоят из относительно небольшого числа индивидуумов, еще не достаточно изученных. Этот факт представляет собою кардинальное и весьма важное отличие синтетических масел от природных нефтяных — весьма сложной смеси очень большого числа индивидуумов. Интересно отметить, что при конденсации, осуществляемой при 100° и выше, гексаэтилбензол уже не образуется; в соответствии с этим получаемые при этом масла содержат большее количество жидких углеводородов ароматического ряда, обладают менее удовлетворительной температурной кривой вязкости и т. д.

Полученное при комнатной температуре синтетическое масло отличалось более высоким содержанием парафиновых углеводородов (и соответственно меньшим ароматических), чем в грозненской парафинистой нефти.

Содержание ароматических углеводородов (удаляемых серной кислотой) колебалось от 12 до 20 %. В грозненской парафинистой нефти содержание ароматических углеводородов в тех же фракциях колеблется от 22 до 34 %.

Полученное при 100° синтетическое масло по удельному весу, рефракции и по показаниям анилиновой точки также оказалось близким к природным нефтяным маслам, причем по сравнительно малым удельным весам фракций синтетическое масло приближалось к маслам грозненской парафинистой нефти, а по анилиновым точкам, свидетельствовавшим об относительно

значительном количестве ароматических углеводородов, — к маслам ка-
лужской нефти. Однако все же это синтетическое масло содержало меньшее
количество ароматических углеводородов (от 32 до 45%). Следовательно,
по своему химическому характеру получаемое при 100° синтетическое
масло должно быть причислено к парафиново-ароматическим маслам с под-
чиненным содержанием нафтеновых углеводородов. Представление о свой-
ствах полученного при 100° масла дает табл. 108.

Таблица 108

Температура кипения фракций (при 8 мм)	Уд. вес. d_{40}^{20}	Вязкость по Оствальду				Водяное число
		при 20°	время истечения	при 50°	время истечения	
145—160	0,8320	23,53	2 м. 3 с.	6,27	32 сек.	5,2 сек.
160—180	0,8407	82,35	7 мин.	19,53	1 м. 39,6 с.	
190—205	0,8705	443,52	37 м. 22 с.	45,49	3 м. 52 с.	
205—225	0,8944	1456,86	2 ч. 3 м. 50 с.	109,01	9 м. 6 с.	
260—280	0,9020	—	—	639,0	54 м. 23 с.	

Свойства масла, полученного при комнатной температуре, представлены
в табл. 109.

Таблица 109

Температура кипения фракций (при 8 мм)	Уд. в.с d_{20}^{20}	Вязкость по Оствальду				Ацилиновая точка	
		при 20°	время истечения	при 50°	время истечения	до обра- ботки H_2SO_4	после обра- ботки H_2SO_4
170—185	0,8555	39,8	3 мин. 27 сек.	—	—	84,0	94,5
185—200	0,8570	60,77	5 » 12 »	—	—	86,5	
200—215	0,8579	89,42	7 » 45 »	—	—	89,0	109,0
215—230	0,8631	183,65	15 » 55 »	—	—	93,5	
230—245	0,8647	293,08	25 » 24 »	—	—	95,5	112,0
245—260	0,8669	913,14	1 ч. 15 » 20 »	73,9	6 мин 24 сек.	101,5	121,0
260—275	0,8694	1693,0	2 ч. 25 » 43 »	118,4	10 » 16 »	113,0	124,0
275—290	0,8711	1810,0	2 ч. 36 » 53 »	136,0	11 » 47 »	114,0	

Сравнивая масло, полученное при комнатной температуре, с маслом,
полученным при 100°, следует отметить большую вязкость последнего, что,
возможно, находится в связи с более высоким содержанием в нем ароматических углеводородов. С большей определенностью высказаться по дан-
ному вопросу трудно, так как масло, полученное при 100°, разгонялось
однократно, масло же, полученное при комнатной температуре, разгоня-
лось 4 раза, причем соответствующие фракции его частично теряли началь-
ную, более высокую вязкость. Интересно, что масла, полученные при 100°,
характеризуются более крутой температурной кривой вязкости, тогда как
масла, полученные при комнатной температуре, отличаются заметно более
пологой кривой вязкости (ср. данные для вязкости при 20 и 50° в обоих слу-
чаях). Большая простота состава синтетических масел дает надежду на
возможность использования их как масел индивидуумов, что является
весьма ценным обстоятельством и обещает радикально разрешить трудную
в отношении природных продуктов проблему стандартизации свойств
смазочных масел (это обстоятельство заставляет особенно подчеркнуть
важность форсирования исследовательских работ в этой области). Возмож-
ность синтеза смазочных масел, более ценных, чем природные, пред-
ставляется, разумеется, весьма интересной и заманчивой.

В работе F. Sullivan, Ir. Vorhees, A. Neeley и B. Schankland [484], выполненной в лаборатории Standard Oil Co., эта возможность получения синтезом более ценных продуктов, чем природные, показана вполне наглядно.

В самом деле, природные смазочные масла представляют собою смеси углеводородов различного строения и молекулярного веса; в этих углеводородах отношение водорода к углероду различно, различна степень ветвления боковых цепей, различно также и число углеродных атомов в кольцах. Невероятно, конечно, чтобы случайные смеси были бы более желательны, чем отдельные компоненты их.

Указанными авторами было предпринято систематическое исследование полимеризации ряда индивидуальных олефинов до C_{26} , включая сюда олефины изо-строения, нафтилены, а также неопредельные жидкие углеводороды ряда фракций продуктов, крекинга разнообразных исходных продуктов. Было установлено, что температурный коэффициент вязкости полимеров уменьшается с увеличением молекулярного веса в ряду исходных олефинов нормального строения и увеличивается с увеличением степени ветвления олефинов изо-строения. Крайние пределы индексов вязкости колеблются при этом от +140 до —300 и выше.

Индексы вязкости и температуры застывания продуктов полимеризации ряда индивидуальных олефинов приводятся в табл. 110.

Таблица 110

Олефины	Индекс вязкости	Температура застывания в °C	Олефины	Индекс вязкости	Температура застывания в °C
Этилен	—150	—	2-Метилбутен-1 . .	11	—15
Пропилен	20	—23	Триметилэтилен .	74	— 4
Бутен-1	50	—23	Гексен-1	91	—32
Бутен-2	21	—20	Октен-1	104	—29
Изобутилен	67	—23	Цетен	138	7
Пентен-1	82	—26	Циклогексен . . .	— 27	— 4
Пентен-2	27	—18	Скипидар	—324	— 4
3-Метилбутен-1 . .	0	—15			

Как видно из табл. 110, полученное из цетена масло обладает наилучшим из всех синтетических масел индексом, однако имеет нежелательно высокую температуру застывания. Далее, изобутилен представляет исключение из высказанной выше закономерности. Масла, получаемые полимеризацией циклических олефинов — циклогексена и скипидара, обладают наивысшими коэффициентами (т. е. неблагоприятными индексами), большими, чем у любого природного нефтяного масла. Опыты с крекинг-дестиллатами показали, что чем более парафиновый характер имеет исходный материал крекинга, тем благоприятнее температурный коэффициент вязкости соответственного масла (см. табл. 111). Таким образом, высококипящие дестиллаты продуктов крекинга парафинового сырья дают синтетические масла с лучшим температурным коэффициентом вязкости, чем у наиболее ценных природных масел (аналогичные результаты, очевидно, дала бы и полимеризация высокомолекулярных фракций синтина).

Наилучшая температура полимеризации, по данным авторов, лежит около 54.5—57°.2. Взбалтывание — 30 часов. Содержание хлористого алюминия около 3% от веса дестиллата. В виду благоприятных результатов лабораторных опытов была выстроена ползаводская установка, производительностью в 2 барр. в сутки.

Синтетические масла из крекинг-дестиллатов, как оказалось, обладают не только благоприятным температурным коэффициентом вязкости, но

Вид крекинг сырья	Температура кипения дистиллата, подвергнувшегося полимеризации, в °С	Индекс вязкости	Температура застывания в °С
Сланцевый деготь	160—215	— 64	—26
Свободный от парафина газойль . .	149—260	41	—28
Озокерит	249—260	97	—37
70% парафин	149—260	103	—37
Парафин (т. пл. 122—140°)	220 (начало, кипения)	109	—23

и высокой вспышкой, превосходным и стойким цветом и относительно малой окисляемостью (1,8 мг осадка на 10 г масла). Весьма благоприятны также результаты детального испытания масел на моторах внутреннего сгорания.

Особенно целесообразно оказалось применять синтетические смазочные масла в тех случаях, когда механизм подвергается резким температурным колебаниям и сильным окислительным воздействиям (например, в аэропланах).

В виду малого температурного коэффициента вязкости и малой испаряемости, расходование синтетических масел ниже, чем природных.

Стоимость производства, естественно, выше, чем природных масел. Таким образом, если синтетические смазочные масла, полученные из этилена, несколько и уступают (по вязкости и окисляемости) лучшим природным нефтяным маслам, то синтетические масла, получаемые аналогичным образом (под действием $AlCl_3$), но из высокомолекулярных жидких олефинов (предпочтительно получаемых при крекинге парафинового сырья), уже превосходят смазочные масла из нефти.

У нас, в СССР, эти синтетические масла получались Л. Г. Жердевой в Грозном из крекинг-дистиллатов парафинистых нефтей с установки Винклер-Коха и из отходов производства парафина как на ползаводской установке, так и в опытно-заводском масштабе. Полученные масла характеризовались следующими константами: температура застывания —40°, вязкость выше 3 при 100°, удельный вес 0.865, коксовое число порядка 0.8 и индекс вязкости выше 100.

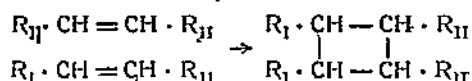
Таким образом, по основным показателям эти масла оказались выше природных масел из лучших парафинистых нефтей (например, искинской), кроме того, перед последними они имели особое преимущество в виде низкой температуры застывания (температура застывания искинской нефти —15°, а доссорской, стоящей в этом отношении на первом месте среди природных нефтей, —32°). Испытание на моторе М-34 также показало отличные качества синтетических масел, а потому нельзя не пожелать скорейшего развития производства их на заводах СССР, тем более, что эти масла обладают еще одним ценным преимуществом (по сравнению с природными), а именно более высокой текучестью (меньшей вязкостью) при низких температурах.

В практике получения синтетических смазочных масел из низкомолекулярных углеводородов в настоящее время можно опереться не только на метод полимеризации с хлористым алюминием, но и на полимеризацию их под действием электрических разрядов. Последнюю широко пользуют в Голландии, Бельгии и Германии для получения так называемых «вольтовых масел» — смазочных масел, характеризующихся пологой температурной кривою вязкости и получаемых из различных видов нефтяного и каменноугольного сырья, а также из смесей минеральных масел с жирными кислотами растительных масел [485].

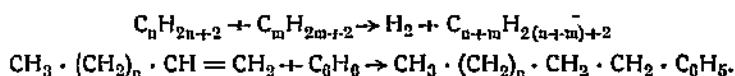
Инициатива создания промышленности вольтоловых масел принадлежит бельгийцу De Hemptine, осуществившему в заводских условиях полимеризацию масел малой вязкости в масла высокой вязкости под действием электрических разрядов [486]. Последовательный ход его опытных работ, начиная с малой лабораторной аппаратуры и кончая большим заводским котлом, правда, в весьма общей форме, явно имеющей в виду скрытую сущность и оптимальные условия протекания защищаемого патентами процесса, излагается в докладе Cavel и Rogiers [487] Международному конгрессу по прикладной химии.

Согласно несколько схематичному представлению Cavel и Rogiers, при кратковременном воздействии разрядов в атмосфере дополнительно вводимого водорода преобладают процессы гидрирования, получившие практическое осуществление в дезодорации рыбьих жиров (по данным Ivamoto) [488]; рыбий жир, оставленный в течение 3 часов под действием разрядов тока напряжением в 10 000—20 000 V, оказался полностью освобожденным от запаха, причем иодное число его понизилось с 165.7 до 144.7, а содержание витамина А осталось неизменным.

При длительном же воздействии разрядов, а также в атмосфере инертных газов, наоборот, начинают превалировать процессы полимеризации, осуществляемые обычно при напряжении 4300—4600 V. Так как при этой полимеризации или, как говорят в Германии, «вольтализации» (а в англо-романских странах — «электронизации»), изменяется не только вязкость, но и сильно падают иодные числа, то для непредельных соединений L. Hock [489] дает следующую схему идущей при этом реакции:



Полимеризация происходит и в том случае, когда исходное сырье имеет насыщенный характер или состоит из смеси олефиновых и ароматических углеводородов. Повышение вязкости в этом случае происходит за счет следующих процессов:



Н. Becker [490] определил, что в случае сырья преимущественно парафинового характера на каждый киловаттчас расходуемой энергии выделяется 10 л очень чистого водорода. Автор этих строк показал полимеризацию низкомолекулярных парафинов в высокомолекулярные, выделив новообразовавшийся твердый парафин при полимеризации в разрядах на масла керосиновой фракции первичной буроугольной смолы. По сообщению Eichwald [491], полимеризация под действием разрядов в приложении к первичной смоле показала следующие результаты: исходный образец содержал 58 % непредельных и 42 % предельных (насыщенных) углеводородов; после же экспозиции — 39 % непредельных и 61 % предельных углеводородов. При этом вязкость с 2.3° E поднялась до 37.3°.

А. Д. Петров и Т. Н. Богословская [492] поставили ряд опытов неполной полимеризации в стандартных условиях (при напряжении 7500 V, частоте 1000 Hz и длительности 6 часов) с последующей отгонкой продуктов в температурных границах кипения исходного сырья. В задачу исследования входило: определение выходов и температурных коэффициентов вязкости полимеров (масел), получаемых из углеводородов различных классов, а также сравнительная характеристика в качестве исходного сырья, с одной стороны, фракций нефти, получаемых прямой разгонкой (и лишенных или почти лишенных олефиновых и ароматических углеводородов), а с другой

стороны — крекинг-продуктов (характеризующихся высоким содержанием олефиновых и ароматических углеводородов).

Опыты велись с рядом индивидуальных углеводородов (октилен, гексадецен, кумол, метилнафталин, триметилциклогексан, декалин, додекан), крекинг-керосином и керосином прямой гонки. Ставились опыты в простейшей аппаратуре: в охлаждаемой водой стеклянной трубке, вмещающей 35 мл жидкого исходного продукта, который во время опыта находился под вакуумом 45 мм и вспенивался током непрерывно подававшегося водорода.

Результаты опытов с индивидуальными углеводородами приведены в табл. 112 (вязкость определялась вискозиметром Оствальда).

Таблица 112

№ опыта	Исходные углеводороды	Выход полимеров в %	Вязкость полимеров с т. кип. > 200° или с т. кип. > т. кип. исходного углеводорода			Примечание
			при 20°	при 50°	при 100°	
3	Октилен (каприлен) (т. кип. 124—126°)	50	17.2	6.3	2.0	На фракцию с т. кипения > 200°
4	Гексадецен (цетен) (т. кип. 146—154° при 15 мм)	60	142.0	34.4	8.4	На продукт с темп. кип. > исходного углеводорода
5	Додекан (т. кип. 211—216°)	23	11.43	5.0	2.02	Считая на продукт с т. кип. > 216°
6	1, 2, 4-Триметилциклогексан (т. кип. 140—155°)	28	1928.0	128	12.7	На фракцию с т. кип. > 200°
7	Промежуточная фракция 155—200° (отогнанная из опыта № 6)	15	42.0	9.9	2.7	То же
8	Декалин (т. кип. 188—193°)	26	13071.0	399	20.7	»
9	Повторный опыт с фракц. 188—193° (отогнанной из опыта № 8)	20	928	71	9.0	»
10	Кумол (т. кип. 145°)	17	—	1143	29.0	»
11	Метилнафталин (т. кип. 240—243°)	15	—	5000.0	55.3	На фр. с т. кип. > 243°
12	Повторный опыт с фракцией 240—243° (отогнанной из опыта № 11)	23	—	444.0	38.2	То же

Опыты с крекинг-керосином показали, что полимеризация в разрядах не только дает возможность получить вязкие, преимущественно насыщенного характера (по результатам обработки серной кислотой и по анилиновой точке) масла, но и облагораживает отгоняемое обратно исходное сырье — керосин, снижая в нем содержание непредельных и ароматических углеводородов. Опыт полимеризации керосина прямой гонки показал, что отогнанная после частичной полимеризации керосиновая фракция, наоборот, увеличила содержание непредельных и ароматических углеводородов с 0 до 10%. Далее, было отмечено, что в случае сырья, характеризующегося значительным содержанием олефиновых и ароматических углеводородов, реакции конденсации олефинов с ароматическими углеводородами преобладают над полимеризацией этих углеводородов порознь, что ведет

к быстрому нарастанию вязкости, при относительно минимальных затратах электроэнергии.

Результаты исследования могут быть сведены к следующим положениям. Процесс вольтализации характеризуется не только реакциями полимеризации и конденсации (распространяющимися, в отличие от полимеризации с $AlCl_3$, и на углеводороды всех классов, взятые порознь), но и реакциями крекинга и конденсации продуктов распада.

Сырьем для получения вольтоловых масел могут быть как масла, так и более низкокипящие керосиновые фракции нефтей и первичных смол.

По выходу полимеров (масел) 1-е место принадлежит олефинам (до 60 %), 2-е место — нафтеновым и парафиновым углеводородам (23—28 %) и 3-е место — углеводородам ароматического ряда (15 %). По абсолютной же величине вязкости получаемых масел имеет место обратное соотношение: на 1-м месте стоят ароматические углеводороды, на 2-м — нафтенны и на 3-м — углеводороды метанового ряда и олефины. По индексу же вязкости (отношению вязкости при 20° к вязкости при 50°) 1-е место принадлежит олефинам и углеводородам парафинового ряда, 2-е — нафтенам и 3-е — углеводородам ароматического ряда. Таким образом, носителями вязкости вольтоловых масел являются высокополимеризованные полициклические углеводороды ароматического и нафтенового рядов, уже небольшие количества которых (вполне аналогично так называемым «полярным компонентам» природных смазочных масел) сообщают вольтализированному маслу (его олефиново-парафиновой «растворяющей среде») высокую вязкость.

Так как углеводороды олефинового и парафинового рядов являются лишь «растворяющей средой» и не в состоянии дать вязких продуктов (по крайней мере, при не слишком длительном воздействии разрядов, т. е. без заметного крекинга), то перед вольтализацией к ним целесообразно прибавлять известное количество нафтеновых или ароматических углеводородов. Варируя количество добавляемых нафтеновых или ароматических углеводородов, можно получать масла желаемой степени вязкости при больших или меньших затратах электроэнергии и с более высокими или более низкими индексами вязкости.

Чем выше молекулярный вес исходного сырья, тем ниже (при прочих равных условиях) затраты энергии на получение вольтализированных масел данной вязкости. Расход энергии также тем ниже, чем выше содержание нафтеновых и ароматических углеводородов в исходном сырье; но чем выше содержание нафтеновых и ароматических углеводородов, тем менее благоприятным будет индекс вязкости получаемого вольтализацией вязкого масла. Помимо неблагоприятного индекса вязкости масел, получаемых из сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, эти последние характеризуются также нежелательно высокой окисляемостью.

Отсюда, чем выше качественные требования к маслам, тем более низким должно быть содержание ароматических углеводородов в исходном сырье, идущем на получение таких качественных масел. Впрочем, при нежелательно высоком содержании ароматических углеводородов в вольтализированном масле содержание последних может быть снижено также обработкой масла соответственными растворителями.

Полимеризация крекинг-керосина в той же аппаратуре, но при различных электрических режимах, была изучена Г. Я. Тарасовым [492]. Из полученных им данных следует, что при одной и той же частоте и длительности опыта вязкость возрастает вместе с мощностью. При относительно небольших изменениях увеличение вязкости пропорционально мощности и может быть выражено уравнением:

$$O_{20} = O_{\kappa} \cdot 1 + aA,$$

где O_{20} — вязкость полученного продукта при 20°, O_{κ} — начальная вязкость, A — мощность в вольтамперах и a — коэффициент, зависящий от вида сырья, частоты и длительности опыта. Впрочем, при больших изме-

нениях вязкости эта зависимость перестает быть справедливой, и вязкость начинает расти пропорционально некоторой степени мощности. Из сравнения результатов, полученных на разных частотах, оказалось, что наиболее оптимальна частота в 500 пер/сек.

Полимеризация под действием разрядов, известная в англо-романских странах под названием «Electrion-process», во время мировой войны была осуществлена в заводском масштабе также и в Германии, где и получила название «вольтализации». Первый завод был выстроен Ölwerke Stern Sonneborn A. G. близ Дрездена.

Описание этой заводской установки приводит Friedrich [485].

Дальнейшее техническое развитие процесс получил в концерне Сименса, построившем уже ряд заводов по вольтализации масел из различных ресурсов минерального и растительного характера. У Otto [493] и Wolf [494] детально описано производство вольтоловых масел на заводах Rhenania-Ossag Mineralölwerke в Гамбурге и Дрездене. Эти заводы начинают производственный процесс с полимеризации растительных или животных масел и переходят затем постепенно к конечному продукту, содержащему минеральные масла в количестве 90 % и имеющему вязкость в 90° Е при 50° С. Этот продукт, являющийся концентратом вольтоловых масел, примешивается затем в количестве до 28 % к маслам прямой гонки; получающиеся при этом смазочные масла являются товарным продуктом и в дальнейшей переработке не нуждаются.

Неоценимым преимуществом масел, исправленных методом вольтализации (особенно же масел, полученных из компаундированного сырья — минеральных масел в смеси с высокомолекулярными жирными кислотами), является пологий температурный коэффициент вязкости. Во время войны «вольтоловые» масла с успехом заменяли в ответственных случаях смазки в аэропланах касторовое масло [133].

Вольтоловые масла были использованы в трансатлантическом полете челпелина ZR-3 в Америку и дирижаблем «Норвегия» при полете Амундсена на Северный полюс [495].

Качественные вольтоловые масла весьма стойки к высоким температурам и окислению; они дают ничтожный осадок и малое отложение углерода в камере сгорания, и, кроме того, обладают высокой маслянистостью [496].

Метод вольтализации может быть, кроме того, с успехом использован для получения специальных масел, например, масел с весьма высокой вязкостью (большей, чем у каких бы то ни было природных нефтяных смазочных масел), требующихся для двигателей, работающих с перегретым до высоких температур паром. Вопросы получения такого рода масел из обычных цилиндрических (и исследования их термостойкости) недавно были затронуты в работе А. Д. Петрова, Е. Н. Пицхелаури и Е. И. Эрзютовой [497].

Большой интерес представляют вольтоловые масла (из рыбьего жира, хлопкового масла и т. п.) в качестве «присадок», повышающих индекс вязкости и маслянистость, как это видно из доклада Марголиной на масляной конференции в Москве (октябрь 1936 г.). Добавляя 5 % присадки к маслу с индексом 70—75, получаем масло с индексом 90; добавляя 10 %, — с индексом 100, и добавляя 15 %, — с индексом 120 и даже 125. Что же касается маслянистости, то она от добавления 5 % присадки возрастает примерно вдвое. В Центральном институте авиационных топлив и масел в настоящее время построена укрупненная установка по получению вольтоловых масел и намечается испытание этих последних на моторах. Помимо возможности получать из соответствующих видов сырья высококачественные масла, метод вольтализации представляет большой интерес как метод, дающий возможность расширить ресурсы масляного сырья в нефтеперерабатывающей промышленности и промышленности искусственного жидкого топлива в количественном отношении. Уже и в настоящее время нам мало

природных смазочных материалов, так как СССР сравнительно небогат масляными сортами нефти [498].

Уже и в настоящее время в таких удаленных от нефти районах, как Сибирь, искусственное получение жидкого моторного топлива и смазочных масел на базе ископаемых твердых каустобиолитов является важнейшей практической задачей и для промышленности и для сельского хозяйства.

Между тем, как показали исследования Н. И. Черножукова [499] смазочных масел, выделяемых из первичных смол методами прямой перегонки в вакууме мазутов смол, особых надежд на возможность разрешения проблемы снабжения смазочными маслами обычными в технологии нефти путями здесь возлагать не приходится. Мазуты даже сапропелитовых смол характеризуются высоким содержанием подлежащих удалению: асфальтенов, карбоидов, парафина, ароматических углеводородов, а также весьма невысоким содержанием отвечающих маслам вязких фракций. В случае, например, смолы барзасских сапропелитов выход очищенных масел на мазут не превышает 12%. Отсюда не трудно подсчитать, что и осуществление весьма небольшой программы производства смазочных масел в 25 000 т потребовало бы колоссального масштаба углеперегонки в 2 500 000 т, а, следовательно, разрешения проблемы снабжения смазочными маслами на путях полуккоксования ожидать затруднительно. Для суждения о том, в какой мере положение может быть исправлено гидрогенизацией на смазочные масла вместо смолы — самих сапропелитовых углей, данных нет. Таким образом, остается один выход, а именно вовлечение в сферу сырья для получения смазочных масел — невязких (соляровой и керосиновой) фракций первичных смол, а также газообразных олефиновых углеводородов, т. е. переход к получению масел **с и н т е т и ч е с к и м** путем, который при том же объеме углеперегонки увеличивает в 2—3 раза наши возможности в отношении производства смазочных масел. Правда, направление средних фракций смол на синтез масел соответственно снижает возможности использования этих фракций в качестве топлива для дизелей, но спрос на это последнее пока не велик, да и большую ценность представляет самая возможность маневрирования этим сырьем, смотря по обстоятельствам и спросу, не говоря уже о том, что полимеризация газообразных олефиновых углеводородов дает возможность получать одновременно и смазочные масла и дизельное топливо.

Вольтоловые и синтетические масла из не-нефтяных видов сырья

В иностранной литературе по вольтоловым маслам из первичных смол имеются лишь крайне отрывочные сведения. Помимо цитированной выше работы Eichwald, можно отметить лишь патенты I. G. Farbenindustrie [500]. В последних защищается получение масел из средних фракций продуктов крекинга и гидрогенизации под действием тока напряжением в 12 000 V и при частоте 7000 пер/сек., отличающихся вязкостью в 100 раз большей вязкости исходного сырья.

А. Д. Петровым, Л. И. Анцус и Д. Н. Андреевым [501] были получены и исследованы смазочные вольтоловые масла из относительно низкогокачественного сырья первичных смол бурых углей Челябинского месторождения и некоторых месторождений Средней Азии (Нарына и Кок-Янгака). Одновременно нами была проведена гидрогенизация на масла в присутствии MoS_2 тяжелых дистиллатов и пека этих же видов смол, что позволило сравнивать вольтоловые масла с маслами, получаемыми методом гидрогенизации, из более высокомолекулярных фракций тех же видов сырья (а также с маслами, полученными И. Б. Рапопорт гидрогенизацией более качественного сырья — мазутов сапропелитовых смол).

Полученные нами результаты привели нас к следующим выводам:

1. В качественном отношении вольтоловые масла из низкомолекулярных дистиллатов смол несколько не уступают маслам, полученным методом

гидрогенизации пека и тяжелых дистиллатов тех же видов смол, причем качество масел тем выше, чем выше содержание алифатических углеводов в исходной смоле. [Так, в отношении окисляемости масла из сырья, характеризующегося более высоким содержанием алифатических углеводов (например, керосин смолы Нарына), оказались в 2—2.5 раза выше масел из керосина челябинской смолы.]

2. Для целей полимеризации вольтализацией могут быть использованы керосиновые фракции как прямой гонки, так и гидрогенизатов смол. Кратковременную деструктивную гидрогенизацию или даже парофазный крекинг (в результате которого содержание олефиновых углеводородов в продукте не падало бы, а возрастало), комбинированные с последующей полимеризацией средних фракций на масла, следует решительно предпочесть методу получения масел гидрогенизацией тяжелых дистиллатов и пека первичных смол.

3. В виду относительно высокой окисляемости в сторону смолистых осадков вольтоловых масел, получаемых из такого богатого ароматическими углеводородами сырья, как первичные смолы, весьма интересную задачу представляет выяснение возможности исправления качества вольтоловых масел методом низкотемпературного гидрирования над никелевыми катализаторами. Эта гидрогенизация не сопровождается в отличие от гидрогенизации над MoS_3 деструкцией и, возможно, заменит обычную очистку серной кислотой или растворителями, которая сопряжена с высокими потерями масел. Сравнение масел из буроугольных смол (Нарына и Кок-Янгака) с исследованными И. Б. Рапопорт маслами из сапропелитов показало, что они, как и следовало ожидать, уступают этим последним, отличаясь более высокой окисляемостью. Следовательно, при получении из масел буроугольной смолы товарной продукции более высокими должны быть потери при очистке (И. Б. Рапопорт, очищая масла из сапропелитовых смол, показал, что потери от очистки здесь для отдельных фракций колеблются в пределах 33—40%).

Таким образом, первичные смолы могут быть ресурсом лишь относительно низкокачественных смазочных масел (характеризующихся крутой кривой вязкости) или же масел специального характера. (Впрочем, для исправления качества этих масел, помимо гидрогенизации их, желательно бы было изучить возможности их компаундирования с растительными маслами.)

В качестве сырья для синтетических смазочных масел были использованы даже высшие фракции каменноугольных масел высокотемпературного коксования. Получались и применялись этого рода масла в Германии в период мировой войны. Смазочные масла получались из антраценового масла путем повышения его вязкости добавками либо полимеризацией. Так, например, по способу Klever (германский патент № 301774) антраценовое масло подвергалось полимеризации (загустеванию) нагреванием под давлением до 250 ат при 360° в присутствии катализаторов. В качестве катализаторов различными фирмами применялись: хлористый сульфурил, пятихлористый фосфор, сера и др. Загустевание масла происходило и при добавке к нему таких материалов, как нефтяной пек, мазут, окись магния, мыла смоляных и жирных кислот. Эти масла в качественном отношении, конечно, сильно уступают нефтяным, но все же могут применяться для простых смазок для подшипников, смазки осей на железных дорогах и т. д. К недостаткам этих масел относится быстрое осмоление, происходящее в известных условиях отделение кристаллов, могущих закупорить масленки и так или иначе затруднить смазку. После войны в Германии производство такого рода масел, благодаря привозу по сравнительно дешевым ценам нефтяных масел, сильно сократилось, однако исследовательская работа по синтетическим маслам не совсем заглохла, о чем можно судить по патентной литературе. Так, по патенту I. G. Farbenindustrie [502], продукты конденсации, имеющие характер смазочных масел, образуются при действии олефинов на ароматические углеводороды с конденсированными кольцами

в присутствии AlCl_3 и инертного растворителя. По другому патенту [503] алкилирование ароматических углеводородов может проводиться также под действием спирта в присутствии H_2SO_4 и пиросульфатов щелочных металлов.

Жидкие продукты конденсации нафталина и газообразных олефинов образуются под давлением и в присутствии AlCl_3 [504]. Эта же конденсация может быть осуществлена в присутствии фосфатов Al и Sr , а также некоторых солей Zn и Mn [505]. Карбазол и его гомологи также конденсируются с этиленом в присутствии AlCl_3 и других катализаторов (под атмосферным давлением), образуя продукты маслообразного характера [240].

Автором и аспиранткой Н. А. Герштейн [223] была проведена конденсация газообразных олефиновых углеводородов (блугаза) с нафталином при 150° и длительности 10—12 час. с 6% AlCl_3 по отношению к весу взятого нафталина. Свойства полученных при этом масел видны из табл. 113.

Таблица 113

Температура кипения фракции при 7 мм в $^\circ\text{C}$	Уд. вес.	Иодное число	Вязкость по Оствальду				Водяное число при 20°
			при 20°	время истечения	при 50°	время истечения	
140—160	0.9403	32.05	61.83	1 м. 36 с.	12.95	259 сек.	} 2 сек.
160—180	0.9329	37.7	300.55	2 » 15 »	32.15	1 м. 4.3 »	
180—200	0.9465	41.4	2098.2	1 ч. 9 » 56 »	105.43	3 » 30.8 »	
200—220	0.9709	37.55	8432.45	4 » 41 » 4.9 »	262.3	8 » 44.6 »	

Эти масла почти полностью растворялись в серной кислоте (почему анилиновая точка для них и не определялась) и, следовательно, состояли, главным образом, из алкилированных нафталинов.

Весьма замечательны как высокая (по абсолютной величине) вязкость этих фракций, так и высокий температурный коэффициент вязкости масел, к тому же резко возрастающий с повышением температуры кипения отдельных фракций этих масел.

Очевидно, что для этих масел следует искать специфического применения и пользоваться ими, главным образом, лишь в качестве добавки к другим видам природных и синтетических масел (например, для понижения температуры застывания масел).

Для сравнения в табл. 114 мы приводим свойства масел, полученных Е. А. Пожилыцевой и нами (полимеризацией с AlCl_3 керосина сапропелитовой смолы).

Таблица 114

Температура кипения фракции при 8 мм в $^\circ\text{C}$	Уд. вес. при 20°	Иодное число	Анилиновая точка до обработки	Анилиновая точка после обработки	Вязкость по Оствальду			
					при 20°	время истечения	при 50°	время истечения
150—170	0.9128	61.6	23.4	72.2	11.9	1 м. 2 с.	4.615	24 с.
170—190	0.9363	58.8	11.0	38.4	34.8	3 » 1 »	8.46	44 »
190—210	0.9534	71.7	10.8	42.0	100.02	8 » 42.2 »	6.0	1 м. 23.2 »
210—230	0.9607	55.0	21.0	40.0	380.46	32 » 58.4 »	37.53	3 » 15 »
230—250	0.9663	40.0	26.0	38.0	1743.03	2 ч. 31 » 3.8 »	112.85	9 » 46.8 »

Исследования по алкилированию ароматических углеводородов привели: Davis и Blackwood [506] к открытию ценного для практики использования: природных нефтяных масел синтетического углеводорода — парафлору.

Парафлюу может быть получен конденсацией высококипящего монохлорпарафина с нафталином в присутствии $AlCl_3$. Добавка парафлюу в количестве от 0.25 до 1% к содержащим парафин маслам снижает температуру их застывания с 1 до $-18^{\circ}C$, что позволяет обходиться без депарафинизации таких масел растворителями, снижающей свойственный им индекс вязкости.

Как правило, чем более вязко масло, тем менее эффективно действие парафлюу, а у некоторых масел он совершенно не оказывает влияния на снижение температуры застывания. Рациональность применения парафлюу, повидимому, является индивидуальной проблемой для каждого завода и каждого смазочного масла. Парафлюу в практике использования смазочных масел является первым компонентом масел, синтезируемым в качестве «индивидуального углеводорода».

Но нет сомнения в том, что как в отношении бензинов, так и в отношении масел будущее за маслами — индивидуальными углеводородами или смесями индивидуальных углеводородов определенного состава и строения, получаемыми синтетическим путем.

Из других добавок, улучшающих свойства природных смазочных масел, представляет интерес рекомендуемый американской практикой трикрезилфосфат (трикрезиловый эфир фосфорной кислоты), ранее применявшийся лишь лакокрасочной промышленностью в качестве пластификатора, а также ряд хлорпроизводных.

Более детально на добавках мы остановимся в следующей главе.

ГЛАВА VII

ОЧИСТКА И СТАБИЛИЗАЦИЯ МАСЕЛ. РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ДОБАВОК В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЧЕСТВЕННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ МАСЕЛ ПО ИХ ОКИСЛЯЕМОСТИ И АНТИОКСИДАНТЫ

Очистку масел производят по тем же соображениям, что и бензиновых дистиллатов, используя для этого в основном те же методы.

Химической очисткой из смазочных дистиллатов удаляются корродирующие компоненты, и маслам придается большая устойчивость в отношении образования «смола» и твердых и полутвердых коксообразных продуктов как при хранении, так и при применении. Дистиллаты из нефти с асфальтовым основанием содержат значительные количества смолистых продуктов, которые должны быть полностью удалены при последующей очистке такими реагентами, как концентрированная серная кислота, жидкий сернистый ангидрид, щелочь, адсорбенты. Дистиллаты из нефти парафинowego основания содержат значительные количества твердого парафина, который удаляется процессами охлаждения и фильтрации. Эти дистиллаты не требуют столь жесткой очистки, как дистиллаты из нефтей асфальтового основания.

Однако удаление только парафина (приводящего к нежелательному повышению температуры застывания), а также уже существующих смол является мероприятием необходимым, но еще не достаточным. Изучение изменения масел при их использовании показало, что масла подвергаются «старению» (закключающемуся, главным образом, в развитии различных окислительных процессов) не одинаково, а в зависимости от характера составляющих их углеводов.

Н. И. Черножуков [507] дал примерную классификацию смолистых осадков, получаемых из тяжелых нефтепродуктов, разделяя их на:

1) смолы, образующиеся благодаря полимеризации и окислению смолистых веществ (не существующих в хорошо очищенных маслах);

2) кислые смолы, образующиеся путем окисления, конденсации и полимеризации наиболее активных углеводов, находящихся в очищенных маслах (эти смолы имеют значительную вязкость и коричневую окраску);

3) смолистые осадки, состоящие из медных и железных солей органических кислот (образующихся в результате окисления углеводов и последующей реакции с металлами).

Не кислые составные части смолистых осадков квалифицируют по методу, применяемому для асфальтов, т. е. растворимости в различных растворителях. Компоненты, растворяющиеся в петролейном эфире и извлекающиеся адсорбентами, называются *с м о л а м и* (resines). Компоненты, не растворимые в петролейном эфире, но растворимые в бензоле, называются *ас ф а л ь т е н а м и*. Составные части, не растворимые в бензоле, но растворимые в сероуглероде, называются *к а р б е н а м и*. И, наконец, составные

части, не растворимые во всех этих растворителях, называются карбонидами. Эти составные части содержат углерод, водород и практически — всегда кислород и серу. Отношение водорода к углероду уменьшается в них с уменьшением их способности к растворению. Они обладают способностью под действием света и кислорода переходить в компоненты все с меньшей способностью растворяться.

Анализы смолистых осадков производились: Blakely [508], Г. Л. Стадниковым и Возжикской [509], Н. И. Черножуковым [507] и др.

Химизм и механизм окисления углеводов и образования смол схематически представляется в следующем виде.

При окислительных условиях масла образуют спирты, альдегиды и кетоны — производные составляющих их высокомолекулярных углеводов. Некоторые из них в дальнейшем окисляются в кислоты (асфальтовые кислоты, вероятно, относящиеся, главным образом, к типу оксикислот). Эти кислоты действуют на металлические поверхности и дают соли соответственных металлов. Кроме того, идут, благодаря первичным продуктам окисления — альдегидам и перекисям, реакции полимеризации и конденсации (аналогичные подробно разбиравшимся при рассмотрении окисления бензинов), приводящие к образованию высокомолекулярных смол, уже не растворимых в маслах. Все эти реакции сильно ускоряются нагреванием и протекают с различными скоростями для различных углеводов, причем смолы, образовавшиеся при высоких температурах, могут быть не похожи на смолы, образовавшиеся при более низких температурах.

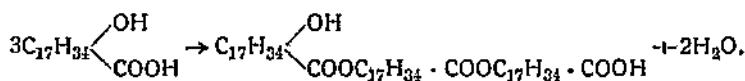
При окислении и нафтеновых и парафиновых углеводов получаются как кислоты, содержащие только карбоксильную группу, так и кислоты, содержащие, наряду с карбоксильной, гидроксильную группу. Кислоты, получающиеся при окислении нафтеновых углеводов, вазелинового масла эмбенской нефти были исследованы А. Д. Петровым и И. З. Ивановым [510].

Кислоты, содержащие только карбоксильную группу (так называемые карбоновые), были превращены в соответственные метиловые эфиры, которые затем были превращены в спирты, а последние через иодиды в углеводороды. Анализ полученных углеводов показал, что они являются нафтенами. Таким образом, при окислении нафтеновых углеводов получаются, главным образом, нафтенновые кислоты. Среди оксикислот (не растворимых в петролейном эфире) было найдено значительное количество (37 %) лактонов. Эфиры оксикислот при перегонке в вакууме отщепляли воду и давали непредельные кислоты, которые легко гидрировались в предельные.

Кислоты, получающиеся при окислении парафина, были исследованы Bergmann [511]. Он вел медленное окисление парафина (в течение 18 дней) при 130—135°; среди полученных кислот ему удалось идентифицировать во фракции 270—310° (при 100 мм) лигноцериновую кислоту, а во фракции 230—270° две кислоты: одну с температурой плавления 38° 4, состава $C_{16}H_{32}O_2$, идентифицированную им как изопальмитиновую, и другую с температурой плавления 53.7° состава $C_{11}H_{22}O_2$, неизвестного строения.

Gränacher [512], проводя сравнительное окисление в присутствии двуокиси азота и при 110—150° нефтяного парафина и ундекана нормального строения, пришел к выводу о значительном содержании в парафине углеводов изо-строения. Этот вывод, однако, оспаривается Н. И. Черножуковым [513], при окислении парафина получившим лишь нормальные кислоты алифатического ряда. Несомненна лишь констатация кислот изо-строения в случае окисления церезина, осуществленного Marcusson [514]. Помимо кислот изо-строения, среди побочных продуктов окисления им были констатированы кетоны и алкоholes. Оксикислоты, получаемые при окислении парафина воздухом, были исследованы П. П. Шорыгиным и Л. П. Крешковым [515]. Оказалось, что так называемые оксикислоты (т. е. кислоты, не растворимые в бензине), полученные окислением парафина (т. пл. 52°) при

160°, состоят из сложной смеси веществ, заключающей собственно оксикислоты, лактоны, лактиды, жирные кислоты и их ангидриды, парафиновые углеводороды (частью окисленные, частью совершенно не затронутые) и летучие продукты. Они не могут перегоняться без разложения даже в высоком вакууме. Для предварительного изучения, оксикислоты были проэстерифицированы CH_3OH и HCl . Так как метиловые эфиры оксикислот более летучи, чем сами оксикислоты, то они могут перегоняться в вакууме, что позволяет разбить их на фракции. В полученных фракциях были найдены смеси оксикислот состава от $\text{C}_{13}\text{H}_{26}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ до $\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH}) \cdot \text{COOCH}_3$. Образование оксикислот при окислении углеводородов нередко влечет за собой также и образование в дальнейшем их высокомолекулярных эфиров — эстолидов, изученных Grön [516]. Так, например, в случае 12-гидрооксистерариновой кислоты эстерификация трех ее молекул дает эстолид:



Окисление парафина, на ряду с окислением нормальных и изо-строения парафиновых углеводородов, изучалось, кроме того, Landa [517], проводившим его при несколько более высокой температуре (290—310°). При окислении 2-метилтрикозана $\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{20} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ были получены формальдегид, уксусный альдегид, пропионовый альдегид, метиловый алкоголь и в количестве 3% ацетон (последний, повидимому, за счет боковой цепи). Так как ацетон получается и при окислении парафина, то некоторое количество углеводородов изо-строения, по мнению Landa, должно находиться и в парафине. Этот вывод подтверждается и результатами окисления парафинового углеводорода нормального строения триакоктана (полученного электролизом пальмитата калия). Среди продуктов окисления его были найдены алифатические кислоты: муравьиная, масляная и валериановая, гексиловый и гептиловый альдегиды, но не было обнаружено ни алкогелей, ни кетонов.

Таким образом, по мнению Landa, если среди побочных продуктов окисления констатируются лишь альдегиды, то это свидетельствует, что исходный продукт состоит лишь из углеводородов нормального строения. Если среди продуктов окисления обнаруживаются алкогели и кетоны, то это свидетельствует о наличии в исходном продукте углеводородов изо-строения.

Этот вывод Landa нуждается в проверке и уточнении на материале окисления в различных условиях других углеводородов, а также смесей индивидуальных углеводородов. Вывод противоречит также цитированным выше данным работы Chavanne и Tock, окислявшим *n*-октан, нонан и декан и показавшим образование при этом не только альдегидов, но и кетонов, т. е. действие окисляющего кислорода не только на конечный углерод цепи, но и на атом углерода, стоящий к нему в α -положении. Из недавних работ по окислению парафина под давлением и при температуре 160—180° отметим работу Варламова [518]. Результаты окисления таковы:

- 1) скорость окисления прямо пропорциональна давлению;
- 2) парафин можно окислить в количестве 20—74 %;
- 3) среди образующихся при окислении кислот 7—8 % растворимо в воде и 53—78 % в воде нерастворимо;
- 4) выход оксикислот составляет 10% от окисленного парафина;
- 5) кислоты характеризуются кислотным числом 172—210, а оксикислоты эфирным числом 66.

Из нейтральных продуктов окисления парафина под атмосферным давлением С. С. Наметкиным и Зворыкиной были выделены и идентифицированы: гексиловый, гептиловый, октиловый, нониловый, дециловый, ундециловый и додециловый спирты. Из смеси альдегидов им же удалось выделить ряд

фракций, которые по точке кипения соответствовали альдегидам от $C_6H_{12}O$ до $C_{10}H_{20}O$.

Интересно отметить, что, по исследованию этих же авторов, в летучих продуктах окисления вазелинового масла эмбенской нефти (чистые нафтенy) количество альдегидных и спиртовых фракций оказалось крайне ничтожным.

Хотя парафиновые углеводороды, как видно из предыдущего, и способны окисляться воздухом и в тем большей степени, чем выше температура и длительнее время окисления, однако в условиях использования смазочных масел они по окисляемости в известной мере являются антиподами непредельных, нафтенowych и ароматических углеводородов. Парафиновые углеводороды при своем окислении дают кислые и нейтральные продукты сравнительно невысокого молекулярного веса и не дают (или почти не дают) высокомолекулярных осадков, не растворимых в смазочных маслах. Ароматические же углеводороды, наоборот, окисляются, главным образом, в сторону высокомолекулярных смол; непредельные углеводороды также дают высокий процент продуктов уплотнения. Нафтенowe углеводороды, помимо высокого выхода кислых продуктов, дают и известное количество (иногда очень большое) продуктов уплотнения.

Для окисления непредельных углеводородов, протекающего в общем по тем же направлениям, что и парафиновых, характерно значительное развитие, на ряду с реакциями окисления, реакций уплотнения и полимеризации (Harvey [519], Heyd [520], Frank [521] и др.).

Окисляемость индивидуальных высокомолекулярных углеводородов олефинового ряда, впрочем, почти еще не изучена, и о ходе ее приходится судить, главным образом, по опыту окисляемости низкомолекулярных олефиновых углеводородов и по данным практики окисления сложных смесей углеводородов. Окисляемость нафтенowych и ароматических углеводородов наиболее детально была изучена в обширных исследованиях Н. И. Черножукова и С. Э. Крейн. Приводим (в сокращенном виде) выводы этих авторов, заимствованные из их монографии «Окисляемость минеральных масел» [466].

Окисляемость углеводородов ароматического ряда

1. Ароматические углеводороды, лишенные боковых цепей, весьма стойко противостоят окислительному воздействию.

2. Окисление этих углеводородов в основном идет по пути образования различных продуктов уплотнения и лишь в незначительной степени влечет за собой расщепление ядер.

3. Ароматические углеводороды с боковыми цепями алифатического строения и многоядерные соединения, ядра которых соединены промежуточной цепочкой углеродных атомов (дифенилметан и др.), значительно менее стойки по отношению к окислительному воздействию кислорода.

4. Процесс окисления этих соединений идет обычно по боковым цепям или по звену, соединяющему бензольные кольца (в случае ди- и трифенилметанов); скелет бензольных ядер изменяется лишь в самой минимальной степени.

5. С увеличением количества и длины боковых цепей происходит увеличение способности этих соединений подвергаться автооксидации.

6. При окислении ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями или соединений типа ди- и трифенилметана основным продуктом окисления, подобно тому как это наблюдалось у ароматических углеводородов, лишенных боковых цепей, являются различные конденсированные системы (смолы и т. п.).

7. По мере увеличения количества и особенно длины боковых цепей, процент продуктов уплотнения падает, а процент кислых продуктов растет.

8. Расположение боковых цепей оказывает заметное влияние на процесс окисления: так, α -метилнафталин менее реакционноспособен, чем β -метилнафталин.

9. Ароматические углеводороды, имеющие в своем составе полиметиленовые циклы, активно реагируют с кислородом, образуя большое количество кислых продуктов и продуктов окислительной полимеризации, причем окисление сопровождается как дегидрогенизацией, так и расщеплением полиметиленовых колец.

10. Характер продуктов окисления гидроароматических соединений сравнительно близок к продуктам окисления высокомолекулярных нафтенов, отличаясь в основном от них повышенным образованием осадков.

Окисляемость нафтеновых углеводородов

1. Нафтеновые углеводороды окисляются значительно легче, чем ароматические.

2. Способность к окислению у нафтеновых углеводородов, как и у ароматических, возрастает с увеличением молекулярного веса.

3. Наличие боковых цепей, понижая стойкость ядра, увеличивает способность к окислению у нафтеновых углеводородов. Чем больше алкильных заместителей в ядре, чем выше их молекулярный вес, тем менее стойко соединение к окислительному воздействию кислорода. Окисление нафтенных углеводородов в основном протекает по месту присоединения боковой цепи или в случае полициклических соединений в месте соприкосновения циклов; и то и другое обуславливается наличием третичного углеродного атома. Окисление по большей части сопровождается разрывом полиметиленового кольца в месте присоединения боковой цепи.

4. Основным продуктом окисления нафтеновых углеводородов являются кислоты и оксикислоты.

5. Продукты уплотнения, представляющие в основном смолы (и лишь в незначительном количестве асфальтены), образуются в результате вторичных процессов конденсации оксикислот, альдегидов и т. п. Количество их по сравнению с кислой частью невелико.

Окисляемость смесей нафтеновых углеводородов с ароматическими

1. Ароматические углеводороды с боковыми цепями в малой концентрации (1—10%) не оказывают стабилизирующего действия и только при концентрации в 20—30% тормозят окисление нафтенных углеводородов.

2. Ароматические углеводороды: 1) голаядерные, 2) имеющие в своем составе нафтенные циклы, 3) углеводороды типа ди- и трифенилметана, находясь в концентрации 1—10%, — снижают окисление нафтенных.

3. Гидроароматические углеводороды, хотя и снижают окисляемость нафтенных в части кислых продуктов и смол, тем не менее влекут за собой образование значительных осадков, выпадающих из смеси в виде шлама.

4. Стабильность смазочных масел в основном определяется содержанием и характером ароматических углеводородов в них.

На результатах приложения Н. И. Черножуковым полученных выводов к природным смазочным маслам, являющимся смесями предельных, нафтенных и ароматических углеводородов различной структуры и в различном количественном соотношении, мы останавливались выше (гл. VI).

Эти результаты исследования окисляемости углеводородов различных классов позволяют классифицировать масла по их химической природе, руководствуясь показаниями одного из важнейших параметров — окисляемости. Вместе с тем они приводят к выводу, что с точки зрения только окисляемости нет необходимости удалять из масел полностью содержащиеся в них ароматические углеводороды (особенно в случае относительно благоприятного их строения). Этот вывод дает возможность выдвигать, по

крайней мере в менее ответственных случаях, относительно поверхностную очистку серной кислотой и адсорбентами, комбинируемую с введением антиокислительных добавок (усиливающих стабилизирующее действие ароматических углеводородов).

Однако другая важнейшая константа смазочных масел — индекс вязкости — выдвигает требование уже почти на полное удаление присутствующих в маслах ароматических углеводородов, что возможно лишь при замене сернокислотной очистки очисткой селективными растворителями, применение которых за последние годы получило весьма широкое развитие в США. Из антиоксидантов находят себе применение: Agerite [522] (альдоль- α -нафтиламин), гексаметилентетрамин, дифенилгуанидин, тидрохинон, фенилендиамин, флороглуцин и др. [523].

Н. А. Бутков [524] показал, что защитное действие на окисляемость трансформаторных масел оказывает также β -нафтол. В табл. 115 приводится результат исследования защитного действия 1% β -нафтола при подаче кислорода под давлением 15 ат в течение 2 часов при 150° С. Концентрация катализаторов 0.15%. Температура испытаний 130—140°. Продолжительность испытаний 130—168 часов.

Brean Mead и W. McCabe [525] произвели испытание антиокислительной защиты трансформаторных масел 177 веществами, список которых они приводят в своем сообщении. Из них 48 показали свойства, задерживающие окисление; среди этих 48 выдающимися оказались: элементарная сера, нитрокрезол и нитробензол. Эти три реактива снижают смолообразование при жестких условиях испытаний до величины, меньшей $\frac{1}{5}$ той, которая образуется у незащищенного образца.

Ниже приводятся наиболее интересные из испытанных катализаторов, уменьшающих по сравнению с незащищенными образцами смолообразование до 18—60%. Последние два соединения, наоборот, сильно ускоряют смолообразование.

Таблица 115

	с 1% β -нафтола	без ингибитора
Кислотное число	0.35	16.76
Омыляемость	2.06	38.26
Растворимость в %	3.00	23.00

	Осадок (по отношению к осадку, образовавшемуся в контрольном образце, в %)
Контрольный образец (без катализатора)	100
Сера	18
Нитрокрезол	18
Нитробензол	19
Фенилгидразин	40

	Осадок (по отношению к осадку, образовавшемуся в контрольном образце, в %)
Цимол	55
Скипидар	51
n-Октиловый спирт	57
Иодоформ	58
Основания сырого ацетона	519
n-Фенилендиамин	1240

Haslam и Frölich [526] произвели аналогичные испытания в отношении размеров окисления высокоочищенных масел с катализаторами и без них.

	Задержка окисления в часах ¹
Фенилизонанид	—1
p-Толуидин	—0.5
Хинолин	—0.5
Дифенил	—0.5
Апилин	0
Фенилгидразин	0
Дифенилгуанидин	1
β -Нафтиламин	3

	Задержка окисления в часах ¹
Этил- α -нафтиламин	3
Метил- α -нафтиламин ¹	4.5
α -Нафтиламин	4.5
p-Аминофенол	5.0
Дифениламин	5.5
Фенил- α -нафтиламин	11.0
as-Дифенилгидразин	18.0

¹ Знак минус означает положительный катализ, т. е. окисление здесь начинается раньше, чем для масла без катализатора.

Сухой кислород пропускался в течение 1—32 часов через различные образцы масел при 130°. Катализаторы брались в количестве 0.013 г на 100 г масла. Влияние катализаторов на окисление при 130° С масла (Park Davis) показано ниже. В качестве основы для измерения было принято изменение промежутка времени, необходимого для развития 0.25 % кислотности. Указанная степень кислотности у незащищенного образца масла образуется в течение 2 часов.

Таким образом, при применении 0.013 г дифенилгидразина (наиболее активного антиокислителя, найденного Haslam и Frölich для их специального образца масла) время, необходимое для получения 0.25 % кислотности в защищенном масле, увеличивается почти в 10 раз. Обнаружится ли такая же активность в отношении других масел, можно установить только опытом. Выбор антиоксидантов является эмпирическим процессом, причем оптимальный тип антиоксиданта определяется как составом и строением углеводородов нефтепродукта, так и степенью его очистки.

Следует отметить, что целесообразность добавки тех или иных антиоксидантов (в отличие от добавок ингибиторов к бензинам) более или менее изучена лишь в отношении трансформаторного и других специальных масел.

Что же касается автомобильных и авиационных масел, то целесообразность добавления и к ним антиоксидантов в литературе еще совершенно не освещена. Объясняется это, повидимому, тем, что в отношении таких масел еще большее, чем стабильность, значение имеют высокий индекс вязкости, низкое коксовое число и низкая температура застывания. Исправлять же эти константы можно лишь при использовании метода очистки селективными растворителями.

II. РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАЧЕСТВЕННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Сущность очистки селективными растворителями заключается в обработке в определенных условиях очищаемого продукта растворителем, в результате чего образуются два слоя с различными компонентами: рафинат, содержащий желательные составные части масла, и экстракт, содержащий компоненты, подлежащие удалению (смолы, некоторые ароматические углеводороды, парафин).

Очистка избирательными растворителями основана на различном отношении компонентов масляной фракции к тому или иному растворителю. Селективные растворители подбираются таким образом, чтобы возможно полнее отделить нежелательные примеси, не затрагивая ценных углеводородов.

Очистка селективными растворителями обладает рядом преимуществ по сравнению с сернокислотной очисткой. Серная кислота — дорогой реагент — полностью расходуется в процессе очистки. Серная кислота реагирует почти со всеми углеводородами, извлекая их и снижая тем самым выход готового масла. Качество же после сернокислотной очистки оставляет желать лучшего. Этих недостатков лишены селективные растворители. Они более тонко фракционируют масло без химических реакций, увлекая, главным образом, нежелательные малостабильные компоненты. Сам растворитель почти полностью возвращается из процесса очистки снова пригодным для работы. Экстракты могут перерабатываться на масла методом гидрогенизации или подвергаться крекингу на бензин, или — в худшем случае — использоваться в качестве котельного топлива.

Впервые в 1909 г. Edeleanu удалось применить в промышленном масштабе жидкий сернистый ангидрид в качестве селективного растворителя.

Но широкое промышленное развитие как в европейских странах, так и в США метод очистки селективными растворителями получил лишь за последние 10 лет. Этому развитию в сильнейшей степени способствовало колоссальное развитие исследовательских работ по селективным раствори-

телям, в результате которых был выдвинут ряд новых эффективных растворителей, причем прежде монопольно господствовавший жидкий сернистый ангидрид по эффективности оказался стоящим на 14-м месте.

Ferris, Birkhimer и Henderson [82] исследовали относительную способность 110 растворителей к разделению неочищенных масел на две фракции: парафиновую и нафтеновую, характерные соответственно для смазочных масел, из нефтей высокопарафинового основания, как, например, пенсильванских, и из нефтей высоконафтенового основания, как нефти из Gulf Coast в Калифорнии. Объем применяемого растворителя по отношению к объему очищаемого масла колеблется в пределах от 50 до 500 %. В лабораторных измерениях в качестве измерителя степени разделения была принята для соответствующих фракций константа вязкость — удельный вес. При данной вязкости парафиновые масла имеют низкий удельный вес, а нафтеновые — высокий.¹

13 растворителей (бензонитрил, нитробензол, бензальдегид, пиридин, фурфурол и др.) оказались способными снижать эту константу значительнее, чем сернистый ангидрид.

Ferris и Houghton [527] сообщили данные о применении нитробензола в качестве растворителя на ползаводской установке.

Среди прочих преимуществ применения нитробензола исследователи подчеркнули возможность извлечения и нафтеновых составных частей (полициклических углеводородов нафтенового ряда) из масел смешанного нафтеново-парафинового основания, что дает возможность получать масла, обладающие высоким индексом вязкости «парафиновых» смазочных масел (разумеется, ценой большего или меньшего снижения выходов товарных масел).

Для удобства этими исследователями в качестве индекса «парафинистости» применяется константа: вязкость — удельный вес. Они нашли, что не всегда и не у всех масел имеется близкое соответствие между этой константой и индексом вязкости, однако они считают, что всякий растворитель, снижающий эту константу, во всех случаях повысит индекс вязкости. Приведенные в табл. 116 данные, относящиеся к четырем типичным неочищенным смазочным маслам, иллюстрируют соотношения между константой вязкость — удельный вес и индексом.

Таблица 116

Тип нефти	Константа вязкость — удельный вес	Индекс вязкости
Пенсильванская	0.812	105
Мид-континентальная	0.846	72
Побережья Мексиканского залива	0.885	18
Типичная мексиканская нефть . .	0.935	—145

Экстракция в значительной мере улучшает цвет. Если имеется парафин, то процесс экстракции повышает температуру застывания благодаря концентрированию парафина в парафиновой фракции; обеспарафинивание в дальнейшем производится обычным способом. Количество применяемого

¹ J. Hill и H. Coats [Ind. Eng. Chem., 20. 641 (1928)] дали следующее математическое выражение для константы вязкости удельного веса:

$$a = \frac{g - 0.21 - 0.022 \lg (V - 35.5)}{0.755},$$

где a — константа вязкости удельного веса, V — вязкость по Сайболту при 100° С, g — уд. вес при 15°С. Смазочное масло пенсильванского типа или с явно высокой «парафинистостью» может иметь наиболее низкое значение a — до 0.807, тогда как масла с высокой «нафтенистостью» (побережья Мексиканского залива) могут иметь наиболее высокое значение a — до 0.930.

растворителя зависит от сырья и от желательной степени «парафинистости», предпочтительно же применяют 100—150 % по отношению к объему очищаемого масла. Нитробензол отгоняется от масел под глубоким вакуумом и снова возвращается в производство. Относительно высокая температура кипения нитробензола (210°) делает полное отделение и регенерацию его затруднительными, однако, исследователи полагают, что потери могут не превышать 0.1 %.

Смазочные масла можно освободить от парафина, смешивая их с хлороформом, трихлорэтиленом, четыреххлористым углеродом или иной подобной жидкостью с удельным весом, большим удельного веса самого тяжелого парафина, который мог бы выделяться. Раствор затем охлаждается для затвердевания содержащегося в нем парафина и подвергается центрифугированию, после чего растворитель удаляется из масла нагреванием.

Для отделения парафина можно применять также растворители, хорошо растворяющие масла, но плохо растворяющие парафин.

J. Poole и его сотрудники [528] исследовали относительную растворимость парафина и смазочного масла больше, чем в 50 органических растворителях. Они нашли, что из исследованных ими растворителей, высокой селективной растворимости в них масла, на ряду с низкой растворимостью парафина, наиболее обещающими оказались: бутиловый спирт, бутиловый эфир муравьиной кислоты, паральдегид и пентазол.

Carlisle и Levine [529] показали, что отличным растворителем для отделения парафина служит метилендихлорид, а Wilson и Wilkin [530] провели соответственные опыты с этилендихлоридом.

Очень хорошо парафин может отделяться также смесью ацетона и бензола, которая и сейчас наиболее широко применяется в промышленной практике США (повидимому, главным образом, из экономических соображений). Что же касается категории селективных растворителей, служащих для удаления смол и нежелательных ароматических углеводородов, то здесь на данный момент промышленной практикой США апробированы: 1) фурфурол, 2) нитробензол, 3) хлорэкс (дихлордиэтиловый эфир), 4) Duo-Sol (смесь пропана с крезолом), 5) фенол, 6) видоизмененный Edeleanu метод (смесь SO_2 с бензолом).

Этими методами в США на 31 установке перерабатывается 8500 т масел в сутки. Повидимому, любым из этих растворителей можно получать из данного сырья необходимое масло. Вопрос сводится к экономике, к тем выходам, которые получаются, и к стоимости процесса, к эксплуатационным расходам.

Больше всего установок хлорэксковых, но общая производительность их невелика; наиболее мощные установки — это установки, работающие с фурфуролом (фиг. 26).

Хлорэксковый процесс применяется исключительно для очистки концентратов малосмолистой пенсильванской нефти. Процесс в части экстракции более сложный (по сравнению с другими методами), так как он проводится в многоступенчатых отстойниках, зато он имеет очень простую регенерационную систему.

Процесс Edeleanu (70—80 % SO_2 , остальное бензол) применяется для очистки нефтей ароматических (калифорнийских); смолистые остатки этим методом не очищаются. Фурфуроловый процесс применяется только для очистки дестиллатов. Очищаются дестиллаты средних по своим достоинствам американских нефтей. Процесс отличается сравнительно простой экстракционной системой. Расход растворителя здесь по сравнению с другими (например, нитробензолом, хлорэксом и даже фенолом) сравнительно велик.

Нитробензол применяется и для очистки дестиллатов и для очистки концентратов, если эти концентраты не особенно смолистые. В виду его токсичности, требуется жесткая герметизация аппаратуры.

Процесс Duo-Sol наиболее универсален, позволяя производить очистку даже наиболее смолистых концентратов, для очистки которых он, главным образом, и применяется. Недостаток его в том, что он требует повышенных давлений, большого расхода реагента, а установка очень сложна как в экстракционной, так и в регенерационных частях [531].

Из приведенных данных можно сделать тот вывод, что точное копирование практики США по селективным растворителям для нас не является строго обязательным. В соответствии с особенностями и экономикой нашей промышленности растворителей в ассортимент селективных растворителей представляется возможным внести те

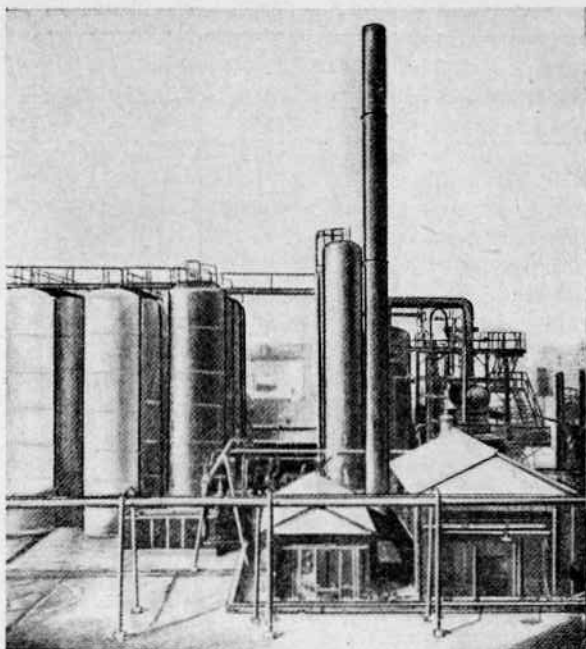
или иные изменения. Например, обеспарафинение можно вести не только ацетоном и бензолом и дихлорэтаном + бензол, но и бутиловым спиртом (большими количествами которого мы располагаем в отходах промышленности СК), а также, быть может, четыреххлористым углеродом. В виду дефицитности фенолов, основную ставку в ряду растворителей, удаляющих ароматику, помимо фурфурола и нитробензола, следовало бы поставить на хлорэкс, тем более, что предлагаемых нашей промышленностью растворителей явно недостаточно. (Недостаток фурфурола частично, быть может, удастся возместить использованием смеси фурфурола с бензолом, предлагаемой Калантар.)

Из обширной уже иностранной литературы по селективным растворителям отметим статьи: Weir и Маевского [532] (анализ селективной растворяющей способности большого количества растворителей), J. Kaidy, S. Buchger, S. Digo [533] и W. Williams [534] (по очистке хлорэксом), A. Starford, H. Moore, С. Покорный [535] (по очистке фенолом), R. Manley, B. McCarty и H. Gross [536], а также Bryant, McCarty [537] (по очистке фурфуролом), M. Güte и M. Mitler [536], а также Malcolm Tuttle [537] (по очистке по методу Duo-Sol process — смесью пропана + крезол).

У нас в СССР исследования по селективной очистке начались со значительным опозданием против США, лишь в 1935 г., причем в 1937 г. мы располагали лишь одной полужаводской установкой, выстроенной в конце 1935 г. Центральным институтом авиационных топлив и масел (и заводскими установками в Грозном и Баку в стадии постройки). Приводим некоторые данные лабораторных исследований Института авиационных топлив и масел, выполненных с фенолом, фурфуролом, хлорэкс и нитробензолом [538].

В табл. 117 приведены результаты очистки сураханского брайтстока при различных температурах 300 % (объемных) растворителя.

Как мы видим, очистка приводит к значительному улучшению качества масел. Процент кокса снижается с 0.88 до 0.16 для нитробензола, до 0.59



Фиг. 26. Заводская установка для очистки масел фурфуролом.

Таблица 117

Качество масла	Исходное масло	Нитробензол			Фенол			Фурфурол
		30°	40°	45°	45°	55°	65°	90°
Уд. вес d_{15}^{15} . . .	0.905	0.883	0.894	0.889	0.898	0.897	0.896	0.900
Вязкость $\left\{ \begin{array}{l} E_{50} \\ E_{100} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37.6 \\ 4.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 32.05 \\ 4.12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 31.2 \\ 4.0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 30.7 \\ 4.1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34.55 \\ 4.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34.30 \\ 4.16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34.30 \\ 4.2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36.4 \\ 4.11 \end{array} \right.$
Кокс по Конрадсону . .	0.88	0.16	0.26	—	—	—	0.59	0.69

для фенола и 0.69 для фурфурола. Снижается удельный вес, значительно улучшается соотношение вязкости E_{50} и E_{100} .

Очисткой селективными растворителями удается значительно повысить качество авиационного масла из смеси эмбенских нефтей (Доссор и Макат), как это видно из данных табл. 118.

Таблица 118

Способ обработки	d_{15}^{15}	E_{50}	E_{100}	Индекс вязкости по Дину и Дэвису	Кокс по Конрадсону	Температура застывания в °C	Температура вспышки по Мартенс-Пенскому
Исходное масло	0.898	24.08	3.26	93	1.08	—17	239°
3 × 100% нитробензола	0.887	20.49	3.25	104	0.52	—17	247
3 × 100% фенола при 50°	0.888	22.23	3.19	99	0.60	—18	245
3 × 100% фурфурола при 90°	0.894	23.50	3.19	92	0.79	—18	248

Это результаты дополнительной очистки растворителями масла, полученного из полугудрона путем контактно-сернокислотной очистки с затратой до 1—15 % H_2SO_4 . В табл. 119 приведены результаты очистки хлорэкс после неполной очистки полугудрона 2% серной кислоты и 10% зинкеевской глины. Температура очистки была 40° C.

Таблица 119

Способ очистки	d_{15}^{15}	E_{50}	E_{100}	η_{50}	η_{100}	Индекс вязкости по Дину и Дэвису	Кокс по Конрадсону
Исходный полугудрон	—	31.02	3.83	235.75	28.02	—	2.43
Полугудрон очищенный 2% H_2SO_4							
+10% глины	0.9010	25.94	3.42	196.77	24.12	99	1.80
+1 × 50% хлорэкс	0.8970	24.52	3.35	187.15	24.07	98	1.47
+2 × 50 "	0.8950	24.04	3.37	182.70	24.23	102	1.45
+3 × 50 "	0.8931	23.40	3.36	177.84	24.15	104	1.14
+4 × 50 "	0.8930	22.95	3.32	174.43	23.86	104	1.08
+5 × 50 "	0.8890	22.72	3.34	172.67	23.94	105	0.97
+6 × 50 "	0.8881	22.69	3.32	172.47	23.86	105	0.89

Как мы видим, расходы серной кислоты вполне могут быть снижены до 2%. Очистка хлорэкс значительно улучшает качество полугудрона: снижается удельный вес, коксовое число, повышается индекс вязкости, улучшается окисляемость (стабильность по Сляю). Что же касается селек-

тивности хлорэкса, то он в этом отношении превосходит нитробензол. Вязкость получаемых здесь экстрактов значительно выше вязкости соответствующих экстрактов от нитробензола, выше также и коксовое число. Количество переходящего в экстракт сырья, определяющееся природой исходного сырья и степенью требующейся очистки, может быть весьма значительным, достигая 20 %, а иногда даже и 65 %.

Это обстоятельство делает весьма важной проблему переработки экстрактов. В Центральном институте авиационных топлив и масел были поставлены опыты по гидрированию с MoS_2 и Ni при $300\text{--}375^\circ$ экстракта нитробензолом из сураханского брейтстока. Взятый для гидрирования экстракт имел при 50°C вязкость $44,52^\circ \text{E}$ и при 100°C — вязкость $4,0^\circ \text{E}$, обладая индексом вязкости 61.

В результате гидрирования было получено масло с вязкостью $^\circ \text{E}_{50} = 22,03$ и $^\circ \text{E}_{100} = 3,1$ и индексом вязкости 66. Цвет гидрированных масел улучшился в $600\text{--}1000$ раз с $0,024$ мм при марке 3 + 4 в исходном экстракте до $15\text{--}24$ мм при той же марке в гидрированном экстракте. Коксуемость снижалась в $3\text{--}5$ раз с $3,27\%$ в исходном до $0,6\text{--}0,8\%$ в гидрированном. Стабильность улучшалась в 10 раз: с числа Сляя 35 в исходном до $3,25$ в гидрированном продукте. Содержание смол по Маркуссону снижалось в 4,5 раза: с $9,55\%$ в исходном до $1,5\text{--}2\%$ в гидрированном продукте.

Расход водорода составлял $1,19\%$ от загрузки масла, при выходе гидрированного масла в $93,4\%$ и потерях в $6,6\%$.

Таким образом, методом гидрирования удастся из отбросов селективной очистки получить масла с высокими константами в отношении степени очистки и с индексом вязкости, приближающимся к 70; полученные масла с успехом могут применяться в качестве высококачественных автомобильных масел.

Следовательно, если для получения качественных моторных топлив целесообразно комбинировать крекинг с деструктивной гидрогенизацией крекинг-остатков, то для получения качественных масел, повидимому, целесообразно комбинировать селективную очистку растворителями с низкотемпературным гидрированием отходов очистки.

Гидрогенизация экстрактов, очевидно, ничем не будет отличаться от относительно хорошо уже изученной гидрогенизации на масла тяжелых нефтяных остатков. По данным Haslam и Bauer [539], гидрогенизация дает более качественные продукты, чем разгонка. В табл. 120 (заимствованной у этих авторов) приводятся данные, характеризующие качества гидрированных масел и масел прямой гонки, полученных из одного и того же сырья (Mid-Continent).

Таблица 120

Определения	I		II	
	прямая разгонка	гидрогенизация	прямая разгонка	гидрогенизация
Вязкость по Сайбольту (в сек.)				
при 100°	530	478	510	623
» 210°	62,5	63	55	62
Температура вспышки	415°	485	410	460
Температура воспламенения	490°	560	475	540
Углерод по Конрадсону	0,482	0,065	0,186	0,065
Индекс вязкости	82	100	35	84
Сера	0,39	следы	следы	нет

Если в промышленной практике получение масел, вместо разгонки, гидрогенизацией не получило еще до сих пор широкого развития, то это

объясняется исключительно экономическими соображениями: малой целесообразностью перерабатывать сложным и дорогим методом гидрогенизации сравнительно качественное сырье. Метод гидрогенизации как метод исправления качества масел не может конкурировать и с методом селективной очистки растворителями в деле исправления качеств основной массы товарной продукции масел, как не может он конкурировать с крекингом в задаче получения бензина. Иное положение имеет место в случае необходимости перерабатывать на бензин крекинг-остатки, или на масла — экстракты от селективной очистки.

Минусом селективной очистки является снижение смазывающей способности (маслянистости), обусловливаемой, как отмечалось выше, непредельными соединениями.

Возмещать этот минус можно путем внесения в очищенные масла особых синтетических добавок, а также добавок касторового и сурепного масел. В 1936 г. на Масляной конференции в Москве Смышляев [540] доложил о благоприятных в этом отношении результатах внесения добавок некоторых хлоропроизводных (трихлордифенила и трихлорбензола), а также ариловых эфиров.

Переходим к обзору новейших исследований по смазочным маслам, опубликованных в 1936—1938 гг.

М. Cannon и М. Fenske [541] дали описание экстракционной установки с рефлюксом, которая усиливает селективные свойства растворителей (увеличивает эффективность экстракции растворителей) и позволяет пользоваться растворителями с малой селективностью. Использование этого рода установок значительно расширяет круг растворителей, которые могут быть применены для селективной очистки масел.

В статье приводятся результаты очистки смазочного масла в экстракторе с рефлюксом — ацетоном. Часть этих результатов дается нами в табл. 121.

Таблица 121

Определения	Исходное масло	1-й экстракт	2-й экстракт	Рафинат
Индекс кинематической вязкости*	94,5	—33,4	6,7	110,0
Вязкость:				
в сантистоксах при 100° (37,8° C)	38,1	151,7	109,7	32,1
в сантистоксах при 210° (98,9° C)	5,64	9,23	8,41	5,30
по Сэйболту при 210°**	43,9	55,6	52,8	42,8
Уд. вес d_{20}^{20}	0,8746	0,9585	0,9351	0,8756
Время экстракции в часах	—	2,7	3,0	—
Выход в %	—	17	4	70

* Вычислен по Hersch [Ind. Eng. Chem., 27, 1441 (1935)].

** Вязкость по Сэйболту вычислена по сантистоксам по уравнению McCluer и Fenske [Ind. Eng. Chem., 27, 82 (1935)].

Оказалось, что с ацетоном можно получить такие же результаты, как и с растворителем с наибольшей селективностью — β, β_1 -дихлордиэтиловым эфиром; для достижения тех же результатов нужно затратить лишь большее время на экстракцию.

S. Batnagar и P. Word [542] показали, что ледяная уксусная кислота также может быть использована для очистки смазочных масел (Индия). Полученные ими результаты приводятся в табл. 122.

Из приведенных в табл. 122 данных видно, что по сравнению с другими растворителями (нитробензол, фурфурол), уксусная кислота дает более высокие выходы рафината с тем же индексом вязкости. Но для очистки приходится пользоваться большими объемами этого растворителя. Как пока-

Таблица 122

Продукт	Выход рафината в %	Вязкость по Редвуду			Индекс вязкости	Уд. вес (60°/60° F)
		100°	140°	210°		
Исходный	—	794.4	211.7	60.1	46.7	0.927
Очищенный:						
500% $C_2H_4O_2$ при 90° . . .	66.6	538.3	171.3	56.4	73.4	0.907
600% $C_2H_4O_2$ при 50—60° . .	66.6	505.8	163.7	55.4	75.4	0.903
100% $C_2H_4O_2$ при 35° . . .	32.0	502.4	163.9	55.5	76.8	0.906
Определения	Исходный продукт	Рафинат фурфурола		Рафинат уксусной кислоты		
Уд. вес (60/60° F)	0.927	0.911		0.910		
Кинематич. вязкость в санти- стоках						
210° F	11.35	10.16		10.37		
100° F	174.60	128.80		132.0		
Индекс кинематической вяз- кости	22.1	43.8		45.7		
Выход рафината в %	—	70		81		

зал опыт работы на полужаводской установке, уксусная кислота хорошо регенерируется и потери ее (в азеотропических смесях) не превышают 0.1%.

G. Fuchs и A. Anderson [543] разработали новый метод оценки полноты удаления ароматических углеводородов из смазочных масел при их очистке селективными растворителями. Метод заключается в определении удельной дисперсии, являющейся функцией оптической дисперсии и удельного веса. В статье приведены величины удельной дисперсии более, чем 100 углеводородов парафинового, нафтенного и ароматического рядов и даны отношения между удельной дисперсией и индексом вязкости и другими константами масел.

G. Clark, R. Sterret и B. Lincoln [544] методом дифракции x-лучей исследовали прочность масляных пленок, получаемых из минерального масла после добавки к нему разнообразных хлорпроизводных (усиливающих смазывающую способность). Было исследовано действие дихлорстеариновой кислоты, дихлорэтилстеарата, дихлорметилстеарата, дихлорэтил-ацетата, дихлороктадецилстеарата, трихлорфенола, монохлорпроизводного окиси дифенилена, трихлорнафталина; дихлормирицилпальмитата, хлордифенила и трикрезилфосфата; дана сравнительная оценка действия этих хлорпроизводных.

A. Ralston и C. Cristensen [545] получили большое количество высокомолекулярных кетонов типа $R \cdot CO \cdot R'$, где R — арильный и R' — алкильный радикалы. Приводим (в табл. 123) наименования ряда этих кетонов с указанием методов их получения и исходных материалов.

Эти кетоны представляют собою воска с температурой плавления от 48 до 169°. Они нерастворимы в воде, спирте и ацетоне. Хорошо растворимы в бензоле, толуоле, керосине. По свидетельству авторов, добавление небольших количеств этих кетонов к смазочным маслам увеличивает прочность масляных пленок и оказывает благоприятное влияние на индекс вязкости, стабильность и температуру застывания масел. Подробности по этим вопросам обещаются в последующих статьях. В недавно опубликованном патенте (Armor and Co., Brit. 491102, Aug. 26, 1938) фирмы, в которой работают Ralston и Cristensen, указывается, что добавление кетонов указанного типа в количестве 0.05—1% к дизельным топливам улучшает их антидетонационные свойства и уменьшает отложение углерода. В патенте в качестве примера приводятся кетоны с алкильными радикалами: унде-

Кетоны	Метод получения	Исходные материалы
Дифенил-гептадецил-кетон	Фридель и Крафтс Гриньяр	Дифенил- и стеарилхлорид Дифенил-магнийбромид, стеаронитрил
Дифенил-тридецил-кетон	Гриньяр	Дифенил-магнийбромид, пальмитонитрил
Дифенил-ундецил-кетон	Фридель и Крафтс	Дифенил, лаурилхлорид
р-Хлор-дифенил-гептадецил-кетон	Фридель и Крафтс	р-Хлордифенил-стеарилхлорид
Фенокси-фенил-гептадецил-кетон	Фридель и Крафтс	Дифениловый эфир, стеарилхлорид
р-Нитрофеноксифенил-гептадецил-кетон	Фридель и Крафтс	р-Нитродифениловый эфир, стеарилхлорид
2-Фурил-гептадецил-кетон	Фридель и Крафтс	Фуран, стеарилхлорид
2-Дибензофурил-гептадецил-кетон	Гриньяр	2-Дибензофурил-магнийбромид, стеаронитрил
2-Миристил-тиофен	Фридель и Крафтс	Тиофен, миристилхлорид
3-Стеарил-дибензотиофен	Фридель и Крафтс	Дибензотиофен, стеарилхлорид
α -Нафтил-гептадецил-кетон	Гриньяр	α -Бромнафталин, стеаронитрил
α -Нафтил-ундецил-кетон	Гриньяр	α -Бромнафталин, лауронитрил

цилом, пентадецилом, гептадецилом, и арильными радикалами: фенилом, р-метоксифенилом, р-феноксифенилом, α -нафтилом, 2-фурилом, р-дифенилом, dibензофурилом.

Ряд добавок к маслам: 1) G. D. 152 и G. D. 162 (Du Pont de Nemour); 2) эксанол, 3) линейные полимеры с прямой цепью непредельных газообразных углеводородов молекулярного веса 10 000—15 000 [546], о которых известно, что они увеличивают прочность масляных пленок, исправляют индекс вязкости, улучшают стабильность масел, — производится в промышленных масштабах, но подробностей о их составе, способах получения и т. д. в общей печати, к сожалению, не имеется.

Beveridge, J. Mair и Schicktan [547] действием ацетона в 14-м колонне-экстракторе разбили смазочное масло (South Ponca Field, Kay Counti, Okla.¹ на 35 фракций. Для 30 фракций были определены температуры кипения, кинематические вязкости при 100 и 210°, индексы рефракции, отношения углерода к водороду, молекулярные и удельные веса, анилиновые точки, а также оптические свойства фракций. Исследование физических констант этих фракций показало, что таким путем удалось разбить сложную смесь углеводородов смазочного масла на отдельные типы углеводородов. Для отдельных фракций кинематические вязкости при 100° варьировали от 74 до 18 сентистоксов, индексы вязкости — от 35 до 149, коэффициенты преломления — от 1.5032 до 1.4587, а значения x в формуле C_nH_{2n+x} от —9 до +0.35 (в то время как число углеродных атомов в молекуле оставалось почти постоянным). Выделение из загрузки более высокомолекулярных углеводородов путем экстракции оказалось затруднительным.

Во второй статье Beveridge, J. Mair и Cg. Willingham [548] подвергли сравнению выделенные растворителем узкие фракции с индивидуальными высокомолекулярными углеводородами, полученными синтетическим путем Mikeska (см. гл. VI). Кроме углеводородов, Mikeska для целей сравнения по некоторым физическим константам были взяты также 1,6-бутилгентриаконтан (Suida и Planck [549]), диметил-9, 12-ди-п-гексил-9, 10-октадекан (Lerer [472]), 1,1-дициклогексилгексадекан, 1-циклогексил-2-гексагидробен-

¹ Из добытой из этой же скважины нефти был подвергнут детальному исследованию также и бензин прямой гонки, результаты исследования которого нами уже приводились в гл. I.

зилгептадекан, 1-фенил-2-бензилгептадекан (Landa и Čech [550], n-дотриаконтан (Delcourt [551]) и n-нонакозан (полученный Markley с кутикулы яблок). Сравнение фракций с синтетическими: изопарафиновыми, нафтеновыми и ароматическим углеводородами велось по отдельным физическим свойствам.

Ниже, в сокращенном изложении, мы приводим некоторые выводы и заключения авторов.

Удельные веса. Удельные веса моноциклических ароматических углеводородов оказались более низкими, чем бициклических нафтеновых углеводородов (с тем же числом атомов углерода); хотя значение x в формуле C_nH_{2n+x} для моноциклических ароматических углеводородов 6, а для бициклических нафтеновых углеводородов 2. Таким образом, знание x и удельных весов может служить для решения вопроса о том, состоит ли фракция из ароматических или нафтеновых углеводородов. Сопоставление удельных весов фракций, состоящих из углеводородов с числом углеродных атомов от 24 до 40 и соответственными индивидуальными углеводородами различных классов, показало, что углеводороды фракций в основном относятся к ряду нафтен.

Удельные рефракции. Еще Vlугter, Waterman и Van-Westen [552] отметили, что удельная рефракция $\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ имеет более

высокие значения для ароматических и изопарафиновых углеводородов. Для нафтеновых углеводородов она имеет более низкие значения, уменьшающиеся с увеличением числа колец в нафтеновых углеводородах. Анализ рефракций, выделенных растворителем фракций (параллельно с анализом удельных рефракций соответственных индивидуальных углеводородов различных классов), показал, что они почти не содержат непредельных углеводородов, в то время как примесь к нафтеновым углеводородам значительного количества ароматических углеводородов является весьма вероятной.

Анилиновые точки. Анилиновые точки двух синтетических моноциклических нафтеновых углеводородов оказались на 5° ниже соответственных фракций нефти, а анилиновая точка синтетического дициклического углеводорода на 1° ниже анилиновой точки соответствующей (с тем же числом атомов углерода) фракции нефти. Следовательно, это обстоятельство (как и другие свойства) указывает на примесь к нафтенам ароматических углеводородов. Далее, оказалось, что дициклические нафтенy с 30 атомами углерода имеют почти ту же анилиновую точку, что и моноциклические нафтенy с 28 атомами углерода. Моноциклические же нафтенy с 32 атомами углерода обладают почти той же растворимостью, что и моноциклические ароматические углеводороды с 42 атомами углерода. Таким образом, даже для отделения моноциклических ароматических углеводородов от моноциклических нафтеновых, требуется, чтобы границы перегонки фракций не были слишком широкими. С увеличением числа колец в нафтеновых углеводородах фракций анилиновая точка понижается, и путем экстраполяции от фракций, содержащих моно- и дициклические углеводороды, можно вычислить, что по растворимости нафтенy с шестью кольцами не будут отличаться от моноциклических ароматических углеводородов.

Индексы вязкости. Отношение между вязкостью, температурным коэффициентом вязкости и строением углеводородов изучалось уже многими исследователями и ранее.

Hugel [94] и Mikeska [480] отметили, что увеличение степени циклизации приводит к увеличению вязкости по абсолютной величине и к снижению индекса вязкости. Davis и McAlister [93], показали, что в нафтеновых маслах (свободных от ароматики) существует линейное соотношение между индексом вязкости и процентом углеродных атомов, находящихся в нафтеновых кольцах; индекс вязкости уменьшается с увеличением про-

цента углеродных атомов, находящихся в нафтеновых кольцах. Вместе с тем они отметили, что первый экстракт из пенсильванских масел уклоняется от этой линейности и объяснили это уклонение наличием в нем непредельных и ароматических углеводородов.

Для фракций, изученных В. Mair и Ch. Willingham, также была обнаружена эта линейная зависимость между индексом вязкости и процентом атомов в нафтеновых кольцах для фракций с индексом 90 и выше. Фракции с индексами ниже 90 показывали аномальное соотношение, что несомненно (так же как и удельная рефракция и анилиновые точки) указывает на присутствие ароматических, а вероятно, и непредельных углеводородов.

Температуры кипения. Температуры кипения фракций оказались функцией числа углеродных атомов и не зависели (по крайней мере, в пределах $\pm 3^\circ$) от числа нафтеновых колец в молекуле.

Переходим к общего характера замечаниям и выводам авторов. На материале синтетических углеводородов Mikeska было показано, что при переходе от нафтеновых колец к ароматическим без изменения структуры молекул несколько снижается вязкость, но не происходит заметных изменений в индексе вязкости. Таким образом, ароматические углеводороды с одним или двумя кольцами, связанными с длинными парафиновыми боковыми цепями, аналогично нафтенам, должны были бы обладать высокими индексами вязкости. Авторы ожидали этого рода углеводороды найти в первых фракциях экстракта. Однако в этих фракциях не оказалось углеводородов с высоким индексом вязкости. Они или отсутствуют в нефти или маскируются другими углеводородами с низкими индексами вязкости. Авторы подозревают последнее, основываясь на своих наблюдениях (уже отмеченных в разделе «анилиновых точек») о примерно равной растворимости (не только, повидимому, в анилине, но и в промышленных растворителях) моноциклических ароматических углеводородов и нафтеновых углеводородов с шестью циклами.

В современных промышленных методах селективной очистки экстрагируются фракции, кипящие в весьма широких пределах, причем в экстракте моноциклические ароматические углеводороды с высоким индексом вязкости должны быть смешаны с полициклическими нафтенами с низким индексом вязкости. Это обстоятельство составляет второй (на ряду с удалением непредельных, обуславливающих маслянистость) минус селективной очистки, которая, на ряду с удалением вредных компонентов, снижающих индекс, затрагивает также и компоненты, в удалении которых нет надобности.

Очевидно, что чем выше содержание компонентов этого последнего рода в экстракте, тем более благодарна задача исправления его качеств методом гидрогенизации.

На основании анализа фракций вопрос о присутствии небольшого количества нормальных парафиновых углеводородов (в твердом парафине) авторы решают в положительном смысле, вопрос же о присутствии изопарафиновых углеводородов — в отрицательном. Последний вывод они основывают на том факте, что ни одна фракция не содержит водорода в большем количестве, нежели требует формула C_nH_{2n} , а также на удельных рефракциях, более высоких у парафиновых углеводородов разветвленного строения. Наконец, в последней своей работе, посвященной химической структуре углеводородов смазочных масел, Beveridge, Mair, Ch. Willingham и A. Streiff [553] пришли к следующим выводам: 1) около 60% фракции, отвечающей смазочным маслам, состоят из нафтен, содержащих от 1 до 3 колец; 2) около 15% из углеводородов, заключающих одно ароматическое и от 1 до 3 нафтеновых колец; 3) около 14% из углеводородов, в которых 2 ароматических кольца связаны 2 общими углеродами с 2 нафтеновыми кольцами и 4) около 11% углеводородов, в которых более 2 ароматических колец связано через 2 общих углерода с 2 нафтеновыми кольцами.

Остановимся еще вкратце на современных задачах производства качественных масел и на задачах исследовательских работ по маслам.

Качественные масла нужны и автотракторному парку (так как они позволяют сократить весьма большой сейчас расход запасных частей — поршневых колец, пальцев и т. д.), но особенно и в первую очередь они нужны для авиационных моторов.

Можно полагать, что в дальнейшем требования на качественные смазочные масла для авиамоторов станут еще более жесткими, в виду тенденции развития авиационных двигателей в сторону форсированных двигателей (с наддувом), работающих при высоких температурах и давлениях. Увеличение мощности числа оборотов и удельного давления на трущиеся поверхности, имеющие место в форсированных моторах, требует высококачественных смазочных масел, отличающихся не только значительной стабильностью к окислению, но и высокой термостойкостью.

Качественными маслами являются масла: с высоким индексом вязкости (порядка 100 и выше), низким коксовым числом (ниже 0.8), высокой стабильностью к окислению (оцениваемой не только по Сляю, но и по Бернгарду), низкой температурой застывания (порядка -20° для обыкновенных авиационных масел и -35° для арктических) и с высокой маслянистостью.

Улучшение всех этих параметров (кроме последнего) невозможно без коренной реконструкции масляного производства на основе широкого использования селективной очистки и депарафинизации растворителями, а также подбора для выработки качественных масел, главным образом, «парафинистых» нефтей, каковыми у нас являются доissor-макатская, карачухурская, косчагильская, сураханская. Разумеется, масла с индексом вязкости 100 и т. д. при использовании растворителей могут быть получены из любых нефтей (включая и грозненскую беспарафиновую), но лишь ценой значительного снижения выхода рафината, а потому нефти этой категории должны составить резерв масляного производства.

Что же касается такого параметра, как маслянистость, то он не только не повышается, но даже понижается в результате очистки селективными растворителями, что влечет за собой тенденцию к повышению вязкости масел, крайне нежелательную с точки зрения эксплуатационных соображений, особенно в условиях применения масел при низких температурах. Однако потенциал селективно очищенных масел по маслянистости может быть сильно поднят в результате внесения в масла специальных добавок, состоящих либо из растительных масел (касторового, сурепного, хлопкового и т. д.), либо из синтетических органических продуктов (трикрезилфосфата, хлорпроизводных жирных кислот и их эфиров и т. д.).

Таким образом, важнейшей задачей масляного производства в настоящее время является организация подсобных производств: растворителей и повышающих маслянистость добавок, а также добавок, исправляющих индекс вязкости и снижающих температуру застывания масел. Недостаточная еще изученность вопроса о расходе растворителей (о полноте их регенерации, о расходах на улетучивание, о времени рабочего цикла экстракционных установок и т. д.) не позволяет еще сколько-нибудь точно планировать размеры потребностей в растворителях на ближайшее пятилетие. Не вполне ясен еще и вопрос о возможности замены одних, более дефицитных и дорогих (но более селективных) растворителей — другими, менее селективными (а потому требующими большего времени экстракции), но более дешевыми и доступными растворителями.

Бесспорно, что на установках первой очереди должны быть использованы растворители, уже, очевидно, апробированные и американской практикой и исследовательскими работами Союза: для целей депарафинизации — 1) смесь ацетона с бензолом, 2) смесь дихлорэтана с бензолом; для целей селективной очистки — 1) фурфурол и смесь его с бензолом, 2) нитробензол, 3) хлорэкс, 4) смесь пропана с крезолом. Что же касается перспективного плана использования ассортимента растворителей, то он еще

нуждается в доработке, причем необходимо учесть также и то, в каких количествах и по какой цене может дать их нам наша промышленность растворителей. Последняя, однако, еще не создана; на вопросе о рациональной структуре этой промышленности мы остановимся в следующей главе. Пока же лишь отметим значительный удельный вес в этом ассортименте хлорорганических производных: дихлорэтана, хлорэкса, хлорпроизводных жирных кислот (добавки, придающие маслянистость). Кстати, хлор нужен и для производства ценной добавки, снижающей температуру застывания, — парафлюу. Часть нефти Маката (пермо-триасовая) дает масла с температурой застывания 0° . Добавка к ним парафлюу снижает температуру застывания до -12° . Добавка парафлюу, следовательно, совершенно необходима, однако цена на него, запланированная заводом, располагающим дорогим хлором, — 12 000 руб. за тонну (что удваивает стоимость авиационных масел) — вряд ли может быть признана приемлемой.

Очевидно, что хлорорганическую продукцию для масляного производства (имеющую тенденцию стать высокотоннажной) необходимо производить на базе дешевого хлора, т. е. дешевой гидроэлектроэнергии. Такая энергетическая база даст возможность получать и дополнительные количества дешевых ацетона и бензола, что позволит удовлетворить основные потребности селективной очистки масел.

Постановка очистки масел селективными растворителями, которая неизбежно приведет к получению больших количеств отходов в виде экстрактов, а также недостаточное количество качественных масляных нефтей, очевидно, ставят в порядок дня строительство, по крайней мере, одного завода по жидкофазной гидрогенизации на масла. Далее, так как температура застывания нормального авиационного масла не должна быть выше -20° (а арктических не выше -35°) и так как необходимо и автомобильный парк снабдить зимними маслами с температурой застывания порядка -20° , то, помимо организации производства парафлюу, необходимо организовать производство компаунд-масел — смесей минеральных масел с касторовым. Кроме того, необходимо наладить производство пусковых масел с еще более низкой температурой застывания (ниже -40°) и хорошей маслянистостью. Последние задачи вряд ли можно разрешить без организации производства вольтоловых и синтетических масел (получаемых полимеризацией с $AlCl_3$ различных крекинг-продуктов), так как эти масла при низких температурах обладают лучшей текучестью, чем природные.

Что же касается исследовательских работ по маслам, то они, по нашему мнению, должны, в основном, концентрироваться вокруг задач синтеза масел, состоящих из углеводородов оптимальной структуры, т. е. структуры, обеспечивающей хорошую стабильность в отношении окисления (и термостойкость), высокий индекс вязкости и пониженную температуру застывания. Для решения этих задач, повидимому, прежде всего должны быть использованы: 1) метод относительно низкотемпературного алкилирования с помощью $AlCl_3$, фосфорной кислоты и т. д., 2) метод конденсации в электрических разрядах компонентов, приводящих к образованию оптимальных (по основным параметрам) структур углеводородов. Далее, большую работу следует развернуть вокруг синтеза разнообразных добавок, исправляющих основные свойства масел. И, наконец, заслуживает серьезного внимания также и исследование: 1) стабильности и корродирующего действия хорошо очищенных масел, 2) влияния добавки антиоксидантов на стабильность хорошо очищенных смазочных масел. Эти и им подобные задачи следует ставить и разрешать прежде всего, разумеется, на «модельных» индивидуальных углеводородах, получаемых синтетическим путем, а затем уже на смесях этих углеводородов и на сложных смесях углеводородов, какими являются обычные продукты технологии нефти.

ГЛАВА VIII

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ТВЕРДЫХ КАУСТОБИОЛИТОВ НА МОТОРНОЕ ТОПЛИВО И РАЗЛИЧНЫЕ ДЕРИВАТЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

I. АССОРТИМЕНТ И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА ХИМИКАЛИЙ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА В США

Если мы обратимся к обзору структуры и сдвигов в современной химической промышленности США, а также ряда западноевропейских стран, то нам придется отметить, что едва ли не единственной отраслью химической промышленности, не только не испытавшей депрессии за последние годы, но, напротив, весьма бурно растущей, является промышленность органического синтеза.

Сырьем для этой промышленности, дающей искусственное волокно, пластические массы, синтетический каучук, разнообразные растворители и т. д., служит нефть (главным образом, газы крекинга и природные газы), уголь, хлопковая и древесная целлюлоза; и строится эта промышленность обычно на базе мощных гидроэлектростанций, дающих дешевый электрический ток.

Последнее, весьма важное обстоятельство объясняется высокой энергоемкостью значительной части продукции органического синтеза. В самом деле, на тонну спиртов, синтезируемых из окиси углерода и водорода, требуется не менее 2100 kWh; на тонну уксусной кислоты 5500—6000 kWh; на тонну вискозного шелка 8600 kWh; на тонну синтетического каучука 15 000 kWh и выше (в зависимости от метода и разновидности СК); на тонну ацетатного шелка 20 000 kWh, и т. д.

Таким образом, по своей энергоемкости продукция органического синтеза свободно конкурирует с металлическим алюминием и магнием и в такой же мере, как и эти последние, обосновывает необходимость строительства мощных гидроэлектростанций, а также и необходимость размещения важнейших видов промышленности органического синтеза в ближайшем соседстве с этими последними.

Весьма характерным моментом для современного этапа развития органической химической промышленности является также параллельный быстрый рост в блоке с этой промышленностью неорганических энергоемких производств — производства хлора, аммиака, азотной кислоты, располагающих колоссальными сырьевыми ресурсами в виде поваренной соли, воздуха и воды.

Для иллюстрации как темпов, так и тенденции роста отдельных видов продукции промышленности органического синтеза рассмотрим некоторые из них. Мировая продукция искусственного шелка непрерывно и быстро растет и превысила уже 1 млрд. англ. фн. [554] (доля США в этой продукции 256 млн. англ. фн.).

Интересно при этом отметить быстрый рост пропорции ацетатного (более качественного, но более энергоемкого) шелка. В 1925 г. его продукция

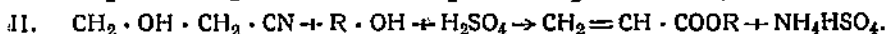
была совершенно ничтожной, а в 1935 г. она составила уже 22 % общей продукции искусственного волокна, а для вискозного шелка упала с 85 % в 1931 г. до 75 % в 1935 г. Весьма характерны также быстрые темпы роста промышленности искусственного шелка. Если перед мировой войной 1914—1918 гг. мировая продукция искусственного шелка составляла лишь 11 000 т, то уже в 1934 г. она достигла 350 000 т, причем 26 % этого производства падало на США, 18 % на Японию, 12 % на Италию, 11,5 % на Германию, 11 % на Англию, 9,5 % на Францию. Необходимо подчеркнуть, что особенно бурное развитие этой промышленности имеет место в энергично вооружающейся Японии. Там оно с 8000 т в 1929 г. поднялось до 60 000 т в 1934 г. Интересно, далее, отметить, что производство ацетата целлюлозы в США поднялось с 200 тыс. англ. фн. в 1931 г. до 11 млн. фн. в 1935 г. (т. е. за 4 года увеличилось в 55 раз). В 1935 г. было произведено 45 млн. фт.² безопасного стекла (триплекс) для автомобильной индустрии, причем на 85 % это стекло состояло из ацетата целлюлозы. Вместе с тем цена на ацетат целлюлозы значительно снизилась и не превышала в 1935 г. 50 центов за фунт.

Пре красную репутацию завоевали получаемые через ацетилен и уксусную кислоту винилиты. Производство их вследствие производственных возможностей завода в 1935 г. ограничивалось 1 миллионом англ. фн. Однако в 1936 г. в South Charleston был введен в строй новый завод с производительностью в 4 млн. англ. фн.

Повышение в промышленности органического синтеза удельного веса ацетилена, естественно, повлекло за собой рост производства карбида кальция, а также увеличение доли его, уделяемой органическому синтезу. В 1929 г. мировая продукция карбида составляла 1 400 000 т (что соответствует годовому потреблению энергии в 5 млрд. kWh), причем только 50 000 т карбида шло на нужды синтеза (так как в основном он расходовался еще на сварку и на производство цианамидов кальция). В 1934 г. мировая продукция карбида кальция достигла уже 3 млн. т, причем только в Германии на органический синтез шло 120 000 т [555] (из общей продукции здесь карбида кальция в 600 000 т). Можно предполагать, следовательно, что в мировой промышленности карбида кальция на органический синтез его выделялось уже в 1934 г. не менее 600 000 т, а в США расходовалось около половины этого количества. Кроме того, в США дополнительные ресурсы ацетилена получают за счет крекинга метана на ацетилен и водород, масштаб которого составляет уже 10 % продукции ацетилена, получаемой на базе карбида кальция.

Помимо винилитовых смол, в США развивается также производство синтетических смол из хлорированных дифенилов и из производных каучука, а также возникшее лишь в 1931 г. (Rohm & Hess Co.) производство ценностных акриловых смол.

Последние получают из этиленхлоргидрина:



Акриловые смолы дают прозрачный, как вода, продукт, используемый в оптике в качестве заместителя стекла; в силу своих высоких диэлектрических свойств он применяется, кроме того, в изоляционной промышленности; давая же превосходные лаки после растворения в органических растворителях, он используется в лакокрасочной промышленности и т. д.

Производство синтетических смол из фенолов достигло в 1935 г. 56 млн. англ. фн., из которых 8 млн. падало на альбертоли. Производство смол из мочевины с 5 млн. англ. фн. в 1934 г. увеличилось до 6 200 000 т в 1935 г. Производство сажи из метана (без которой немыслимо производство резины) достигло в 1935 г. 350 млн. англ. фн. Производство синтетического метанола с 1931 г. выросло с 5 млн. до 20 млн. англ. фн., тогда как производство

древесного метилового спирта остается на прежнем уровне (около 5 млн. англ. фн.). Производство растворителей и других химикатов алифатического ряда быстро двинулось вперед в США после того, как производством их стали заниматься крупнейшие фирмы: American Solvents Corporation, Chemical Corporation Du Pont de Nemours, Carbide and Carbon Chemical Corporation, Scharple Chemical Corporation и др. Деятельность этих предприятий по производству растворителей вначале стимулировалась, главным образом, потребностями лакокрасочной промышленности. Например, за годы с 1921 по 1929 производство растворителей в США возросло в ценностном выражении с 20 млн. до 30 млн. англ. фн., причем $\frac{2}{3}$ применения этих растворителей падали на лакокрасочную промышленность, так как лаки и краски из дорогих природных материалов в тот период довольно быстро заменялись лаками из нитроцеллюлозы или целлюлозы. О росте значения нитролаков говорят следующие цифры. Если в 1919 г. в США было выпущено 2200 т нитролаков, то уже в 1929 г. их было выпущено 55 000 т [556]. Среди растворителей, используемых не только в лакокрасочной, но и в других видах промышленности, на одном из первых мест стоят различные хлорпроизводные (дихлорэтан, трихлорэтилен и т. д.) и получаемые через этиленхлоргидрин — гликолевые препараты (последние в пересчете на гликоль изготовлялись в США в 1929 г. в количестве 15 000 т, а в 1936 г. уже в количестве до 60 000 т в год).

Из производных гликоля, получивших широкое промышленное значение, следует отметить простые эфиры гликоля — метил-, этил-, изопропил-гликоли, носящие название «целлюсольвов», сложные эфиры — моноацетат, диацетат и др., уплотненные дериваты — диэтиленгликоль (полиэтиленгликоли) и, наконец, его эфиры, известные под названием «карбитолей». Производство этих и других растворителей (например амиловых спиртов, получаемых через хлорпентан в количестве до 8000 т в году), используемых не только в лакокрасочной промышленности, но и в промышленности пластмасс и искусственного волокна, естественно, вызвало спрос на огромные количества хлора. На производство хлорорганической продукции, одни полностью, другие частично, в настоящее время работают крупнейшие хлорные заводы Америки: Westwaco Chlorin Co. (с производительностью в 145 т хлора в сутки), Dow Chemical Co. (с производительностью в 100 т хлора в сутки), United States Government Edgewood Arsenal (с производительностью в 100 т в сутки), а также некоторые более мелкие заводы, расположенные на Ниагарском водопаде.

Но на одной заводской площадке или в близком соседстве оказалось целесообразным комбинировать не только заводы по синтезу растворителей с хлорными, но также и предприятия по крекингу нефти с карбидными заводами.

Такого рода сочетание парофазного крекинга нефти (Pure-Oil Co.) с карбидными заводами (Carbide and Carbon Chemical Corporation) уже осуществлено в США и позволяет с удобством использовать в качестве химического сырья газы крекинга нефти.

Наличие мощной и рациональной производственной базы для синтеза растворителей, созданной широким спросом на эту продукцию со стороны лакокрасочной промышленности, промышленности искусственного волокна, пластмасс и т. д., привело к тому, что по мере роста масштабов производства растворителей цена на них соответственно снижалась. Стоимость, например, синтетического этанола в 1931 г. упала до 16—18 центов за галлон [557], т. е. сравнялась со стоимостью этанола брожения или даже стала ниже его. (Стоимость последнего, в зависимости от района, колеблется от 15—18 центов до 25—40 центов за галлон.) Аналогично обстояло дело и с хлорорганическими растворителями (дихлорэтаном, трихлорэтиленом, винилхлоридом и др.). Вообще, как это видно из преysкуранта Carbide and Carbon Chemical Corporation, цены на получаемые гидратацией олефинов спирты (этиловый, изопропиловый, вторичнобутиловый и т. д.), на эфиры

(целлосольв) и на хлорорганическую продукцию сравнительно мало отличаются друг от друга. Низкие цены на растворители обусловили возможность их использования и в различных новых областях применения, в частности, в производстве методами селективной очистки качественных дизельных топлив и смазочных масел, на чем мы уже останавливались выше.

Комплексная переработка нефти на качественные моторное топливо и смазочные масла, с одной стороны, и продукцию органического синтеза, с другой стороны, взаимно стимулировали развитие обеих этих отраслей промышленности. Углубление методов переработки нефти (парофазный и высокотемпературный жидкофазный крекинг) в равной мере отвечало интересам как той, так и другой промышленности. Наконец, развитие методов синтетического получения моторных топлив и масел (полимер-бензины, синтетические смазочные масла), очевидно, создало предпосылки для целесообразного маневрирования крекинг-продуктами для направления их, в зависимости от конъюнктуры спроса, на продукцию органического синтеза или на моторное топливо.

После краткой характеристики развития и современного состояния промышленности органических производных алифатического ряда в США, остановимся более детально на номенклатуре растворителей и других химикатов, производящихся лишь в одной из крупнейших американских фирм — Carbide and Carbon Chemical Corporation. Наименования важнейших производимых этой фирмой продуктов приводятся в табл. 124.

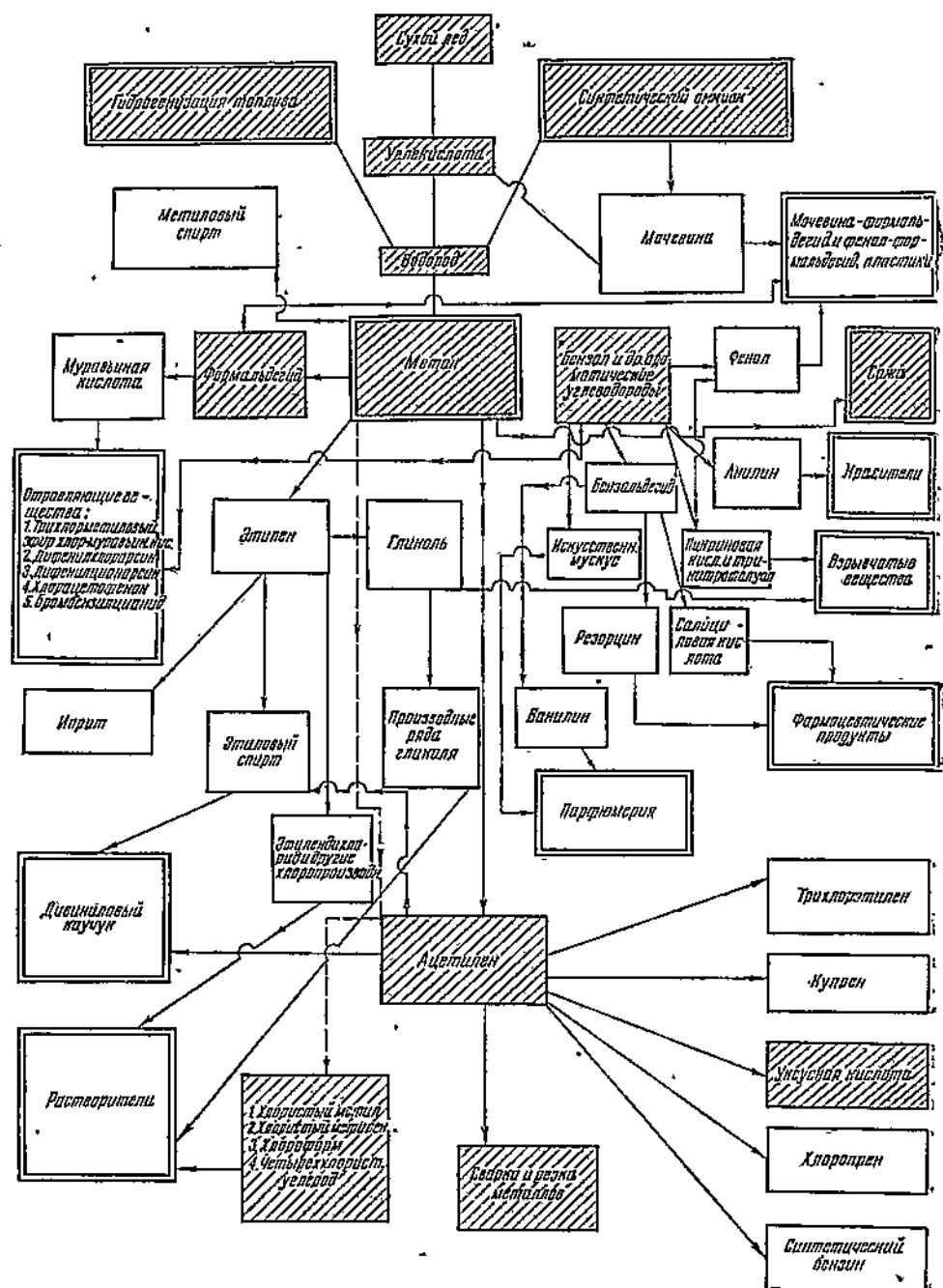
Приведенное 61 название продуктов (большая часть растворителей) представляет собою список продукции Carbide and Carbon Chemical Corporation, но далеко еще не полную номенклатуру производных промышленности органического синтеза. В этом списке отсутствуют как некоторые химикаты больших масштабов производства (уксусная кислота, купрен, ксантаты, амиловые спирты, амилхлориды и амилцианиды, хлороформ, четыреххлористый углерод, гликольдинитрат, парафлуор и др.), так и длинный ряд относительно второстепенных на данный момент продуктов (мезитилен, ацетил и нитромезитилен, диацетоновый алкоголь, окись мезитила, пентахлорэтан, каприновая кислота, янтарная кислота и т. д.).

Вся эта грандиозная номенклатура различных по свойствам продуктов промышленности органического синтеза опирается на весьма небольшое количество видов исходного сырья: газообразные олефиновые углеводороды, пентан, хлор, аммиак, окись углерода и водород, наконец, на ацетилен, получаемый из карбида кальция или крекингом метана.

Крекинг метана, дающий возможность получать водород, ацетилен, этилен, бензол и другие углеводороды ароматического ряда, может дать сырьевую базу (как это видно из схемы на фиг. 27) для важнейших в народнохозяйственном и оборонном отношении отраслей химической промышленности. Сюда относятся производства: растворителей, синтетического каучука, качественного моторного топлива, красителей, взрывчатых и отравляющих веществ и т. д. В приведенной схеме производства, уже реально осуществленные в промышленности на базе метана, помещены в заштрихованных квадратах; производства, потенциально возможные, — в более многочисленных белых квадратах.

Таким образом, метан как сырье используется еще совершенно недостаточно и в настоящее время в основном служит лишь сырьевым резервом промышленности органического синтеза. Причина этого явления заключается в большой трудности осуществления крекинга метана, в виду требующихся для этого высоких энергетических затрат. Промышленность органического синтеза в настоящее время предпочитает пользоваться в качестве исходного сырья, главным образом, олефиновыми углеводородами газов крекинга нефти, форсируя развитие этого последнего. Стремясь получать высокие выходы газов, промышленность, естественно, имеет тенденцию способствовать развитию парофазного крекинга и даже пиролиза. Однако эта тенденция наталкивается на сопротивление со стороны более

Продукт	Химическая формула	Продукт	Химическая формула
Уксусный ангидрид	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Метилцеллюлоль	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$
Ацетоацетанил	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Метилцеллюлольацетат	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$
Ацетон	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Моноэтаноламин	$\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}_2$
n-Бутиловый спирт	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Октилацетат	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$
Диэтаноламин	$(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$	Диоксан	$\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$
Диэтилсульфат	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$	Этанол	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Диэтиленгликоль	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	Этилацетат	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$
Диметилацетат	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$	Этилацетоацетат	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
n-Бутилацетат	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	2-Этилбутилацетат	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Бутилкарбонат	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$	2-Этилбутиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Бутилцеллюлоль	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$	Этиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
n-Бутиловый эфир	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$	Этиленхлоргидрин (безводный)	$\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$
Масляный альдегид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COH}$	Этилендиамин	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$
Масляная кислота	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$	Этилендихлорид	$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$
Дипропиликетон	$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	Этиленгликоль	$\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Карбитол	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$	Окись этилена	$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$
Карбитол-ацетат	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	n-Гексанол	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Целлюлоль	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{OH}$	Гексон	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
Целлюлоль-ацетат	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	Изобутиловый спирт	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Кротональдегид	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CHO}$	Октиловый спирт	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Дибутилфталат	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$	Октиловый альдегид	$\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$
Диэтилэтиловый эфир (хлорэкс)	$\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Cl}$	Пропиленхлоргидрин	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$
Изопропиловый спирт	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$	Пропиленгликоль	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Изопропилацетат	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	Пропиленоксид	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{CH}_2$
Метанол	$\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$	Трихлорэтилен	$\text{Cl} \cdot \text{CH} = \text{CCl}_2$
Метилацетат	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	Триэтаноламин	$(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}$
Метилацетоацетат	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Триэтиленгликоль	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$
Метиламиллацетат	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$	Винилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{Cl}$
Метиламиллакоголь	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	Диизопропиловый эфир	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Метилкарбитол	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{OH}$		



Фиг. 27. Продукция производных метана.

высокотемпературной промышленности качественного моторного топлива, интересам которой лучше отвечает развитие высокотемпературного жидкофазного крекинга. Этот последний вид крекинга отличается от парофазного крекинга (не говоря уже о пиролизе) более высокими выходами жидких продуктов (бензина) при меньших, однако, выходах газов крекинга, по составу, впрочем, мало отличающихся от газов парофазного крекинга. (Газ же обычного жидкофазного крекинга характеризуется низким содержанием непредельных углеводородов.)

В результате рациональное развитие методов термической переработки нефти, сопровождающих ее газов, ископаемых твердых каустобиолитов заключается в гармоническом сочетании различных методов крекинга, а также в переработке не только непредельных, но и предельных компонентов газов крекинга и природных газов. Для некоторых же районов, кроме того, значительный интерес представляет также и переработка коксовых газов, в особенности, если они уже подвергаются переработке методом глубокого охлаждения, для выделения водорода, используемого при синтезе аммиака или деструктивной гидрогенизации.

Наконец, весьма большое значение для рациональной структуры промышленности органического синтеза имеет возможность в настоящее время перерабатывать одно и то же сырье, например, олефины крекинга, в соответствии с конъюнктурой спроса на разнообразную химическую продукцию или на высокооктановый бензин.

Интересно отметить, что американцы располагают не только рационально построенной сырьевой базой: промышленности растворителей и полупродуктов промышленности органического синтеза, но и умелыми кадрами лиц, ведающих коммерческим оформлением производства многочисленных новых продуктов (что имеет чрезвычайно большое значение). О великолепно поставленной рекламе, пропаганде, быстром продвижении новой продукции к потребителю с очевидностью свидетельствует каждая книжка таких химико-технологических журналов, как *Chemical and Metallurgical Engineering*, *Ind. Eng. Chem.* и др.

Наконец, об этом же свидетельствуют периодические выставки химической промышленности.

Новинки 14-й выставки (конец 1933 г.), экспонированные под названием «Children of Depression» [558] («дети депрессии») и состоящие из препаратов, впервые внедренных в промышленность за 1931—1933 гг., и из препаратов, полученных новыми улучшенными методами, приводятся ниже. (Разумеется, перечисляются лишь продукты, имеющие отношение к теме настоящей книги, да и то не полностью.)

1. Бром из морской воды, получаемый на заводской установке в Северной Каролине по новому методу (с помощью газов крекинга, содержащих этилен и другие олефины). На заводе в минуту пропускается 26 000 галл. воды; ежемесячная продукция брома в 1939 г. достигла 500 000 англ. фн. (Dow Chemical Corporation).

2. Синтетические препараты алифатического ряда. 15 различных по свойствам новых растворителей и полуфабрикатов для дальнейших синтезов (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

3. Винилитовые смолы (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

4. Стабилизаторы окисления крекинг-бензина. Среди них особенно эффективен монобензил-р-аминофенол, который оказалось достаточным добавлять в количестве 1 фн. (0.45 кг) на 100 000 галл. бензина (Du Pont de Nemours).

5. Тиокол. Синтетический каучукоподобный материал, получаемый действием полисульфидов на дихлорэтан или дихлорэтиловый эфир. Стоек в отношении растворителей, особенно углеводов, а также кислот и слабых щелочей (Thiokol Corporation).

6. Лорол. Состоит преимущественно из лауринового спирта и получается восстановлением коксового масла под высоким давлением водорода в присутствии хромо-медных катализаторов (Du Pont de Nemours).

7. Синтетический этиловый спирт. Первые попытки промышленного его получения предприняты были еще 20 лет тому назад, но быстрое развитие и масштаб, достигающий 10 % продукции этанола брожения, это производство получило лишь в 1932/33 гг. (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

8. Хлорэкс-процесс. Очистка смазочных масел дихлорэтиловым эфиром (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

9. Понтол. Смесь первичных и вторичных высших спиртов изо- строения, получаемая синтезом из окиси углерода и водорода. Принята правительством США для денатурации алкоголя (Du Pont de Nemours).

10. Добавки к смазочным маслам для высоких давлений. Добавки G. D. 152 и G. D. 162, будучи прибавлены к маслам, увеличивают прочность пленки и способность ее противостоять действию высоких давлений. Они добавляются в количестве 1% или менее (Du Pont de Nemours).

11. Синтетические смазочные масла. Получаются крекингом парафина и полимеризацией крекинг-дестиллатов с хлористым алюминием. Отличаются высокими индексами вязкости и стойкостью к окислению (Standard-Oil Co.).

12. Т и Н-синтетическая смола. Получается из олефинов и диолефинов крекинг-дестиллатов нефти. Лаки, получаемые из этой смолы, сохнут исключительно быстро и отличаются высокой стойкостью к воде, кислотам и щелочам. (Изготавливается Dayton Synthetic Chemical; изобретение лаборатории Thomas & Hochwalt).

13. Dreff. Моющее средство, получаемое из высших спиртов, приготовляемых гидрированием жирных кислот (Procteur Camble Co.).

14. Дюпрен. Пластический полимер хлоропрена. Используется для получения стойких к углеводородам, кислотам и щелочам каучукоподобных материалов (Du Pont de Nemours).

15. Полигазолин. Получается высокотемпературной полимеризацией газообразных непредельных углеводородов — газов крекинга нефти. Температура кипения 33—203°. Октановое число 96.3 (Pure-Oil Co.).

16. Ацетометилкарбинол ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$). Имеет тенденцию медленно превращаться в кристаллический полимер, который при осторожном сплавлении переходит обратно в мономер. При контакте с воздухом превращается в диацетил, сырьем для получения которого он и является. Температура кипения 140—144°. Смешивается с водой во всех отношениях (Lucitol Corporation).

17. 2,3-Бутиленгликоль ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$). Хороший растворитель для красок. Стоек в отношении щелочей, но не кислот. Смешивается с водой во всех отношениях (Lucitol Corporation).

18. Пурезинол. Смесь полимеров олефинов и диолефинов. Побочный продукт, получаемый при очистке крекинг-дестиллатов нефти, используется в качестве заменителя льняного и других высыхающих масел (Pure-Oil Co.).

19. Винетин. Окись дивинила ($\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$) анестезирующее средство в 7 раз более сильное, чем эфир. (Marek Co.).

20. Диацетил ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$). Носитель запахов: масла, кофе, меда и т. д. Желтая жидкость удельного веса 0.997 с температурой кипения 86—90° (Lucitol Corporation).

21. Пентафен (р-третич.-амилфенол). С альдегидами образует слегка окрашенные синтетические смолы, растворимые на всех ступенях полимеризации в углеводородах и высыхающих маслах (Sharples Solvents Corporation) и др.

Новинки 15-й выставки (конец 1935 г.), собранные под названием «Children of Recovery» [559] — «дети периода восстановления», таковы:

1. R. H. 35. Бесцветный, прозрачный, смолообразный углеводород с высоким показателем преломления, стойкий по отношению к нагреванию, кислотам и крепким щелочам. Растворяется во всех растворителях, исключая низшие спирты (Du Pont de Nemours).

2. Древесная уксусная кислота. Новый усовершенствованный метод получения (D. Othmer & Gray Co.).

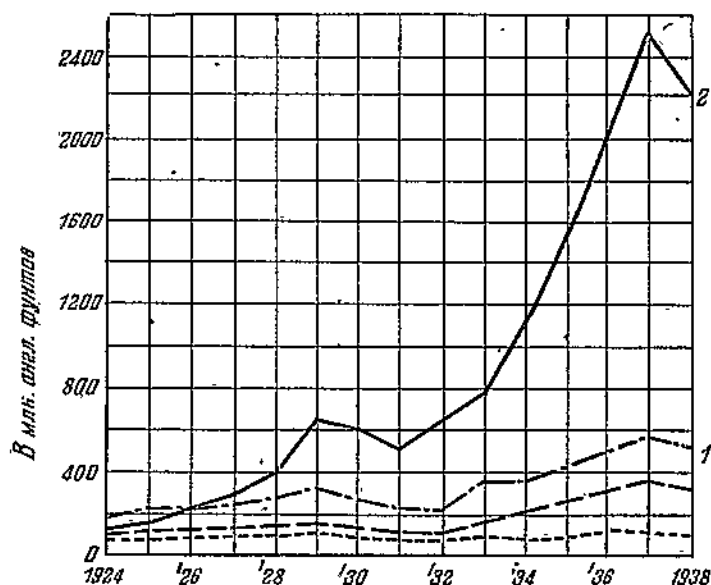
3. Новые синтетические растворители. Октиловый спирт (2-этилгексанол), октилацетат, метил-п-амилкетон, 2-этилбутилацетат обладают ценными свойствами в качестве растворителей нитроцеллюлозы, синтетических и природных смол (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

4. Октиловый альдегид (2-этилгексаноль), благодаря приятному запаху, используется в парфюмерии, а также в органических синтезах (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

5. Этилендиамин. Жидкость с температурой кипения 116° используется в синтезах медикаментов, красок, ускорителей вулканизации каучука. Хороший агент для нейтрализации, удаления альдегидов и сернистых соединений. Амин регенерируется экстракцией водой (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

6. Метилацетоацетат. Используется в многочисленных синтезах (Carbid and Carbon Chemical Corporation).

7. Новые агенты эмульсификации. Глицерин монорициномат, дигликольстеарат, дигликольолеат, дигликольлаурат (Glyco Products Co.).



Фиг. 28. Продукция производных: 1 — углеводородов каменноугольной смолы, 2 — углеводородов нефти.

8. Кристаллическая мочеви́на (из аммиака и углекислоты) используется как удобрение и для получения мочевино-формальдегидных смол (Du Pont de Nemours).

9. Маннитол. Шестиатомный спирт, получаемый гидрированием декстрозы, используется для получения синтетических смол, пластификаторов и в органическом синтезе (Atlas Powder Co.).

10. Нитроацетат целлюлозы. Невоспламеняющееся производное целлюлозы, смешиваемое со многими пластификаторами и растворимое во многих растворителях. По стойкости к действию влаги и свойствам пленки превосходит ацетат целлюлозы (Hercules Powder Co.).

11. Сорбитол. Шестиатомный спирт, получаемый гидрированием глюкозы. Используется для получения синтетических смол и для синтеза витамина С (Atlas Powder Co.).

12. Pellet D. Powder. Взрывчатое вещество, типа динамита; при взрыве дает меньшее количество отравляющих газов, нежели другие взрывчатые вещества (Hercules Powder Co.).

1937—1939 гг. характеризуются дальнейшим ростом промышленности органического синтеза жирного ряда, как это видно из обзорных статей: P. Frolich [560], B. Brooks [561], опубликований U. S. Tariff Commission¹ и т. д. Кривые на фиг. 28 показывают, что по тоннажу продукция химика-

¹ См. реферат А. Равдель. «Пром. орг. химии» № 1, 1939.

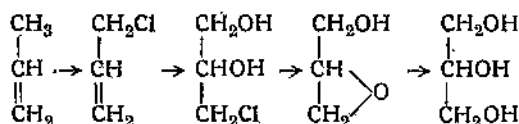
тов «не каменноугольного происхождения» уже в 4 раза превышает тоннаж более старой химической промышленности — производных компонентов каменноугольной смолы.

Залогом дальнейшего роста этой молодой промышленности является логическая связанность отдельных производств и чрезвычайное многообразие новых намечающихся возможностей.

Производство гликолей и их разнообразных производных (нитрогликолей, целлюльзов, карбитолов и т. д.) на базе этилена газов крекинга потребовало полного отделения этилена от пропилена, что было разработано Girmе с сотрудниками и затем усовершенствовано van Nuys. Успех производства гликолей обусловил и развитие производства разнообразных дериватов пропилена. Первоначально пропилен шел лишь на получение изопропилового спирта и на синтез получаемого его дегидрогенизацией ацетона. Производство ацетона по новым, более низким ценам и в количествах, превышавших потребности в нем как в растворителе, позволило затем наладить производство из ацетона кетена и через последний уксусного ангидрида. Пиролиз ацетона в кетен $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 : \text{CO} + \text{CH}_4$, открытый Wilsmore еще в 1907 г., многие годы представлял лишь академический интерес, тем более, что и выход продукта не превышал 10—20%. Однако применением принципа расайклинга при малой конверсии за проход удалось поднять выход до 70—80%. (Патенты на этот путь получения кетена принадлежат фирмам Du Pont de Nemours, Carbide and Carbon Chemical Corporation, Shele Petrole Corporation Standard-Oil Co. of New Jersey.) Давно известная реакция кетена с уксусной кислотой, приводящая к образованию уксусного ангидрида, стала одним из важнейших путей промышленного получения этого продукта и снизила цены на него до весьма низкого уровня. При производстве теперь уксусного ангидрида в количестве 177 млн. англ. фун. цена на него упала до 7.5 центов, тогда как несколько лет тому назад она составляла 30 центов. Кетен, ацетон и его высшие гомологи нашли себе и иные виды применения в качестве сырья для разнообразных химических синтезов. Кетен в растворе ацетона легко полимеризуется в дикетен, который реагируя со спиртом дает ацетоуксусный эфир, а с анилином — ацето-ацетанилид. Все эти продукты уже изготовляются Carbide and Carbon Chemical Corporation. Спирты с более чем пятью атомами углерода получают реакцией конденсации простейших альдегидов и кетонов (ацетальдегида, масляного альдегида, ацетона). Таким путем получают: бутиловый и гексиловый спирты, два вторичных гексиловых спирта, октиловый спирт, ундеканол, тетрадеканол и гептадеканол. Недавние патенты Wickert описывают 33 новых продукта конденсации получаемых из масляного альдегида (и его двух продуктов конденсации с восемью атомами углерода) и различных кетонов (метил-этил, метил-изобутил, метил-амил и т. д.). Гидрированием этих продуктов конденсации получают вторичные спирты. Действием алкилсульфатов на гексадеканол и гептадеканол получают эффективные моющие средства («Tergitol»). Всего лишь в 1936 г. Bick из New Jersey Co. обнаружил, что диизопропиловый эфир обладает превосходными антидетонационными свойствами, что представляет неожиданный контраст с очень плохими качествами в этом отношении этилового эфира. Метод получения этого эфира с помощью разведенной серной кислоты в непрерывном процессе был разработан Schneider из New Jersey Co.

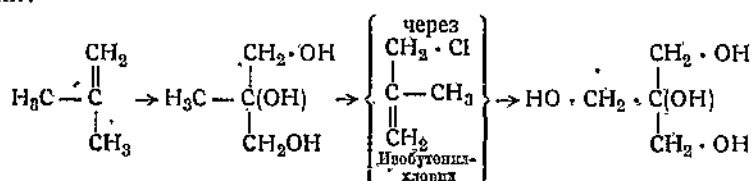
Открытия Bick и Schneider повели к производству 100-октанового топлива, служащего сейчас целям военной авиации. Указанными фактами, однако, не ограничиваются возможности промышленного использования пропилена. Levine и Cass (Du Pont de Nemours) показали, что пропилендихлорид при дальнейшем его хлорировании при низких температурах в присутствии железного катализатора и под действием ультрафиолетового света дает с выходом в 90% 1,2,3-трихлорпропан, легко гидролизуемый в глицерин. Последний может быть получен и по другому варианту синтеза с меньшими затратами хлора. Еще во время мировой войны Essex и Ward

показали, что пиролиз пропилендихлорида дает аллилхлорид ($\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$) вместо его изомера $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHCl}$, получаемого при обработке щелочью. Недавно же Engs и Redmond Groll и Hearn нашли, что при прямом хлорировании пропилена при температуре выше 200° может быть получен с выходом в 85—90% хлористый аллил. Последний при гидролизе со щелочами с хорошим выходом дает аллиловый спирт. Из спирта под действием хлорноватистой кислоты не трудно перейти к глицерину:

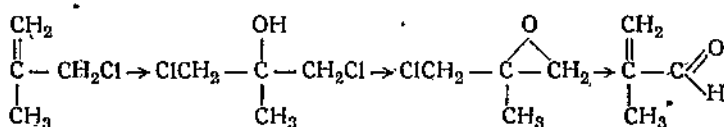


Экспериментальная заводская установка по получению глицерина из пропилена уже построена и пущена в ход в США.

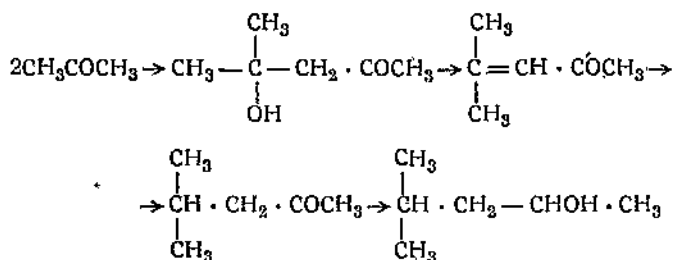
Указанные выше реакции, если исходить из изобутилена, дают β -метилглицерин:



Дальнейшим хлорированием последнего может быть получено новое тетрагидроксильное производное, которое может служить сырьем для синтеза нового взрывчатого вещества, содержащего больший процент нитрогрупп, чем нитроглицерин. Исходя из изобутиленхлорида (промежуточного продукта в синтезе β -метилглицерина), химики Shell-Laboratory приготовили ряд соединений и в частности: 1) метилаллиловый спирт (изобутенол) омылением со щелочью и 2) метилакролеин по следующему пути:



(изобутиленхлорид, присоединяя HOCl , дает дихлорпроизводное триметилкарбинола, которое при обработке известью дает хлороокись; последняя — под действием горячих разведенных кислот — образует метилакролеин). Новая низкая цена на ацетон стимулировала также синтез в заводских условиях и следующего ряда его производных. Конденсацией ацетона получается диацетоновый спирт, дегидратацией последнего — окись мезитила, а гидрированием этого неопределенного кетона — метилизобутилкетон и гексиловый спирт (4-метил-2-пентанол):



Возможности синтеза на базе этилена не менее, чем для олефинов состава $\text{C}_3 - \text{C}_4$, значительны в настоящем и перспективны в будущем. По некоторым данным, в США производство синтетического этилового спирта уже

в 1936 г. превышало 100 тыс. т [562], после того как вслед за заводом в Charleston вступил в строй также и завод в Whiting Ind. Между тем пока еще спирт получается непрямой гидратацией — действием концентрированной серной кислоты, что влечет за собой необходимость ее концентрации.

Недавние патенты Lewis, Archibald и Schneider, Schiffer и Holm и др. (Standard Oil Co., Air Reduction Co., Vacuum Oil Co.) основываются уже на использовании разведенной кислоты, но при высоких температурах и давлениях. Процесс в этих условиях ведется непрерывно и концентрирования кислоты не требуется. Далее детально разрабатывается метод прямой каталитической гидратации при высоких давлениях и в аппаратуре непрерывного действия. В настоящее время эти методы находятся еще в стадии опытной разработки и в промышленность не вошли. Несомненно, что с внедрением их в промышленность цена на синтетический этиловый спирт еще более упадет, что поведет к дальнейшему росту объема его продукции.

Из этилена и HCl получается важнейший галоидалкил — хлористый этил, который сейчас в США производится в количестве 65 000 000 англ. фн. в год. Он используется главным образом в производстве тетраэтилсвинца и этилцеллюлозы. Хлористый этил идет также на синтез этилбензола — сырья для получения стирола. В 1937 г. было получено 66 млн. фн. тетраэтилсвинца, достаточных для того, чтобы поднять октановое число 20 билл. галлонов бензина, производимого в США, на 6—7 пунктов. Дальнейший рост этого производства, равным образом как и производства этилцеллюлозы и стирола, применяемых промышленностью пластмасс, стоят вне каких-либо сомнений. Из этилена и хлора получается этилендихлорид, идущий на синтез тиокола, акрилатов, винилхлорида и винилацетатов. Следует отметить, что винилацетат может получаться как из этилена — действием на него галоида и затем ацетата натрия, образующего непредельный эфир уксусной кислоты (метод США), или же действием уксусной кислоты на ацетилен в присутствии ртутных катализаторов (методы, используемые в Канаде и в Германии). Винилхлорид может получаться также из этилена, действием едкого кали на дигалоидопроизводное или же из ацетилена в результате присоединения к нему галоидоводородной кислоты. Вопрос о том, из какого сырья исходить в данном районе — из этилена или ацетилена — решается ресурсами и стоимостью этих продуктов. В отличие от Германии, в США предпринятие до сих пор отдавалось этилену, который там расценивался в 2 раза дешевле ацетилена, получаемого из карбида кальция. Но теперь и в США начинает развиваться более дешевый по сравнению с карбидным метод получения ацетилена крекингом метана. По свидетельству В. Brooks [563], в Baton-Rouge имеется завод, синтезирующий уксусную кислоту из ацетилена, получаемого крекингом метана на ацетилен и водород. (Водород используется на имеющемся здесь же гидрогенизационном заводе.)

Внедрение в промышленность нового метода получения ацетилена, учитывая огромные ресурсы метана в США, обещает еще более увеличить промышленное значение ацетилена, используемого здесь в органическом синтезе. (В 1936 г. в США на нужды органического синтеза было израсходовано 70 000 т ацетилена.) Ацетилен, главным образом, идет на синтез уксусной кислоты, расходуемой все в больших и больших количествах для получения ацетата целлюлозы. Последний помимо промышленности искусственного волокна широко используется также и в промышленности пластмасс. В промышленности пластмасс было израсходовано ацетата целлюлозы в 1933 г. 2 482 111, в 1934 г. — 4 826 347, а в 1937 г. — 13 036 497 англ. фн. [564].

Удельный вес продуктов «не каменноугольного» происхождения в промышленности пластмасс непрерывно растет также и за счет использования и других продуктов (помимо ацетата целлюлозы).

Важнейшие продукты, получаемые на базе нефти и служащие целям промышленности пластмасс, таковы:

1. Смолы, получаемые конденсацией крекинг-остатков с формальдегидом или серной кислотой.

2. «Santoresin» — продукт, получаемый кополимеризацией олефинов и диолефинов под действием хлористого алюминия.

3. «Vistanex» — линейные полимеры газообразных олефиновых углеводородов, получаемые под действием галлоидных солей металлов и имеющие консистенцию от вязких масел до каучукоподобного материала с молекулярным весом выше 300 000.

4. Ацетат целлюлозы, получаемый действием на целлюлозу уксусного ангидрида, синтезируемого из уксусной кислоты и кетена.

5. Этилцеллюлоза, получаемая действием на целлюлозу хлористого этила или диэтилсульфата.

6. Винилитовые смолы, получаемые полимеризацией хлористого винила или винилацетата.

7. Фенол-формальдегидные смолы (фенол в количестве 43 000 000 англ. фи. получается синтетически из бензола).

8. Алкильные смолы, получаемые конденсацией двухосновных кислот с многоатомными спиртами.

9. Полисульфоны, получаемые взаимодействием непредельных углеводородов с SO_2 .

10. Тиокол, получаемый конденсацией полисульфида натрия с этилендихлоридом.

11. Неопрен, разновидность хлоропренового каучука, получаемого из ацетилена.

12. «Буна» — каучук, получаемый полимеризацией бутадиена (синтезируемого из ацетилена или из бутана — через бутилен).

Хлорированию в США подвергаются не только непредельные углеводороды газов крекинга, но и предельные углеводороды нефти. Помимо давно уже существующего и получившего большие размеры хлорирования пентанов, используемого для синтеза амиловых спиртов, недавно здесь получило промышленное осуществление также и хлорирование пропана и изобутана.

Хлорирование пропана под давлением согласно Hass и McVee дает 1,3-дихлорпропан — исходный материал для синтеза циклопропана (ценное анестезирующее вещество). Хлорирование изобутана дает третичный бутилхлорид, гидролизующийся в спирт. И хлорид и спирт используются для синтеза третич. бутилфенола, необходимого для производства растворимых в маслах фенол-формальдегидных смол. Осуществлено производство также и третич. амилфенола через третич. амиловый спирт и амилены. Алкилфенолы находят себе применение не только в промышленности пластмасс, но и как антиоксиданты.

В промышленности органического синтеза США происходит не только увеличение объема продукции и усовершенствование технологических методов получения уже внедренных в промышленную практику продуктов, но и непрерывное увеличение их ассортимента.

Новые продукты, впервые полученные в промышленных условиях в 1938 г., приводятся нами в помещаемом ниже (сокращенном) перечне [565]:

1. Ацетонилацетон, $\text{CH}_3 \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$. Бесцветная растворимая в воде жидкость (т. кип. 191.3°). Используется в качестве растворителя в промышленности пластмасс и в синтезе разнообразных циклических производных (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

2. Безводный лауриновокислый аммоний. Эмульсифицирующий агент, позволяющий эмульгировать большие количества масла в малом количестве воды (Glyco-Product Co.).

3. N-Амилстearамид. Воскообразный продукт (т. пл. $52-53^\circ$) (Sharpless Solvent Corporation).

4. Бутилкарбитацетат, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ (т. кип. 245°). Растворитель нитроцеллюлозы и синтетических смол (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

5. Капроновая кислота. Бесцветная жидкость (т. кип. 202°). Сырье для синтезов в парфюмерной промышленности, промышленности фармацевтических препаратов и в резиновой промышленности (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

6. Хлоро-4-третич.-амилофенол. Бесцветная жидкость приятного запаха (т. кип. 258—259°) (Charples Solvents Corporation).

7. N,N'-Диамилстеарамид. Желтоватое масло (т. заст. 30° F), хорошо растворимое в минеральных маслах (Sharples Solvents Corporation).

8. Дибутиловый эфир себаценовой кислоты (т. кип. 344—345°). Пластификатор, используемый в промышленности пластмасс (Resinous Products and Chemical Co.).

9. Диэтиламин. Бесцветная жидкость аммиачного запаха (т. кип. 55°). Используется в химических синтезах и в специальных антикоррозионных покрытиях (Sharples Solvents Corporation).

10. Диэтиламиноэтанол (C_2H_5)₂N(CH₂ · CH₂OH). Бесцветная гигроскопическая жидкость (т. кип. 162.2°). Эмульсифицирующий агент, сырье для синтеза разнообразных производных (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

11. Диэтиленгликоль-монолауринат. Пластификатор для смол и каучука (Glyco-Products Co.).

12. Диизопропилкарбинол (2,4-диметил-3-пентанол). Растворитель, денатурант, сырье для синтезов (Du Pont de Nemours).

13. Диизопропилкетон. Мягчитель нитроцеллюлозных пластиков, денатурант (Du Pont de Nemours).

14. Диметокситетрагликоль (диметиловый эфир тетраэтиленгликоля) (CH₃OC₂H₄OC₂H₄)₂O. Бесцветная жидкость (т. кип. 275.8°). Пластификатор (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

15. Ди-п-пропиламин (т. кип. 109—110°). Используется в химических синтезах и как антикоррозионный агент (Sharples Solvent Corporation).

16. Этилпропионат, CH₃ · CH₂ · COOC₂H₅. Растворитель нитроцеллюлозы и лаков (Du Pont de Nemours).

17. Амиды, амины и эфиры жирных кислот. Агенты для флотации, моющие средства, ингредиенты инсектофунгицидов и т. д. (National-Oil Products Co.).

18. «Flexol», (C₇H₁₅CO) : C₂H₄(C₂H₄O)₂. Пластификатор для природных и синтетических смол. Увеличивает гибкость нитроцеллюлозных пленок при низких температурах (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

19. Изобутилундециленамид. Усиливает действие пиретрума и применяется в смеси с последним как инсектицид (Du Pont de Nemours).

20. Изопропаноламин, (CH₃ · CHOH · CH₂)ⁿN. Смесь моно-, ди- и триизопропаноламинов. Применение то же, что и у триэтанолamina (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

21. Моноизобутиламин, (CH₃)₂CH · CH₂ · NH₂. Инсектицид, сырье для синтезов (Du Pont de Nemours).

22. Моно-п-пропиламин. Жидкость аммиачного запаха (т. кип. 49°). Применяется как антикоррозионный агент и в виде мыла с жирными кислотами как эмульгирующий агент (Sharpler Solvents Corporation).

23. Неопрен G. Новый тип хлоропренового каучука, обладающий менее резким запахом (Du Pont de Nemours).

24. Nylon. Новый вид синтетического волокна, представляющего собою полимер амидов, имеющий протеиновую химическую структуру. Запатентована в Seaford Del (Du Pont de Nemours).

25. N-Октилстеарамид. Воскообразный продукт (т. пл. 40.3—42.5°). Полностью растворим в минеральных маслах.

26. Фенил-целлосольв, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OH$. Жидкость (т. кип. 245.2°), частично растворимая в воде. Растворитель целлюлозных пластиков и смол (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

27. Ф о р о н, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$. Растворитель нитроцеллюлозы, сырье для разнообразных синтезов (Carbide and Carbon Chemical Corporation).

28. Полихлоропентаны. Хлорированные углеводороды, содержащие 65.4% хлора (Sharples Solvents Corporation.)

29. Триэтиламин. Бесцветная жидкость (т. кип. 89°), полностью растворимая в холодной воде и ограниченно в теплой (Sharples Solvents Corporation).

30. «Vistane» (Polybutene). Высокомолекулярные каучукоподобные углеводороды. Могут применяться для компаундирования с каучуком или в качестве изоляционных материалов (Standard Development Oil Co. и Solvents Chemical Corporation).

В 1940 г. данные об этом интересном продукте из патентной литературы проникли в общую журнальную литературу [565a].

Быстрый рост спроса на ацетилен и газообразные углеводороды олефинового ряда, как основные виды сырья промышленности органического синтеза, а также стремление изыскать дешевые пути получения диолефиновых углеводородов (для синтеза каучука, пластических масс и др. продуктов), способствовали развитию за последнее время исследований по пиролизу и каталитическому дегидрированию предельных и непредельных компонентов газов крекинга. Некоторые итоги этих исследований сообщены недавно в обзорной статье J. Morrell [566].

Пиролизом газов крекинга при температурах выше 1100°, как это видно из табл. 125, можно достигнуть значительных выходов ацетилена.

Таблица 125

Температура °C	Время контакта в сек.	Выхода в литрах на 100 л крекинг-газа		
		пропилена	этилена	ацетилена
1000	0.0090	10.9	29.5	—
1100	0.0075	7.4	41.0	7.0
1200	0.0065	2.8	31.5	14.9
1300	0.0058	2.4	24.8	25.2
1400	0.0050	0.96	15.0	42.0

При пиролизе пропана и бутана при более низких температурах преобладающей реакцией является реакция дегидрирования, что дает возможность получать с хорошими выходами пропилен и бутилен. На заводских установках при пиролизе бутана при 1000—1100° и под давлением 700—1000 фн. выход бутиленов превышает 40%. Еще выше выхода непредельных углеводородов при каталитическом дегидрировании. По сообщению Grosse, дегидрирование бутана над окисями хрома, ванадия и титана, нанесенными на глину при 500—750° и объемной скорости от 500 до 10 000 дает олефины с выходами порядка 80% и почти чистый водород. Крекинг с образованием метана и этилена в этих условиях является минимальным. Аналогичных результатов по дегидрированию достигли Groll и Robert [567]. Они отмечают, что для успешного протекания реакции необходимо присутствие небольших количеств воды (мономолекулярного слоя на катализаторе).

Диолефиновые углеводороды (бутадиен, изопрен и др.), в свою очередь, могут быть получены с хорошими выходами, как пиролизом, так и каталитическим дегидрированием жидких и газообразных предельных и непредельных углеводородов. Tropsch, Egloff и Morrell показали возможность

получать олефины с выходом в 49% и диолефины с выходом в 85% при пиролизе газойля при температуре 950° и давлении 175 мм и времени контакта 0,05 сек. Значительно выше выхода бутадиена и изопрена при каталитическом дегидрировании соответствующих олефиновых углеводородов.

По сообщению G. Egloff, двухстадийный процесс каталитического дегидрирования бутана в бутилены и бутилены в бутадиен кладется в основу принятого в США метода синтеза бутадиена в промышленности синтетического каучука. Таким образом, американцы развивают эту промышленность по новому, оригинальному пути, отличному от принятых как у нас, так и в Германии.

Заканчивая на этом наш краткий очерк современного состояния молодой, но быстро растущей промышленности синтетических продуктов алифатического ряда в США, еще раз отметим характерные черты этой промышленности, именно:

1. Комплексный характер производства разнообразных растворителей и полупродуктов лакокрасочной промышленности, промышленности пластмасс, искусственного волокна и т. д. на крупных предприятиях типа комбинатов.

2. Тесный блок заводов по синтезу органических продуктов с предприятиями, перерабатывающими нефть на моторное топливо.

3. Наличие у заводов, производящих полуфабрикаты промышленности органического синтеза, хорошей энергетической базы (дешевой гидроэлектроэнергии), а также тесный блок этих заводов с энергоемкими предприятиями неорганической химической технологии с заводами, производящими хлор, аммиак, азотную кислоту.

4. Наличие прекрасно налаженной и высокодифференцированной базы для исследований и начального технологического оформления новых синтезов, а также для продвижения получаемой при этом продукции к потребителю.

Указанные характерные обстоятельства обуславливают собой то, что здание промышленности органического синтеза (т. е. лакокрасочной промышленности, промышленности пластмасс, искусственного волокна и т. д.) действительно стоит в США на твердом фундаменте.

II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СССР. ЗАДАЧИ ЭТОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ТРЕТЬЕМ ПЯТИЛЕТИИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ В КОМПЛЕКСЕ С ЗАДАЧАМИ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАЧЕСТВЕННЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Вторым пятилетним планом была определена выработка по промышленности пластмасс, лаков и красок, синтетического каучука, анилиноокрасочной, химико-фармацевтической в 1936 г. в размере 700 млн. руб. и на 1937 г. — в размере 850 млн. руб. Эти задания были перевыполнены. Основное перевыполнение имело место по промышленности синтетического каучука и пластмасс, где натуральная выработка уже в 1936 г. отвечала масштабам, заданным на конец второй пятилетки [568]. Однако эти результаты и то, что пять отраслей молодой промышленности органического синтеза (без искусственного волокна) в 1,5 раза превысили обороты всей основной химической промышленности, еще ни в каком случае не могут быть признаны достаточными.

Основным недостатком нашей промышленности органического синтеза является отсутствие дешевой энергетической базы и продолжающаяся недооценка чрезвычайной важности располагать такой базой. Анализ состояния нашей промышленности органического синтеза показывает, что, за исключением промышленности СК, мы сильно отстаем от США и не

только по абсолютным цифрам выработки, но и по темпам роста, качеству выпускаемых изделий, а также и по их себестоимости.

В самом деле, производство, например, фенольных пластиков достигло в США к 1935 г. 56 млн. фн. (или 28 000 тн.) и из них на долю альбертолей падало 4000 тн. Мочевины в США вырабатывается около 3000 тн. в год. Мощность действующих заводов по выработке винилитовых смол достигает в США 2000 тн. Вообще следует отметить, что если по темпам роста наша промышленность пластмасс менее отставала от американской, по сравнению, например, с лакокрасочной промышленностью, то это объясняется тем, что она шла по линии наименьшего сопротивления, форсируя, главным образом, производство формовочных и прессовочных изделий из низкокачественных пластиков. Между тем производство бесцветных высококачественных пластиков обслуживает не только производство предметов роскоши. На Западе уже появляются трудно различимые аэропланы-истребители, целиком сделанные из таких бесцветных пластиков.

Ацетат целлюлозы производится в США только для промышленности пластмасс в количестве 4300 тн. Нитролаки в США уже в 1929 г. производились в количестве 55 000 тн. Нитрогликоли уже в 1932 г. производились в США в количестве 4000 тн.

Но особенно плохо у нас обстоит дело с растворителями, полупродуктами и исходным сырьем промышленности пластмасс и лакокрасочной.

Для ацетата целлюлозы и для производства других ацетатов нужны большие количества уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Крайне необходимо, конечно, строительство по крайней мере одного-двух больших заводов уксусной кислоты на базе ацетилена (из карбида или метана), производимого на дешевой гидроэлектроэнергии.

Амиловые спирты хлорированием пентана нефти в США получают в количестве 8000 тн. В США изопропиловый спирт готовится фирмами: Melco Chemical Co. и Standard Oil Co. of New Jersey с 1919 г. С 1932 г. этот спирт готовится также Standard Alcohol Co. [569]. В 1922 г. производство изопропилового спирта возросло уже до 5 600 000 л. Производство изопропилового спирта (который продается в США цистернами) продолжает расти, причем 1936 г., как отмечалось выше, создал предпосылки для дальнейшего роста этого производства.

Заводские установки по получению вторичных бутилового, амилового, гексилового, гептилового и октилового спиртов, а также третичных бутилового и амилового спиртов имеются у фирмы A. D. Little Co. в Тивертоне и у Carbide and Carbon Chemical Corporation.

Синтетический метанол в США в 1935 г. получался в количестве 8200 тн. (причем за 5 лет мощность производящих его заводов возросла в 5 раз); Синтетические спирты у нас производятся в малых количествах за исключением метилового, где в результате недавнего пуска второго завода синтетического метанола был изжит дефицит в этом продукте. Трихлорэтилен и другие хлорорганические растворители, в частности и в особенности хлорэкс, метилендихлорид и другие, нужны нам в значительных количествах и по невысокой цене, особенно в виду предстоящего их использования в производстве качественных смазочных масел методами селективной очистки. Далее, нам, конечно, нужны гликоли, дигликоли и их эфиры и другие многочисленные производные гликолей. В США производные гликолей в пересчете на этиленгликоль уже в 1936 г. производились в количестве 60 000 тн.

Наконец, производство синтетического дивинилового каучука по методу покойного С. В. Лебедева. Эта отрасль промышленности органического синтеза по справедливости является нашей гордостью. С нею мы справились без иностранной помощи и достигли в ней значительных количественных успехов. В США это производство налаживается лишь в самое последнее время, так как там считали возможным ограничиваться до сих пор лишь производством относительно небольших количеств некоторых спе-

циальных видов синтетического каучука (хлоропреновый каучук, тиokol). Дивинил получается здесь, как отмечалось выше, по пути, отличному от нашего, — из бутана, дегидрируемого в две стадии: сначала до бутилена, а затем до бутадиена. Этот метод следовало бы также заимствовать и нам, как в целях экономии этилового спирта, так и в виду того, что мы также располагаем значительными ресурсами бутана. Германия имеет небольшое пока производство дивинилового СК, синтезируемого через ацетилен и 1,3-бутиленгликоль.

Ведущая отрасль нашей промышленности органического синтеза — промышленность СК — должна, конечно, развиваться и в третьем пятилетии, и тогда, конечно, в еще большей степени возрастут те трудности, перед которыми она стоит сейчас, а именно трудности с обеспечением исходным сырьем и с рациональной организацией переработки грандиозных отходов СК. Страхуя и экономя пищевые ресурсы страны, мы, очевидно, хотя бы часть спирта (минимально 25%), необходимого для заводов СК, должны получить синтетическим путем.

Организация производства синтетического этанола (хотя бы и весьма больших размеров) при наличии большой коксохимической и большой нефтеперерабатывающей промышленности для нас не может представить затруднений. В 1936 г. в Союзе было выжжено 19,8 млн. т кокса, что дало в коксовых газах 237,6 тыс. т этилена (или потенциально 350 000 т этилового спирта). Правда, производство здесь этилового спирта не может быть дешевым, так как не дешево будет стоить его концентрация с 2 % содержания этилена в коксовых газах. Однако сейчас, даже в предприятиях по синтезу аммиака, работающих по методу глубокого охлаждения, где этилен получается в концентрации свыше 50 %, у нас происходит обратное смешение его с метаном для последующего сжигания в качестве топлива под котлами (1). Между тем, при использовании этилена этих предприятий мы бы из 15 000 т этилена получили 23 400 т весьма дешевого этилового спирта (при комбинировании производства спирта с производством азотных туков). Что же касается нефтеперерабатывающей промышленности, то даже если мы оставим в резерве (на нужды производства полимер-бензинов) газы жидкофазного крекинга, все же одни только газы пиролиза получают ежегодно в количестве свыше 200 000 т с концентрацией этилена в 20 %, что дает нам свыше 40 000 т этилена. Наконец, сама промышленность СК при достижении ею условного масштаба 100 000 т будет располагать — среди разнообразных отходов СК — 14 500 т этилена, который здесь, конечно, наиболее целесообразно было бы превращать в этиловый спирт.

Таким образом, суммируя наиболее легко осваиваемые ресурсы этилена на заводах синтетического аммиака, пиролиза и СК, получим суммарную продукцию этилена в 85 600 т, что дает уже возможность получить 130 000 т спирта, или 10 % его выкурки по Союзу в 1936 г. и 30 % потребности в спирте производства СК при условном масштабе его в 100 000 т.

Необходимость обеспечить хотя бы часть продукции дивинилового СК за счет синтетического этанола диктуется рядом соображений. Повидимому, себестоимость тонны синтетического этанола и в условиях Союза будет ниже себестоимости тонны спирта, получаемого из ресурсов сельскохозяйственного характера. Ниже также и капитальные затраты [570].

Кроме того, на случай осложнений военного характера, необходима, конечно, известная перестраховка сельскохозяйственных ресурсов, имеющих пищевое значение. Следует, однако, отметить, что тенденция передавать этилен газов пиролиза полностью на синтез этилового спирта неизбежно должна столкнуться с стремлением нефтеперерабатывающей промышленности рационализировать пиролиз в интересах производства высокооктанового моторного топлива, например по рассматривавшейся выше схеме Центрального института авиационных топлив и масел (Н. А. Бутков). По этой схеме жидкие фракции продуктов пиролиза подвергаются гидрогенизации, высшие газообразные олефиновые углеводороды

(пропилен, бутилен) полимеризуются на бензин, а этилен частично идет на синтез этилбензола. В результате этилен для нужд того или иного химического синтеза остается в количестве всего 10—14% (вместо 20%) и исчезают высшие гомологи этилена. Далее, следует отметить, что на этилен как сырье предъявляется спрос не только со стороны производства синтетического этанола, но и со стороны производства других алифатических химикатов, например дихлорэтана, этиленгликоля, целлосольва, этиленхлоргидрина (используемого, помимо синтеза растворителей, на получение индиго, иприта и т. д.), хлорэкса и т. д.

Использование части перечисленных (наиболее дешевых и легко осваиваемых) ресурсов этилена на производство этилбензола, целлосольва, этиленгликоля, этиленхлоргидрина и т. д., конечно, снизит намеченную программу производства синтетического этанола, примерно, на 50—60%. Однако эти потери с избытком могут быть перекрыты в результате: во-первых, использования для производства синтетического этанола или препаратов гликолевого цикла и этилена газов жидкофазного крекинга и, во-вторых, строительства специализированного комбината органических производств, опирающегося на блок новых заводов по пиролизу и парофазному (или каталитическому) крекингу нефти, а также по каталитическому дегидрированию пропана и бутана. Учитывая нецелесообразность использования газов жидкофазного крекинга в промышленности органического синтеза (вследствие малой концентрации в них олефинов), следовало бы проводить их пиролиз, в частности и высокотемпературный, на ацетилен.

Необходимость уже в третьей пятилетке строительства такого комбината и принципы рационального его построения в интересах как промышленности органического синтеза, так и промышленности качественного моторного топлива очевидны из изложенного выше.¹

Для иллюстрации принципов организационного построения такого комбината мы приводим эскиз одного из вариантов построения комбината на базе нефтеперерабатывающих заводов на Волге и планируемой здесь же ГЭС.

Основная прогрессивная идея этого комбината заключается в направлении метана и других предельных компонентов газов крекинга (вместо обычного сжигания под котлами) частью на конверсию на водород (идущий на нужды гидрогенизации), частью на электрокрекинг, в целях получения ацетилена — основного сырья для важнейших видов продукции органического синтеза. Масштабы производства отдельных видов продукции на базе как ацетилена, так и этилена (т. е. масштабы производства уксусной кислоты и ее дериватов, трихлорэтилена, этилового спирта и дивинилового СХ дихлорэтана и этиленхлоргидрина и т. д.), разумеется, являются условными и подлежащими уточнению в период строительства комбината, а потому мы их и не приводим. Не составят затруднений также и хотя бы ежегодные видоизменения в ассортименте и в количествах выпускаемых отдельных видов продукции и в процессе работы комбината, что является характерной особенностью промышленности органического синтеза, отличающей ее от других видов промышленности. В самом деле, хлор установленной мощности электролиза по желанию может направляться преимущественно как на продукцию ряда ацетилена, так и ряда этилена в соответствии с конъюнктурой спроса на эти виды продукции. Если наличные контингенты этилена и ацетилена будут превышать размеры спроса на соответствующую продукцию химической промышленности, то не представит затруднений полимеризовать эти непредельные углеводороды на высокооктановый бензин. Наличие производства этого рода полимер-бензинов всегда будет составлять резерв для быстрого форсирования на основе как этилена, так и ацетилена специальных химических производств.

¹ См. также статьи о комбинате органического производства: Л. И. Логвинovichа — П.О.Х., № 1 (1936) и А. Д. Петрова — П.О.Х., № 22 (1936).

Условным в схеме является завод парофазного крекинга.

В случае количественного превышения требований на высокооктановый бензин по сравнению с требованиями на продукцию химического синтеза, он может быть заменен частично или полностью заводом каталитического крекинга. Условны также масштабы производства синтетического аммиака и мочевины, взятые в соответствии с отходами углекислоты, получаемой при конверсии метана. Разумеется, их не трудно и уменьшить за счет снижения количества работающих на нефтяном коксе газогенераторов, в случае более низкого спроса на азотные туки. Полная же утилизация углекислоты, получаемой при конверсии метана, вряд ли вообще возможна, по крайней мере в ближайшем будущем, и это обстоятельство, по нашему мнению, должно снижать масштабы конверсии метана и стимулировать развитие его термического и электрического крекинга.

Характерным моментом схемы является отсутствие производства вторичного бутилового и высших (гексилового и октилового) спиртов и сохранение ресурсов пропилена и бутиленов полностью за промышленностью качественного моторного топлива, т. е. главным образом за производством высокооктановых добавок.

Возможность этого обстоятельства вытекает из факта наличия у нас большой промышленности дивинилового СК с ее колоссальными отходами.

Выхода высших спиртов в жидких отходах производства СК таковы: бутилового спирта 6% на каучук, гексилового 1% на каучук и октилового 0.07% на каучук, что, при условной программе 100 000 т СК составит: 5 760 т бутилового спирта, 900 т гексилового спирта и около 100 т октилового спирта. Кроме того, в газообразных отходах находятся: псевдобутилен (в количестве 18% на каучук) и амилен (в количестве 3% на каучук). При программе производства СК в 100 000 т мы, следовательно, будем иметь 17 280 т псевдобутилена и 2880 т амилена, что нам могло бы дать 3400 т амилового и около 20 000 т вторичнобутилового спирта (при осуществлении в этой промышленности гидратации бутилена и амиленов).

Таким образом, крупная промышленность СК в состоянии дать бутиловый и высшие спирты в весьма значительных количествах, а потому вряд ли для промышленности растворителей (имеющей возможность, кроме того, для получения первичного бутилового спирта базироваться на ресурсы сельскохозяйственного характера) представится необходимым претендовать на высшие гомологи этилена в газах пиролиза и крекинга. К тому же требования на пропиловый, бутиловый и амиловые спирты со стороны лакокрасочной промышленности едва ли превысят 15 000 т в пределах III пятилетия, а эта отрасль промышленности является важнейшей областью потребления высших спиртов. В результате мы должны отметить, что и при учете остальных возможных потребителей требования на все высшие спирты вместе взятые, вероятно, не превысят 50—60 000 т, а на вторичный бутиловый спирт, повидимому, будут ниже 25 000 т. Таким образом, часть ресурсов псевдобутилена промышленности СК может быть направлена на изомеризацию в изобутилен и на синтез триметилкарбинола или р- третич-бутилфенола и т. д.

Следует отметить также, что за использование псевдобутилена промышленности СК на нужды химического синтеза говорит также то обстоятельство, что псевдобутилен после полимеризации дивинила на каучук получается здесь в концентрации до 95%, следовательно, является более ценным сырьем, нежели псевдобутилен газов крекинга, нуждающийся еще в концентрации.

В случае освоения нового процесса каталитического дегидрирования бутиленов в бутadiен еще целесообразнее, конечно, эти ресурсы псевдобутилена превращать не в спирт, а в бутadiен. Намеченная в схеме комбинация (нефтеперерабатывающие заводы — ГЭС) передача большей части установленной мощности ГЭС на нужды промышленности органиче-

ского синтеза представляется нам необходимой, но ещё недостаточной мерой в интересах развития этой важнейшей отрасли народного хозяйства.

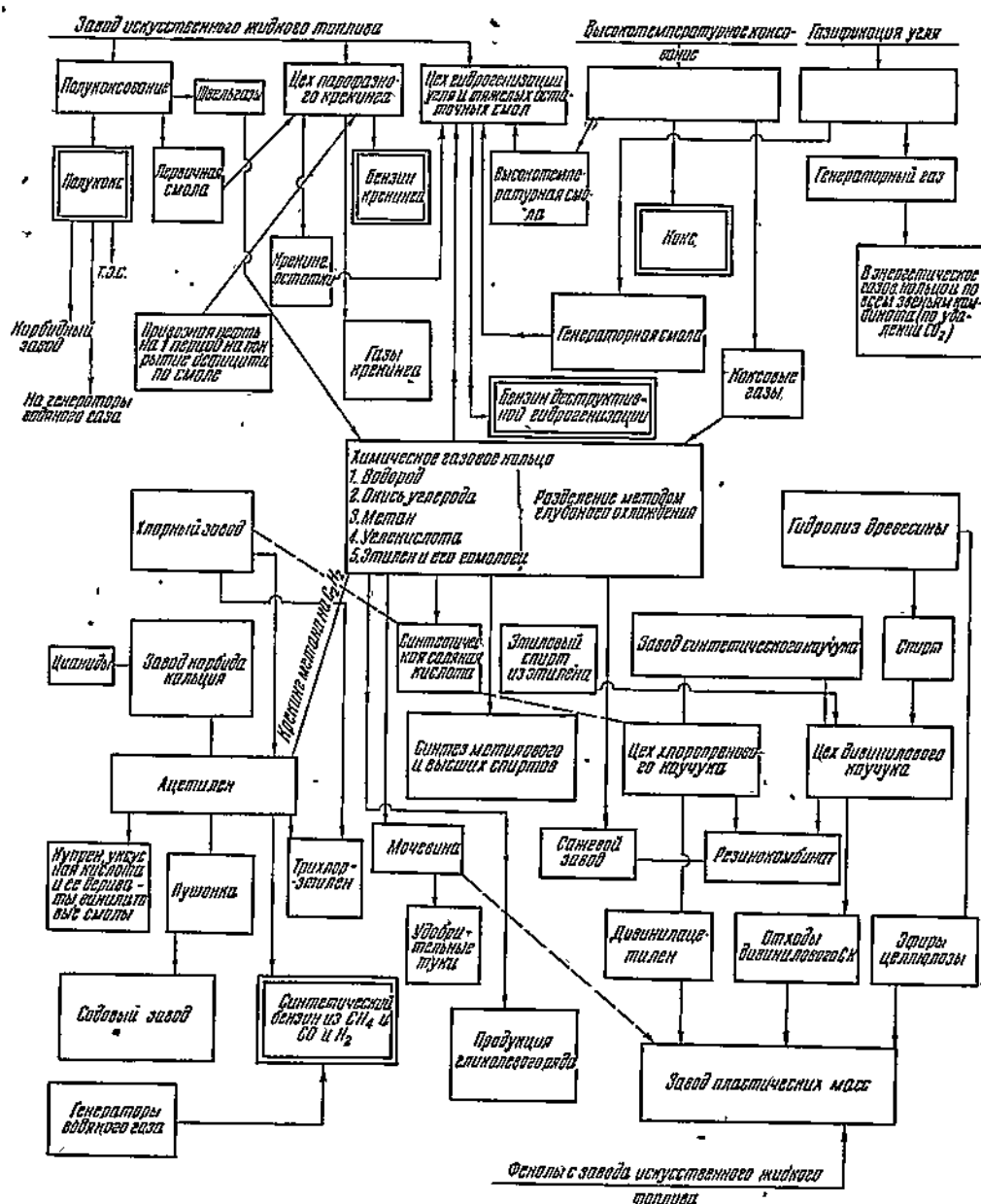
Какие же другие потенциальные энергетические точки могли быть намечены, помимо волжских ГЭС?

Вряд ли может быть речь о размещении значительной доли производства продукции промышленности органического синтеза в рамках Ереванского и частично, может быть, Кура-Рионского комплексов, так как, по крайней мере, часть этой продукции нецелесообразно транспортировать к востоку и к северу от Москвы, да и с энергетическими и сырьевыми ресурсами в Закавказье дело обстоит не настолько блестяще, чтобы стоило здесь особенно значительно форсировать строительство гидростанций и размещать большую энергоемкую промышленность органического синтеза. Второй точкой, на которой должны концентрироваться усилия по строительству промышленности органического синтеза (и связанной с ней промышленности качественного моторного топлива), по нашему мнению, должен явиться углехимический комплекс в одном из районов Сибири. До пуска в ход ГЭС потребности в энергии первых очередей параллельно строящегося химкомбината могут быть наилучшим образом устроены за счет тепловой электрической станции. Последнюю здесь можно и целесообразно комбинировать с заводами полукоксования в плане, детально изложенном в введении к настоящей монографии при рассмотрении соответственной практики в этом отношении Англии и Германии. Кроме того, полукоксы могут пойти на получение водяного газа, на производство карбида и другие промышленные нужды.

Само собой разумеется, что строительство углехимкомбината сможет обеспечить наиболее острые потребности Сибири в своем моторном топливе и, в частности, в синтетическом моторном топливе, получаемом на базе ископаемых твердых каустобиолитов (сапропелитов и гумусовых углей) методами полукоксования и деструктивной гидрогенизации, а также крекинга смол и синтеза из газов.

На фиг. 30 мы приводим эскизную схему первоочередных предприятий условного углехимического комплекса. В построении этой схемы нашли отражение те же общие принципы, которые были приняты во внимание и в схеме нефтеперерабатывающие заводы — ГЭС (см. фиг. 29). Основным звеном здесь является получение синтетического моторного топлива из угля (методами полукоксования, крекинга, деструктивной гидрогенизации и синтеза из газов), вполне аналогичное получению качественного моторного топлива из нефти в комбинате нефтеперерабатывающие заводы — ГЭС. Как и в этом последнем комбинате, гидроэлектроэнергия расходуется, главным образом, на производство карбида кальция и на крекинг метана и частично на получение электролизом хлора. Деструктивной гидрогенизации здесь подвергаются тяжелые остатки смол и уголь. Малые контингенты газов крекинга и наличие коксовых газов диктуют здесь получение водорода для целей гидрогенизации вести методом глубокого охлаждения, создающим предпосылки для организации химической переработки и остальных компонентов газов «химического кольца» (т. е. коксовых газов, газов швелования и крекинга). Характерным отличием этого комплекса является очевидное превалирование возможностей для синтеза производных ряда ацетилен и недостаточность ресурсов для получения производных ряда этилена, обуславливаемая малыми масштабами крекинга (при распространении этого последнего лишь на первичные смолы).

Помимо использования в качестве основного сырья — угля, особенно сильно комбината является (обуславливаемый сырьевыми ресурсами района), большой масштаб гидролиза древесины муравьиной кислотой. Последняя может получаться из метилового спирта. Большой интерес, однако, представляла бы также разработка метода получения муравьиной кислоты из CO_2 и H_2 под действием электрических разрядов.



Фиг. 30. Эскизная схема углехимического предприятия.

В заключение еще раз отметим, что приведенные на фиг. 29 и 30 схемы условных комбинатов являются только схемами, иллюстрирующими основные принципы построения комбинатов. Конкретные ассортименты производимой в каждом комбинате химической продукции могут не только сильно различаться между собою (особенно в части конечной продукции), но и варьировать внутри каждого комбината от года к году в соответствии с конъюнктурой спроса, качественными сдвигами внутри отдельных отраслей промышленности органического синтеза и т. д.

Итак, какие же преимущества для промышленности органического синтеза и промышленности качественного моторного топлива представляет комплексное их построение на базе гидроэлектростанций?

Промышленности моторного топлива нужны преимущественно жидкие

фракции продуктов термической переработки нефти и угля; промышленности органического синтеза — преимущественно газообразные продукты. Комплексное построение дает возможность вести целесообразное разделение как жидких, так и газообразных продуктов термической переработки угля и нефти между этими видами промышленности, а также маневрировать с передачей то большей, то меньшей части того или иного сырья на нужды производства или моторного топлива или химической продукции в соответствии с конъюнктурой спроса. В результате промышленность органического синтеза приобретает разнообразную и дешевую сырьевую базу, что при сочетании с дешевой энергией дает ей возможность предельно снизить себестоимость своей продукции; это имеет немаловажное значение, как неоднократно отмечалось выше, в частности, и для промышленности моторных топлив и смазочных масел. Однако промышленность моторных топлив и смазочных масел выигрывает при этом не только в себестоимости изооктана, диизопропилового эфира, хлорэкса, парафлюу и т. д. Количественный рост промышленности органического синтеза стимулирует развитие высокотемпературных форм крекинга нефти, а также термического и электрического крекинга метана, что создает новые возможности для получения качественного, высокооктанового моторного топлива. Одновременно создаются предпосылки также и для количественного роста продукции высокооктановых моторных топлив, так как комплексная переработка сырья в рамках комбинатов и дешевая гидроэлектроэнергия стимулируют возникновение и развитие методов деструктивной гидрогенизации (на базе крекинг-остатков и каменного угля), а также синтеза из газов, характеризующихся высокой энергоемкостью.

ГЛАВА IX

ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ С ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ 100 И ВЫШЕ

С 1922 по 1931 гг. октановое число среднего торгового образца бензина выросло с 43 до 61, а бензина 1 сорта с 51 до 68. В последующие годы этот неуклонный рост октановых чисел бензиновой продукции продолжался.

Так, например, в США изменение по годам средних степеней сжатия в автомоторах и октановых чисел у средних автобензинов оказалось следующим:

	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Степень сжатия	5.29	5.57	5.72	5.99	6.16	6.25	6.31
Октановое число	61	65	69	69	69	70	72

Октановые числа премиальных автобензинов значительно выше и достигают 82. Изменение по годам средних октановых чисел авиационных бензинов гражданской и военной авиации видно из следующих цифр:

	Военная авиация США	Гражданская авиация США
1932	82.2	73.0
1933	87.3	78.9
1934	90.2	80.4
1935	91	83
1936	93	85
1937	95	87
1938	98 и 100	89

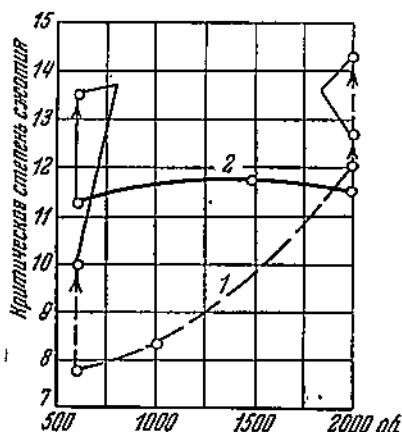
Исключительная важность для авиации использования возможно высокооктановых топлив ясна из следующего. Аэроплан на 100-октановом топливе развивает скорость на 35 миль в час большую по сравнению с скоростью, которую он в состоянии дать на моторном топливе с октановым числом 92 [100]. И далее переход от моторного топлива с октановым числом 87 к изооктану дает экономию в весе топлива, необходимого на перелет определенной дистанции, в 25 %. Таким образом 100-октановое топливо в настоящий момент наилучшим образом разрешает проблемы скорости и дальности полета.

Рост октановых чисел средних образцов бензина оказался возможным благодаря смешению бензинов прямой гонки с более высокооктановыми бензинами: газовым, крекинга и реформинга, синтетического из газов (полимер-бензина).

Что же касается 100-октановых бензинов, то возможность их производства возникла лишь вслед за введением в практику промышленного использования добавок к бензинам разнообразных индивидуальных соединений высоких антидетонационных свойств.

Мы уже упоминали из добавок этого рода об: этиловом спирте, бензоле, изооктане (2,2,4-триметилпентане) и диизопропиловом эфире. Добавление

к бензину спирта и бензола широко распространено в Германии, добавление изооктана и диизопропилового эфира — в США. Успех изооктана-получавшегося первоначально лишь гидрированием диизобутилена, синтезируемого из изобутилена газов крекинга, повлек за собой, как уже упоминалось выше, разработку метода синтеза технического изооктана алкилированием изобутана бутиленами под действием серной кислоты, в результате чего ресурсы изооктана по крайней мере удваиваются. Дальнейшее расширение контингента добавок из ряда разветвленных парафиновых углеводородов намечается в результате работы Р. Сатер и J. Campbell [571], показавших, что некоторые синтетические деканы являются добавками, обладающими высокими антидетонационными свойствами. Этими авто-



Фиг. 31. Сравнительная приемистость изооктана и изодекана к т. э. с.

рами были изучены деканы, получающиеся в результате гидрирования диамиленов, синтезируемых из спиртов: диэтилкарбинола, метил-изопропилкарбинола, диметилэтилкарбинола и из углеводородов: ас-метилэтилэтилена, триметилэтилена, изопропилэтилена и пентена-1. Оказалось, что в отличие от деканов, получаемых из изопропилэтилена и пентена-2, деканы, получаемые из триметилэтилена и ас-метилэтилэтилена, способны выдерживать высокие степени сжатия: Октановые числа этих изодеканов оказались равными 96—97. При двигателе с 600 об/мин. изодекан оказался по антидетонационным свойствам даже выше изооктана. С увеличением числа оборотов это различие сглаживалось, и при 2000 оборотов изооктан даже оказался несколько выше изодекана. Изодекан этот

представлял собою смесь изомеров, среди которых преобладал тетраметилгексан.

Интересно отношение различных изомерных амиленов к серной кислоте, с помощью которой получались диамилены. Пентен-1 и пентен-2 практически не растворялись при комнатной температуре в H_2SO_4 крепостью в 81%. Изопропилэтилен в этой кислоте растворялся медленно. Несимметричный метилэтилэтилен и триметилэтилен легко растворялись и в серной кислоте крепостью в 75%. Сравнительная приемистость изооктана и изодекана к т. э. с. (1 см³ на амер. галлон) видна из диаграммы 31.

Как мы видим, при 600 оборотах приемистость почти одинакова (повышение на 2 степени сжатия), при 2000 оборотах у изодекана приемистость в 2 раза ниже.

Изодеканы представляют сейчас большой интерес как представители изопарафиновых углеводородов ряда C_9 — C_{12} , составляющих так называемое безопасное топливо, используемое бескарбюраторными двигателями пикирующих бомбардировщиков¹.

Из других разветвленных парафиновых углеводородов, как это видно из табл. 18, представляют интерес в качестве добавок 2,3-диметилбутан, 2,2-диметилбутан, 2,2,3-триметилбутан, 2,2,3,3-тетраметилбутан.

Первый из этих углеводородов, правда, в смеси с более низкооктановым углеводородом 2-метилпентаном, мог бы быть получен в результате гидрирования полимеризата пропилена, получавшегося над силикатным катализатором при 350°. В этих условиях полимеризация пропилена дает, как показал Fr. Whitmore, смесь 2,3-диметил-2-бутена и 2-метил-2-пентена. Для

¹ В этих двигателях антидетонационные свойства углеводородов имеют оценку на 15—20 пунктов более высокую, чем оценка их в октановых числах на стандартном двигателе Вокеша.

других углеводородов мы еще не располагаем удобными промышленными методами их синтеза.

Но очевидно, что на очереди стоит разработка условий полимеризации изобутилена в смеси с пропиленом не на смесь углеводородов различной структуры (что легко достигается под действием фосфорной кислоты), а на индивидуальный углеводород 2,2,3-триметилбутан, имеющий октановое число 116.

В США построены заводские установки по синтезу как этого изогептана, так и неогексана [2,2-диметилбутана]. Последний углеводород получают термическим алкилированием (без катализаторов) изобутана этиленом. Неогексан имеет октановое число 94, но отличается лучшей приемистостью к т. э. с. чем, изооктан. Из смеси неогексана с изооктаном (и с т. э. с.) составляют моторное топливо с октановым числом 115.

Весьма удобно и просто получаются алкилбензолы (этилбензол, изопропилбензол, третичный бутилбензол и т. д.), которые также, как мы видели, обладают высокими антидетонационными свойствами. Эти углеводороды уже широко используются в промышленной практике в качестве добавок.

Приемистость к т. э. с., этих углеводородов в смеси с бензином видна из данных табл. 126, в которой приводятся октановые числа смесей с бензином прямой гонки с октановым числом 70.

Таблица 126

Углеводороды	Октановые числа		
	без т. э. с.	с 1 см ³ т. э. с. на галлон	с 3 см ³ т. э. с. на галлон
о-Ксилол	79	82	84
м-Ксилол	83	89	92
р-Ксилол	83	89	92
Изопропилбензол	87	—	98
п-Бутилбензол	84	—	91
третич.-Бутилбензол	88	—	97
вторич.-Бутилбензол	78	—	90

Приемистость (все в смесях с бензином) изооктана, изопропилового эфира и изопентана по сравнению с различными ароматическими углеводородами представлена в табл. 127.

Таблица 127

Углеводороды в смеси с бензином прямой гонки с октановым числом 70 (в отношении 1:1)	Октановые числа			
	смеси без т. э. с.	с 1 см ³ т. э. с. на галлон	с 2 см ³ т. э. с. на галлон	с 3 см ³ т. э. с. на галлон
Изооктан (2, 2, 4-триметилпентан)	84	92	96	98
Изопропиловый эфир	86	94	99	100
Изопентан	81	90	93	96
Бензол	82	88	90	92
Толуол	82	88	90	92
о-Ксилол	79	82	—	84
м-Ксилол	83	89	—	92
р-Ксилол	83	89	—	92
Этилбензол	85	90	93	95
п-Бутилбензол	82	—	—	91
третич. Бутилбензол	88	—	—	97
вторич. Бутилбензол	78	—	—	90
Изопропилбензол	87	—	—	98
Мезитилен	85	—	—	96
Циклогексан (чистый без бензина)	77	78	79	80
Гексан (чистый без бензина)	62	74	79	81

В приведенных данных интересно отметить более высокую, чем у этилбензола (не говоря уже о бензоле и толуоле), приемистость к т. э. с. у изопропилбензола и третичного бутилбензола, которая ставит эти углеводороды рядом с изооктаном и изопропиловым эфиром.

Успех диизопропилового эфира повлек за собой изучение его структурных аналогов. Данные исследования этих последних приводятся в табл. 128, заимствованной из обзорной статьи G. Egloff [573].

Таблица 128

Эфиры	Октановые числа, вычисленные из октановых чисел 25% смесей в бензине с октановым числом 74	
	без т. э. с.	с 1 см ³ т. э. с. на галлон
Диизопропиловый	101	105
Метил-изопропиловый	73	90
Метил-третичнобутиловый	111	106
Метил-третичноамиловый	108	108
Метил-изобутиловый	75	87
Этил-вторичнобутиловый	63	73
Этил-третичнобутиловый	115	114
Изопропил-третичнобутиловый	112	118
n-Пропил-третичнобутиловый	103	106
Ди-вторичнобутиловый	95	—
Вторичнобутил-третичнобутиловый	106	105
Третичнобутил-n-бутиловый	81	92
Третичнобутил-n-амиловый	63	80
Этил-третичноамиловый	112	106

Как мы видим, существует ряд аналогов диизопропилового эфира, не уступающих ему по антидетонационным свойствам. Далее мы видим, что этого рода высокооктановые эфиры (взяты отдельно) обладают плохой приемистостью к т. э. с. Последняя значительно выше у более низкооктановых эфиров (а также у смесей эфиров с бензином).

Диизопропиловый эфир уже вошел в промышленную практику; на очереди, повидимому, стоит также и использование других простых эфиров с разветвленными предельными, а также непредельными радикалами.

В литературе имеется патент [574], защищающий получение третичного амилметилового эфира из триметилэтилена и метилового спирта и третичного бутилметилового эфира — из изобутилена и метилового спирта.

Так же случайно, как и для диизопропилового эфира, недавно были обнаружены высокие антидетонационные свойства метилэтилкетона (октановое число 99), легко получаемого через вторичный бутиловый спирт (псевдобутилен) и также доступного в больших количествах. На очереди очевидно стоит исследование его гомологов с разветвленными предельными радикалами.

Приводим некоторые данные по антидетонационным свойствам ацетона и метилэтилкетона, полученные по так называемому армейскому методу* (моторный метод дает числа на 1.5—2 пункта более низкие).

	Ацетон	Октановые числа Метилэтил- кетон
Чистые кетоны	100.0	99.0
Смеси с калифорнийским бензином с октановым числом 70 (1:1)	86.5	86.5
-+ 1 см ³ т. э. с. на галлон	94.5	93.5
-+ 2 см ³ т. э. с. »	98.0	96.5
-+ 3 см ³ т. э. с. »	100.0	98.0
-+ 4 см ³ т. э. с. »	100.0	99.0

Таблица 129

Топлива	Октановое число		Увеличение октанового числа	
	без т. э. с.	с 1 см ³ т. э. с. на галлон	от спирта	от т. э. с.
Бензин прямой гонки	68.2	77.7	—	9.5
при 30% спиртов в бензине:				
этилового	77.5	82.1	9.3	4.6
н-бутилового	69.9	71.0	1.7	1.1
вторичного бутилового	76.0	79.8	7.8	3.8
изобутилового	75.2	77.1	7.0	1.9
третичного бутилового	77.5	87.2	9.3	9.7
п-амилового	66.0	68.8	2.2	2.8
третичного амилового	75.2	86.6	7.0	11.4

Табл. 129 свидетельствует о том, что среди гомологов этилового спирта надлежит выделить третичные бутиловый и амиловый спирты, характеризующиеся высокой приемистостью к т. э. с. (большей чем этиловый спирт) — и потому должны быть поставлены выше этилового спирта (в случае добавки их к бензину, содержащему тетраэтилсвинец). Эти спирты представляют большую ценность, чем этиловый, также и вследствие их более высокой теплотворной способности.

Таковы вкратце итоги весьма еще кратковременных, начатых лишь 10 лет назад исследований в области неметаллорганических добавок предельного характера, повышающих антидетонационные свойства моторных топлив, используемых в двигателях, работающих по циклу Отто.

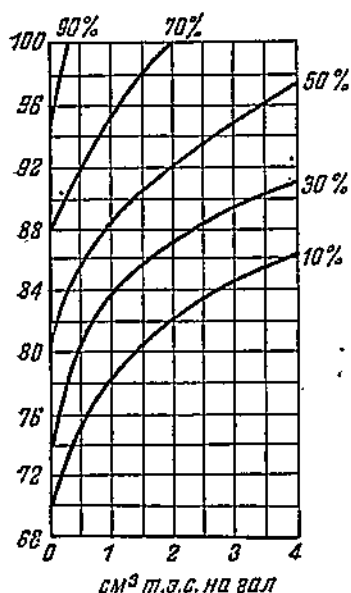
Какова же практическая значимость этого рода добавок?

Как известно, единственным антидетонатором металлорганического характера, имеющим практическую ценность, является тетраэтилсвинец, если не считать имеющего крайне ограниченное распространение пентакарбонил-железа.

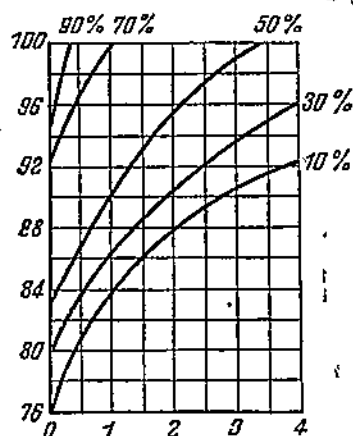
Однако этот идеальный (в приложении к предельным углеводородам нормального строения) антидетонатор вследствие своей высокой ядовитости не может добавляться в количествах больших 2—3 см³ на 1 л. Жесткие западноевропейские нормы на авиабензины¹ допускают добавлять т. э. с. даже лишь в количествах, не превышающих 3—4 см³ на галлон (т. е. 0.8—1.05 см³ на 1 л).

А это обстоятельство вынуждает нас для получения 100-октановых моторных топлив вводить в авиационный бензин прямой гонки, на ряду с тетраэтилсвинцом, также и добавки неметаллорганического характера (изооктан, диизопропиловый эфир, алкилбензолы, спирты, кетоны и т. п.). Диаграммы (фиг. 32, 33, 34, 35) свидетельствуют о том, что при этом приходится вводить весьма значительные количества добавок. Так, например, для получения 100-октанового топлива из бензина с октановым числом 65, к которому добавлено 4 см³ т. э. с. на галлон (октановое число 84), мы должны к нему добавить 55 % изооктана. К бензину с октановым числом 74 при 4 см³ т. э. с. на галлон нужно добавить еще 45 % изооктана. К бензину с октановым числом 70 при 4 см³ на галлон т. э. с. нужно добавить еще 35 % диизопропилового эфира. К бензину с октановым числом 74 при 4 см³ т. э. с. на галлон нужно добавить 75 % этилбензола и т. д.

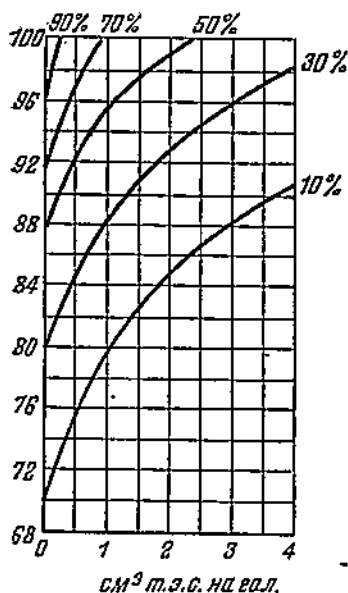
¹ См. составленные Н. Ф. Седых приложения ко второму тому книги Нэш и Хауес «Принципы производства и применения моторных топлив». ГОНТИ, 1938.



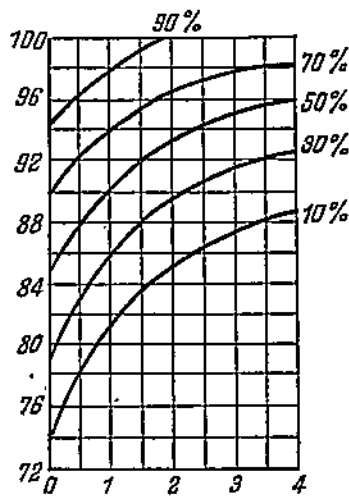
Фиг. 32. Бензин с октановым числом 65 + изооктан.



Фиг. 33. Бензин с октановым числом 74 + изооктан.



Фиг. 34. Бензин с октановым числом 70 + диизопропиловый эфир.



Фиг. 35. Бензин с октановым числом 74 + этилбензол.

При составлении 100-октанового топлива из бензина с т. э. с. в смеси с добавками, например изооктаном, процент добавляемого изооктана может быть несколько снижен в результате одновременной добавки, кроме изооктана, также и изопентана:

Компоненты	К смеси добавлено 3 см³ т. э. с. на галлон:		
	38	37	37
10% бензина прямойгонки с октан. числом 74	62	53	46
10% изооктана с октан. числом 100	0	10	17
10% изопентана с октан. числом 90			

При указанных соотношениях компонентов во всех трех случаях мы имеем у смесей октановое число 100.

Добавление к бензину более 15—17 % изопентана не допускается, вследствие высокой упругости пара этого углеводорода.

Из изложенного видно, что проблема составления 100-октанового моторного топлива из бензинов с октановым числом 65—74 в результате добавки к ним как т. э. с., так и неметаллорганических добавок (высокооктановых компонентов) предельного характера (изооктана, диизопропилового эфира, кетонов, алкилбензолов и т. д.) разрешается уже достаточно удовлетворительно. Из статей, опубликованных в *Oil and Gas Journal* и в других журналах осенью 1938 г., видно, что уже вся военная авиация США снабжается 100-октановым моторным топливом. Очевидно, что и производство высокооктановых компонентов приняло достаточно широкие размеры в промышленности. Добавки постепенно становятся качественным моторным топливом и уже скорее к ним добавляется бензин в целях придания горючему кривой разгонки, требуемой условиями работы мотора.

Вместе с тем из приведенных выше данных видно, что из этих смесей бензинов прямой гонки с т. э. с. и добавками предельного характера, повидимому, не удастся далеко перейти за уровень 100-октановых моторных топлив.¹ В то же время не приходится сомневаться в том, что тенденция развития двигателей внутреннего сгорания, не сегодня, так завтра, выдвинет перед нами задачу составления моторных топлив с октановыми числами порядка 120—130 и выше.

Эта задача очевидно может быть разрешена только составлением моторного топлива лишь из смесей индивидуальных высокооктановых компонентов, например, смесь неогексана и изооктана + т. э. с. и др.

Указанное обстоятельство усиливает интерес к исследованию индивидуальных углеводородов и кислородсодержащих соединений предельного и непредельного характера, хотя возможность и целесообразность использования соединений ненасыщенного характера в качестве авиатоплива в современных двигателях внутреннего сгорания вызывает ряд серьезных сомнений.

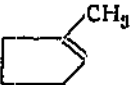
Вызывает сомнения прежде всего высокая окисляемость и склонность к смолообразованию ненасыщенных соединений. Как известно, современные нормы на авиабензины если и допускают в некоторых случаях примесь к бензину прямой гонки крекинг-бензина, то лишь в очень небольшом количестве. Далее, мы не знаем, сохранятся ли высокие антидетонационные свойства непредельных соединений, вычисляемые по правилу смешения при опытных сжиганиях этих соединений в смеси с бензином в двигателе Вокеша, в условиях использования их в реальных двигателях. Характерный пример несоответствия показаний, получаемых на двигателе Вокеша, с показаниями в условиях реальных двигателей, представляет, например, испытание анилина в качестве добавки, повышающей антидетонационные свойства.

Испытания на двигателе Вокеша показали, что октановые числа бакинских керосинов могут быть подняты с 34 до 43 добавлением 1 % анилина; для повышения октанового числа грозненских керосинов с 9 до 42 требуется добавка 5 % анилина [575]. Однако этот высокий эффект действия анилина оказался значительно более низким при испытании смесей (проведенном Н. М. Яковлевым) на реальных двигателях при высоких температурах трущихся частей. Наконец, непредельные соединения обладают весьма плохой приемистостью к т. э. с.

Таким образом, возможность использования в качестве авиатоплива

¹ 65% бензина каталитического крекинга с октановым числом 80 + 25% изооктана + 3 см³ т. э. с. дают бензин с октановым числом 110 (по армейскому методу). [*Chem. Met. Eng.* 46, 498 (1939)].

Таблица 130

Углеводород	Формула	Октановое число	Октановое число соответ- ствующего парафинового углеводорода
Гексен-1	$C-C-C-C-C=C$	85	59
Гексен-2	$C-C-C=C-C-C$	100	59
Гептен-1	$C-C-C-C-C-C=C$	55	0
Гептен-3	$C-C-C-C=C-C-C$	95	0
2-Метил-2-бутен	$C-C=C-C$ C	157	92
2-Метил-2-пентен	$C-C=C-C-C$ C	109	84
2, 3-Диметил-2-бутен	$C-C=C-C$ C C	127	94
2, 4-Диметил-2-пентен	$C-C=C-C-C$ C C	122	80
2, 2-Диметил-4-пентен	$C-C-C-C=C$ C	147	80
2, 2, 3-Триметил-3-бутен	$C-C-C=C$ C C	132	116
3-Этил-2-пентен	$C-C=C-C-C$ C-C	124	68
2-Метил-5-гексен	$C-C-C-C-C=C$ C	83	55
3-Метил-5-гексен	$C-C-C-C-C=C$ C	86	65
2, 2, 4-Триметил-4-пентен	$C-C-C-C=C$ C C	150	100
2, 2, 4-Триметил-3-пентен	$C-C-C=C-C$ C C	144	100
Циклопентен		139,5	
1-Метилциклопентен		143	
Циклогексен		101,5	

Углеводород	Формула	Октановое число	Октановое число соответствующего парифинового углеводорода
1-Метилциклогексен		132.5	
1, 2-Диметилциклогексен		121	
Гептин-1	$C \equiv C - C - C - C - C - C$	79,5	0
2, 3-Диметил-1, 3-бутадиен	$\begin{array}{c} C & C \\ & \\ C = C & - C = C \end{array}$	212	124 (94)
1, 5-Гексадиен	$C = C - C - C - C = C$	79	59
2, 4-Гексадиен	$C - C = C - C = C - C$	174	59
3-Этил-1, 3-пентадиен	$\begin{array}{c} C - C \\ & \\ C = C & - C = C - C \end{array}$	140	68

непредельных соединений сейчас еще проблематична, и тем не менее эти соединения, исследование которых только еще начинается, заслуживают самого серьезного внимания как компонент позволяющий повышать антидетонационные свойства низкооктановых бензинов до октанового числа 70—74.

В табл. 18 нами были уже приведены октановые числа важнейших индивидуальных углеводородов всех классов. В дополнение к этой таблице приведем известные сейчас октановые числа непредельных углеводородов олефинового, циклоолефинового, диолефинового и ацетиленового рядов (табл. 130). Эти октановые числа высчитаны Garner [576] из анилиновых эквивалентов, найденных Campbell, Lovell и Boyd. Оговариваемся, что в ряде случаев они, возможно, отличаются значительной неточностью, а также тем основным дефектом, что все эти октановые числа являются «октановыми числами смешения».¹

Из данных, приведенных в табл. 130, следует, что как переход от парафиновых углеводородов к олефиновым влечет за собой значительное повышение антидетонационных свойств, так и переход от олефинов к ряду ацетиленовых или диолефиновых углеводородов обуславливает дальнейшее повышение антидетонационных свойств. Приводим некоторый дополнительный материал, иллюстрирующий эту последнюю закономерность. 2,2,4-Триметилпентан (октановое число 100) — анилиновый эквивалент 16; дициклопентадиен — анилиновый эквивалент 65; диметилфульвен — анилиновый эквивалент 61. Очевидно, что октановые числа дициклопентадиена и диметилфульвена должны быть выше 200.

Просмотр приведенных данных по антидетонационным свойствам непредельных углеводородов позволяет отметить ряд интересных закономерностей. В ряду олефиновых углеводородов передвижение двойной связи от периферии к центру влечет за собой значительное повышение антидетонационных свойств, которые еще более усиливаются при переходе от нормальной цепи к разветвленной. Аналогичная закономерность имеет место и в ряду диолефиновых углеводородов, где наивысший эффект показывает сопряженная группировка двойных связей, находящихся в центре разветвленной молекулы. Наименее изучены антидетонационные свойства аце-

¹ По данным Boyd, гептин-1 детонирует при степени сжатия 4.9, а гептин-3 при степени сжатия 3.4.

ДЕЙСТВИТЕЛЬНЫЕ ОКТАНОВЫЕ ЧИСЛА УГЛЕВОДОРОДОВ ПО ДАННЫМ
SMITTENBERG, HOOG, MOERBECK, ZIGDEN [J. INST. PETROL. 26, 294 (1940)]

Углеводороды	Октановое число	Углеводороды	Октановое число
метан	110	3, 4-диметилгексан	85
этан	104	2, 2, 3-триметилпентан	102
пропан	100	2, 2, 4-триметилпентан	100
бутан	92	2, 3, 4-триметилпентан	97
2-метилпропан	99	3-метил — 3-этилпентан	91
n-пентан	61	n-нонан	45
2-метилбутан	89	этилен	81
2, 2-диметилпропан	83	пропилен	85
n-гексан	25	n-пентен-2	80
2-метилпентан	73	n-гексен-2	78
3-метилпентан	75	2-метилпентен-2	79
2, 2-диметилбутан	96	2, 2-диметилбутен-1	94
2, 3-диметилбутан	95	2, 2, 3-триметилбутен	89
n-гептан	0	n-октен	55
2-метилгексан	45	3-метилгептен	74
2, 2-диметилпентан	93	2, 2, 4-триметилпентен	86
2, 3-диметилпентан	89	гексадиен-2—4	77
2, 4-диметилпентан	82	этилциклобутан	68
3, 3-диметилпентан	84	циклопентан	83
2, 2, 3-триметилбутан	101	метилциклопентан	82
n-октан	17	циклогексан	77
3-метилгептан	35	метилциклогексан	71
2, 3-диметилгексан	76	бензол	108
2, 5-диметилгексан	52	толуол	104

тиленовых углеводородов. Здесь в литературе¹ встречаются даже высказывания в пользу того, что антидетонационные свойства с передвижением тройной связи к центру молекулы не растут (как то имеет место в других рядах), а падают. В еще не законченной работе, предпринятой нами совместно с Л. С. Дедусенко, Э. Д. Гимпелевич, Т. В. Пушкаревой и др. мы подвергли этот неясный вопрос дополнительному изучению на материале разветвленных и нормальных ацетиленовых углеводородов. (Были просинтезированы изопропилацетилен, этилизопропилацетилен, гексин-1 и гексин-3 и другие углеводороды.) Оказалось, что в случае разветвленных ацетиленовых углеводородов передвижение тройной связи к центру, как и в других рядах, влечет за собой повышение антидетонационных свойств. Нормальные же ацетиленовые углеводороды, действительно, скорее показывают обратное отношение, повидимому в следствие их быстрой и высокой окисляемости.

Было также установлено, что по своим антидетонационным свойствам углеводороды ацетиленового ряда стоят ниже диолефиновых углеводородов, как это видно из данных табл. 131 (см. стр. 293).

Высокие антидетонационные свойства присущи не только непредельным углеводородам, но и непредельным спиртам ряда $C_nH_{2n-1}OH$.

Очевидно, что более низкомолекулярные представители спиртов ряда $C_nH_{2n-1}OH$ — аллиловый спирт и изобутенол (для которых имеются, кстати, и удобные промышленные методы синтеза, изложенные в главе VIII) — по своим антидетонационным свойствам вполне могли бы служить в качестве добавок.

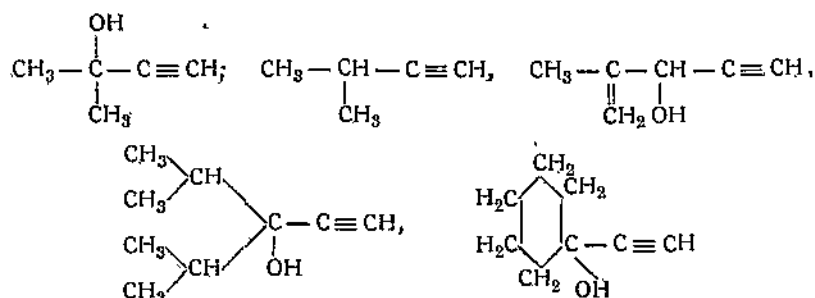
Отметим также недавно опубликованный патент [577] американской фирмы Du Pont, защищающий использование в качестве добавок, обладаю-

¹ Действительные октановые числа чистых индивидуальных углеводородов, определенные лишь недавно, приводятся нами в табл. 130а.

Таблица 131

Углеводороды	Схем. формулы	Октановые числа*
Пентин-2	$C-C-C\equiv C-C$	108
Изопропилацетилен	$C-C-C\equiv C$ C	101.5
третич. Бутилацетилен	$C-C-C\equiv C$ C	106.5
Метил-изобутилацетилен	$C-C\equiv C-C-C-C$ C	88
Изопропил-изобутилацетилен	$C-C-C\equiv C-C-C-C$ C C	76.5

щих высокими антидетонационными свойствами, ряда ацетиленовых спиртов: диметил-ацетиленилкарбинола, диизопропил-ацетиленилкарбинола и др.:



* По результатам сжигания 10% смесей углеводородов с грозненским бензином с октановым числом 56.5.

Спирты эти получают конденсацией ацетона, уксусного альдегида, циклогексанона и других карбонильных соединений с ацетиленом. В патенте не приводятся октановые числа отдельных ацетиленовых спиртов, а также данные по приемистости ими т. э. с.

Вот и все, еще весьма недостаточные, наши сведения об антидетонационных свойствах непредельных углеводородов и кислородсодержащих соединений.

Следует иметь в виду, что приводимые октановые числа непредельных углеводородов > 100 являются «октановыми числами смешения», вычисленными по результатам сжигания 10—20% смесей этих углеводородов с низкооктановыми предельными бензинами (ср. с отмеченными выше в табл. 56 эффектом октановых чисел смешения т. н. blending value полимер-бензина).

Как показали работы 1940 г. Smittenberg, Hoog, Moerbeek, Zigden [J. Inst. Petrol., 26, 294 (1940)], а также А. В. Вороновой и автора этих строк¹ — при повышении процентного содержания олефиновых, диолефиновых углеводородов в бензине октановые числа смешения этих углеводородов резко падают. Чистые диолефиновые углеводороды при сжигании их в двигателе Вокеша показывают октановые числа ниже 100 (обычно не выше 80).

¹ Доклады АН, 1941 (в печати).

Поэтому, а также вследствие плохой приемистости к т. э. с. диолефиновых углеводородов не приходится рассчитывать на возможность использования этих углеводородов для составления моторных топлив с октановым числом 100 и выше. Эффект смешения (blending value) непредельных кислородсодержащих соединений, а также приемистость этими соединениями т. э. с. еще недостаточно изучены.

Какова же окисляемость непредельных углеводородов?

Этот вопрос, на котором мы уже останавливались выше, следует признать все еще недостаточно изученным. Известно, что химическая активность ненасыщенных углеводородов является функцией их строения, причем диолефины с сопряженной группировкой двойных связей характеризуются особенно значительной окисляемостью, в то время как моноолефины с открытой цепью в большинстве случаев весьма стойки. D. Howes [578] хранил в течение 6 месяцев при рассеянном дневном освещении в присутствии воздуха при обыкновенной температуре чистые образцы пентена-2, триметилэтилена, октена-1 и диэтилметилэтилена, и при этом не наблюдалось никаких других явлений, кроме образования следов органических перекисей. Поведение же циклогексена было совершенно отличным: в нем образование таких продуктов окисления, как перекиси и альдегиды, шло значительно быстрее, но даже и в этом случае не было выпадения смол. Далее, Flood, Hladky и Edgar [579] установили, что олефины с более низким молекулярным весом менее стабильны, чем олефины аналогичной структуры с более высоким молекулярным весом. Ими же были испытаны на смолообразование смеси чистых ненасыщенных углеводородов с бензином прямой гонки и было показано, что ни один из испытанных моноолефинов, будучи нагрет в 10 % концентрации в бензине под давлением кислорода в течение 4 часов, не показал ни заметной адсорбции кислорода, ни смолообразования. Установлено, что олефины с прямой цепью, имеющие двойную связь в конце цепи, более устойчивы, чем имеющие двойную связь в другом месте. Показано, что в то время как сопряженные двойные связи обуславливают крайнюю нестабильность соединения, диолефины, содержащие две значительно удаленные друг от друга двойные связи, почти так же стабильны, как и средние моноолефины.

Склонность к смолообразованию некоторых олефиновых и диолефиновых углеводородов была исследована также Cassar [356] (табл. 132).

Таблица 132

Углеводороды	Содержание смол в мг на 100 см ³ (фарфоровая чашка)		
	неускорен. старение	ускорен. старение в течение 4 час.	ускорен. старение в течение 24 час.
Бензин (без олефина)	0	0	1
Бензин + 20% ₀ :			
пентена-2	0	0	38
триметилэтилена	0	1	45
циклогексена	0	0	—
гексена	1	2	—
гептена	1	1,5	—
диизобутилена	0	1	—
диамилена	0	1	—
диметилбутадиена	70	—	—
2-метилгексадиена	2	—	—
лимонена	8	236 (за 1,5 часа)	—

Каталитическое влияние диолефинов и их перекисей на смолообразование, по Cassar, таково:

Образцы	Смолы в мг/100 см ³ (фарфор. чашка)
1. 70% прод. свободного от олефинов, 30% нестаб. бензина	18
2. + 10% чистого лимонена	36
3. + 10% перекиси лимонена	302
4. + 90% прод. свободной от олефинов, 10% перекиси лимонена	161

Таким образом, стимулирующее влияние на окисление главным образом оказывают не диолефиновые углеводороды, а их перекиси. Так как Cassar проводил свои опыты без антиоксидантов, то вряд ли в опыте № 2 был вполне чистый лимонен. Вероятно, он содержал хотя бы следы перекиси лимонена. Вполне возможно, что добавление 10 % действительно чистого лимонена в присутствии антиоксиданта к 90 % свободного от олефинов бензина дало бы уже стабильный бензин.

Наконец, автор этих строк, просинтезировав недавно с рядом своих сотрудников [580] значительное количество диолефиновых углеводородов различного молекулярного веса и структуры, провел сравнительную оценку их склонности к окислению, воспользовавшись для этого методом сульфоновых чисел, недавно предложенным О. Г. Пипик [581] (табл. 133).

В приведенном перечне обращают на себя внимание три последних углеводорода, отличающиеся значительной стойкостью к окислению (автооксидации).

(Для сравнения укажем, что сульфоновое число 2,6-диметилуктена-1 равно 18; цетена равно 7, а 2,3-диметилбутена-2 равно 1.0 и т. д.)

Таким образом можно надеяться, что диолефиновые углеводороды некоторых типов структуры по окисляемости не будут отличаться от олефиновых углеводородов, а по антидетонационным свойствам будут значительно превосходить последние.

Большой интерес также представило бы изучение антидетонационных свойств и окисляемости (в условиях, близких к окислению в двигателе) смесей предельных углеводородов с диолефиновыми при различных пропорциях последних.

М. Pretre недавно отметил [582] большой интерес, представляемый смесью изооктан + дициклопентадиен. Способность некоторых диолефиновых углеводородов ингибировать окисление в условиях двигателя и снижать детонацию должна быть объяснена их способностью комбинироваться с свободными радикалами, образующимися из других, более склонных к окислению, углеводородов. В результате возникают новые циклические и ациклические сильно разветвленные молекулы, не склонные к окислению и поэтому обладающие высокими антидетонационными свойствами. Эти новые молекулы иногда могут обладать большей стойкостью в отношении детонации, нежели исходные диолефины, вследствие чего смеси могут обладать более высокими антидетонационными свойствами, нежели даже компонент с наиболее высокими антидетонационными свойствами. Это как раз имеет место в случае примерно эквимолекулярной смеси изооктана и дициклопентадиена.

Из приведенных выше данных по антидетонационным свойствам и окисляемости (автооксидации) непредельных углеводородов еще преждевременно делать те или иные практические рекомендации смесей этих углеводородов с предельными бензинами. Вопрос этот нуждается в дополнительном изучении. В частности необходимо исследовать поведение такого рода смесей в присутствии антиоксидантов в двигателях.

Возможно также, что практическое применение непредельных соединений для более эффективного их использования в качестве топлива поставит нас перед новыми проблемами — проблемой внесения конструктивных изме-

нений в двигатель в соответствии с иными условиями сгорания непредельных соединений и проблемой подыскания более эффективного, чем т. э. с. (в приложении к непредельным углеводородам), антидетонатора. Первоначально возможность прогрессивного развития нефтепереработки в сторону моторных топлив все более и более высоких антидетонационных свойств была создана крекингом и гидрогенизацией. В дальнейшем это развитие нефтепереработки получило сильнейший толчок (а промышленность органического синтеза приобрела новые возможности развития) вследствие быстро выросшего использования добавок предельного характера. Стоящее на очереди использование топлива, состоящего только из разнообразных искусственных смесей индивидуальных углеводородов и кислородсодержащих соединений должно создать новые предпосылки для дальнейшего качественного роста промышленности моторных топлив. Вместе с тем, если раньше нефтепереработка отдавала часть своих избыточных ресурсов промышленности органического синтеза и не интересовалась возможностями и структурой этой промышленности, то теперь, с расширением контингента добавок, а также масштабов их использования, что делает добавки топливом, — положение здесь начинает радикально изменяться.

Для нефтепереработки создались предпосылки быть не только сырьевой базой, но и огромным новым рынком сбыта промышленности органического синтеза. А отсюда создались и возможности для известного влияния на структуру промышленности органического синтеза и контроля за распределением нефтяных ресурсов на цели производства тех или иных видов продукции. Все это должно повести к еще более тесному блоку промышленности органического синтеза и промышленности моторных топлив, отвечающему интересам обоих этих видов промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Панютин. «Нефт. хоз.», 102 (1931).
2. П. С. Панютин. «Соц. реконструкция», № 1, 112 (1932).
3. С. г., 1185 (1931).
4. П. Т. Дунаев. Детонационные качества авиа-автотракторных топлив, стр. 5. ОНТИ, 1935.
5. A. Nash a. D. Howes. Principles of Motor Fuel preparation and application. London, 1934—1935 (русский перевод — ОНТИ, 1938).
6. D u m a n o i s. С. г., 783, 592 (1926).
7. B r o e z e. J. Inst. Petr. Techn., 78, 570 (1932).
8. Нефт. хоз. № 7, 33 (1932).
9. Petroleum Z., 27, 2225 (1925).
10. Brennstoffchemie, 20, 11 (1930).
11. Chem. Fabrik, 113—6 (1932).
12. Труды 2-й мировой энергетической конференции, т. 1, 390—428, Берлин (1930).
13. Electr. World, 100, 438—42 (1932).
14. Elektrowärme, 2, 127—32 (1932).
15. Electr. World, 97, 1182 (1931).
16. F. G e n t r y. The technology of low temperature carbonisation, p. 367, Baltimore, 1928.
17. Report of the Fuel Research Board, Mars 37, p. 43—52 (1930).
18. Chem. Trade J., 88, 448, 1931. Реф. J. Inst. Petr. Techn., 77, 422 A (1931).
19. Proc. of the III Intern. Confer. on Bitum coal, Pittsburg, XI, 16—21 (1931).
20. Ch. B e r t h e l o t. Revue de l'industrie minerale, IV, 1, 4271 (1932). Перевод «Кокс и химия», № 1 (1933).
21. R. S o u l e. Proc. of III Intern. Confer. on Bitum coal. Pittsburg, XI, 16, 21 (1931). Перевод «Кокс и химия», № 2 (1933).
22. Trans. of the Fuel Confer., London, 3 (1928).
23. Trans. of the Fuel Confer., London, II, 659—666 (1928).
24. S. P a r r. Fuel, Gas, Water and Lubricants, p. 151, c. Graw-Hill Co., New York, 1932.
25. T. R o d e s. G. F. W. 1932; 12.
26. Успехи химии, 1444 (1937).
27. Trans. of the Fuel Confer., London, 1, 763—812 (1928).
28. J. Inst. Petr. Techn., 511 (1933); Erdöl und Teer, 8, 300 (1932).
29. K i n g. Tar as Fuel. J. Inst. Petr. Techn., 22, 595 (1936).
30. B r i s t o w. J. Inst. Petr. Techn., 22, 583 (1936).
31. H. B r o c h e, K. E h r m a n, W. S c h e e r. Glückauf, 43, 962 (1932). Реф. «Кокс и химия», № 5—6, 1933.
32. W. R h i e m. Trans. of the Fuel Confer., London, III, 628 (1928).
33. H. M o o r e. Trans. of the Fuel Confer., London, III, 689 (1928).
34. Charles D a y. Paper read before Diesel Engine User's Associat. Jan. 1916. Moore. Liquid Fuel for Internal Combustion Engines, p. 82, 1920.
35. R. H a r t n e r, S e b e r i c h, O. H o r n. Brennstoffchemie, 74, 141 (1933).
36. Ch. D a y. Tar and Tar Oils as Fuel for Diesel Engines, Jan. (1916).
37. G. P o r t e r. Paper read before Diesel Engines User's Association, May (1917).
38. M. B a t h i o. Diesel Engines User's Association, Feb. (1916).
39. J. Inst. Petrol. Techn., 77, 387—424 (1931).
40. V. D. I., pp. 716, 722, 755, 763 (1923).
41. Brennstoffchemie 17, Bd. 14 (1933).
42. Л. Фоксин. Синтез аммиака и органич. продуктов из коксового газа, Госхимиздат, 1932.
43. Chem. Met. Eng. I (1937).
44. Proceed. of the II Intern. Confer. on Bitum Coal., Pittsburg, I, 32 (1928).
45. Chem. Zeit., 55, 827 (1931).
46. G. E g l o f f. Ind. Eng. Chem., 30, 1091 (1938).
47. Ind. Eng. Chem., 22, 985 (1930).
48. J. Chem. Soc., 71, 440 (1897).
49. Ind. Eng. Chem., 78, 718 (1926).
50. Bur. Stand. J. Research, 5, 933 (1930).
51. Ibid., 8, 525 (1932).
52. Ibid., 8, 583 (1932).
53. Bur. Stand. J. Research, 70, 465' (1933).
54. Ibid., 9, 53 (1932).
55. Ibid., 6, 377 (1931).
56. Ibid., 70, 609 (1933).

57. Ind. Eng. Chem., 24, 814 (1932).
58. J. Amer. Chem. Soc., 53, 1948 (1931).
59. Bur. Stand. J. Research, 7, 799 (1931).
60. Ibid., 10, 465 (1933).
61. Ibid., 7, 607 (1931).
62. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 35, 426 (1932).
63. J. Soc. Chem. Ind., 43, 310 T (1924).
64. Bur. Stand. J. Research, 6, 363 (1931).
65. White a. Rose. Bur. Stand. J. Research, 9, 711 (1932).
66. White a. Rose. Ibid., 10, 689 (1933).
67. Mair Schictanz. Ibid., 11, 665 (1933).
68. A. P. I. Project No. 6. The Separation, Identification and Determination of the chemical constituents of commercial Petrol Fractions.
69. Washburn. Ind. Eng. Chem., 25, 891 (1933).
70. «Химический состав нефти и нефтепродуктов». Изд. 2-е. ОНТИ (1935).
71. Foreign Petrol. Technology, 2 (3), 87 (1934). 30 (16),
72. Landa, Machacek. Mzourek. Petrol. Z., (1938). 1—5 (1934).
73. Tomberg a. Fenske. Ind. Eng. Chem., 30, 169 (1938).
74. J. Chem. Soc., 25, 45 (1926).
75. J. Soc. Chem. Ind., 43, 310 T (1924).
76. J. Inst. Petr. Techn. (1926).
77. Tasaky a. Yamamoto. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 34, 247 (1931).
78. Petrol. Z., 16, 10, 35, 31 (41) 1—7.
79. Ind. Eng. Chem., 16, 135 (1924).
80. Chem. Met. Eng., 18, 396 (1918).
81. Trans. Roy. Soc. Canada, 18 (3), 209 (1924).
82. Ind. Eng. Chem., 23, 753 (1931).
83. Oil and Gas J., 31 (45), (1933).
84. Amer. pat. 1912348.
85. Page, Buchler a. Diggs. Ind. Eng. Chem., 25, 428 (1933).
86. Харичков. Fett u. Harz Ind., 16, 110 (1909).
87. Marcusson. Chem. Ztg., 37, 533, 550 (1913).
88. Heussler. Ber., 30, 27, 47 (1897).
89. Ind. Eng. Chem., 15, 1233 (1923).
90. Ferris, Cowles a. Henderson. Ind. Eng. Chem., 21, 1090 (1929); Ibid., 23, 68 (1931).
91. Ж. прикл. химии, 6, 248 (1933).
92. Z. phys. Chemie, 144, 22 (1929).
93. Ind. Eng. Chem., 22, 1326 (1930).
94. Chemie et Industrie, 26, 1282 (1931).
95. Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, Грозный (1931).
96. Прикл. химия, 6, 257 (1933).
97. Ing. Eng. Chem., 24, 432 (1932).
98. Scott a. Birch. J. Inst. Petr. Techn., 13, 794 (1927).
99. Brame a. Hunter. J. Inst. Petr. Techn., 13, 794 (1927).
100. G. Egloff. Ind. Eng. Chem., 27, 651 (1935).
101. Erdöl und Teer, 22, 20, 235 (1924).
102. Brennstoffchemie, 6, 1791 (1923).
103. Brennstoffchemie, 5, 208 (1924).
104. Ber., 57, 1008 (1920); Ber., 59, 2752 (1925).
105. Chem. Ztg., 54, № 45; Fortschrittsberichte, 2, 41—73 (1930).
106. J. Soc. Chem. Ind., 1934, 53, 71—73 T; 1935, 54, 19—22 T.
107. Химия тверд. топлива, № 2 и 3 (1930).
108. Химия тверд. топлива, № 8 (1935).
109. Brennstoffchemie, 10, 337—346 (1929).
110. J. Inst. Petr. Techn., 18, 336 (1932).
111. J. Soc. Automot. Eng., 8, 209 (1921).
112. Ind. Eng. Chem., 19, 145 (1927).
113. J. Soc. Chem. Ind., 49, 16 T (1930).
114. J. Inst. Petr. Techn., 18, 751 (1932).
115. Engineering 23 Aug. (1929).
116. Ind. Eng. Chem., 23, 26 (1931).
117. Ind. Eng. Chem., 23, 555 (1931).
118. Ind. Eng. Chem., 26, 475 (1934).
119. Thornycroft a. Ferguson. J. Inst. Petr. Techn. 18, 329 (1932); Garner a. Evans, J. Inst. Petr. Techn., 18, 751 (1932).
- 119a. Aiden. Natur. Petr. Newc. Janv. 20 (1932).
120. Hawes a. Nash, Nature, 123, 276 (1929).
121. G. Egloff. Oil a. Gas J. Oct. 15 (1939).
122. А. Д. Петров, Е. А. Пожиляева и Д. Н. Андреев. Химия тверд. топлива, стр. 459 (1933).
123. Brennstoffchemie (1936).

124. Ind. Eng. Chem., 31, 504 (1939).
125. J. Inst. Petr. Techn., 78, 107 (1932).
126. Refiner, p. 44. Febr. (1932).
127. П. Т. Дунаев. Детонационные качества авиа- и автогакторных топлив, стр. 100. ОНТИ, 1935.
128. Ind. Eng. Chem., 28, 668 (1936).
129. Ind. Eng. Chem., 31, 850 (1939).
130. Ind. Eng. Chem., 31, 862 (1939).
131. Ind. Eng. Chem., 26, 259 (1934).
132. А. Д. Петров. Успехи химии углеводов алифатического ряда. ОНТИ, 1936.
133. C. Ellis. Hydrogenat of organic substances. New York, 1930.
134. Крекинг углеводов. Сборник перев. статей под ред. М. Б. Марковича. ОНТИ, 1935.
135. Ind. Eng. Chem., 1274 (1930).
136. Нефтяное хозяйство, № 2, 223 (1929).
137. Ber., 49, 1344 (1916).
138. G. Hugel и A. Szaupa. Ann. de l'office Nat. Comb. liquides, 7, 781—836 (1926).
139. Ber., 62, 1861 (1929).
140. C. r., 778, 2148 (1924).
141. Труды НАТИ, 27, 31—45 (1931).
142. Ind. Eng. Chem., News edit., Febr. 10, 1934, p. 85.
143. Н. Ф. Седых. Нефт. хоз., № 2 (1939).
144. Chem. Met. Eng., 46, 196 (1939).
145. C. Grauch. Atti Congresso Nat. Chim. Ind., 357—370 (1924).
146. Труды 2-й конференции по битуминозным углям в Питтсбурге, 1, 32 (1928).
147. Ind. Eng. Chem., 20, 1293 (1930).
148. Ind. Eng. Chem., 1030 (1930).
149. Ind. Eng. Chem., 26, 195 (1934).
150. Egl off. Petroleum, № 3, 1—815 (1930); Nelson & Egl off. Petroleum, № 17 (1933); Alb right Refiner, Jan. 1933.
151. Refiner, 71, № 4, 284 (1932).
152. Refiner, 72, № 2—4 (1933).
153. Ber., 66, 1892 (1933).
154. Ann. comb. liquides, 4, 83 (1929).
155. Ber., 68, 1 (1936).
156. A. Schaarschmidt. Z. angew. Chemie, 44, 474 (1931); Petroleum, 28, № 12, 1—4 (1932); Brennstoffchemie 73, 412 (1932).
157. Ж.О.Х., 5, 422, 179 (1935).
158. Химия тверд. топлива, вып. 3 (1936).
159. J. Amer. Chem. Soc., 53, 1091 (1931); J. Amer. Chem. Soc., 56, 2696 (1934).
160. J. Amer. Chem. Soc., 56, 2696 (1934).
161. J. Amer. Chem. Soc., 56, 1395 (1934).
162. Докл. АН, XV, № 2 (1937).
163. Ж.О.Х., IX, 506 (1939).
164. Laughlin. J. Amer. Chem. Soc., 56, 1935 (1934).
165. Ж.Р.Х.О., 23, 311 (1892).
166. Straiford. Ann. comb. liquides, 4, 317 (1929).
167. Доклады АН, № 8 (1936).
168. Доклады АН, № 2 (1937).
169. Calingaert, Donald a. T. Flood. J. Amer. Chem. Soc., 57, 956 (1935).
170. G. Calingaert a. H. Beatty. J. Amer. Chem. Soc., 58, 51 (1936).
171. J. Amer. Chem. Soc. (1936).
172. А. Д. Петров и Д. Н. Андреев. Журн. пром. орган. химии, № 21 (1936).
173. А. Д. Петров и М. А. Чельцова. Известия АН, вып. 5—6 (1938).
174. А. П. Мещеряков и Е. П. Каплан (там же).
175. Журн. общ. химии, 6, 617 (1936).
176. Ind. Eng. Chem., 30, 554 (1938).
177. Доклады АН, I (X), № 9 (86), 343 (1936).
178. В. А. Казанский и А. Ф. Плате. Ароматизация парафиновых углеводородов в присутствии платинированного угля, Ber., 69, 1862 (1936).
179. Ж.О.Х., 9, 496 (1939).
180. Ж.О.Х., 7, 1835, 1840 (1937).
181. Н. Kosh. Brennstoffchemie, 20, 1 (1939).
182. Ber., 64, 1827 (1931).
183. J. Inst. Petrol. Techn., 22, 350A (1936).
184. Ind. Eng. Chem., 27, 315 (1935).
185. Oil and Gas J., 16 March, 1939.
186. А. Б. Шейнман и П. Татарникова. Бюлл. ГИНИ, № 4 (1934).
187. А. Шейнман и В. Глушнев, там же.

186. Нефтяное хозяйство, № 9 (1934).
187. К. К. Дубровай и А. Б. Шейман. «Окислительный крекинг», стр. 342, ОНТИ 1936.
188. Ind. Eng. Chem., 24, 1277 (1934).
189. Изв. ОНХ АН СССР, № 3 (1939).
190. Тр. МГУ, в. 6, 255 (1935).
191. J. Amer. Chem. Soc. (1934—1936).
192. J. Inst. Petrol. Techn. 303—320 (1938); перф. Natur. Petrol. News, 7, № 31 (1938).
193. Ind. Eng. Chem., 31, 884 (1939).
194. Ind. a. Eng. Chem., 18, 732 (1926).
195. J. Soc. Chem. Ind., 3219—223, 246—249 (1932).
196. Erdöl u. Teer, 7, 123 (1931).
197. Fuel. Research technical paper, 34 (1931).
198. Ann. comb. liquides, 11, 305 (1926).
199. Сборник «Горючие сланцы» (1932).
200. Изв. Теплотехн. ин-та, № 3 (1930).
201. Химия тверд. топлива, вып. 5—6 (1932).
202. Petroleum Z., 26, 3—6 (1932).
203. Ann. comb. liquides, 6, 189 (1931).
204. The craking process. Universal surce of motor Fuel, стр. 40.
205. J. Inst. Petr. Techn., 511 (1933); Erdöl u. Teer, 8, 300 (1932).
206. Американская техника, 2—3 (1934).
207. А. А. Герасимов. Химия твер. топлива, вып. 5 (1936).
208. Химия тверд. топлива, 6 (1930). См. также ст. Е. В. Раковского в кн. «Торф и его химическое использование» (1935).
209. Химия тверд. топлива, 8 (1936).
210. Химия тверд. топлива, 8 (1935).
211. А. Ф. Добрянский. Научные основы крекинга нефти, стр. 94.
212. Химия тверд. топлива, 2 (1936).
213. Химия тверд. топлива, вып. 9, стр. 326—342 (1935), вып. 1, стр. 31—47 (1936).
214. Химия тверд. топлива, вып. 5 (1934).
215. И. Рапопорт и С. Кафтамов. Химия тверд. топлива, 808 (1932).
216. И. Рапопорт, Н. Балашев и Е. Сильченко. Там же, 151 (1933).
217. Ann. comb. liquides (1931).
218. Hugel u. Frangorol. Ibid., 2, 225—238 и 3, 417—467 (1932).
219. Сборник «Деструктивная гидрогенизация топлив». Ленхимтехиздат (1934); там же обзорная ст. А. Д. Петрова.
220. Przemysl. chem., 12, 177—136 (1928).
221. Химия тверд. топлива, стр. 273 (1934).
222. Химия тверд. топлива (1935).
223. Сб. Минеральные богатства Средней Азии. Ленхимтехиздат (1934).
224. J. Amer. Chem. Soc., 55, 3696 (1933).
225. А. Д. Петров и Е. А. Пожилыцева. Журн. прикл. химии, 1140 (1933).
226. Brennstoffchemie, 16, 404 (1936).
227. Brennstoffchemie, 17, 261 (1936).
228. Ind. Eng. Chem., 29, 133 (1937).
229. Ind. Eng. Chem., 29, 140 (1937).
230. Glückauf, 69, 903 (1933).
231. Ж. прикл. химии, 12, 545 (1939).
232. Ж. прикл. химии, 12, 555 (1939).
233. Ф. Филлер. Искусственное получение топлива, стр. 40. Ленинград 1927.
234. Brennstoffchemie, 2, 6, 8 (1921).
235. A. Dunstan. Chem. Ind., 49, 320 T (1930).
236. J. de Usine à Gaz, 54, 289 (1930); С. г., 192, 429 (1931).
237. J. Amer. Chem. Soc., p. 1158 (1930).
238. Brennstoffchemie (1930).
239. Ж. Р. Х. О. 1489 (1930).
240. Журн. прикл. химии, 1 (1933).
241. J. Amer. Chem. Soc., 52, 4978 (1930).
242. А. Д. Петров. Искусственное жидкое топливо. Ак. Наук, стр. 89 (1932).
243. G. Eglöff. Nat. Petr. News, May (1935), Refiner, июнь (1936).
244. C. R. Wagner. Ind. Eng. Chem., 27, 933 (1935).
245. Ind. Eng. Chem., 26, 259 (1934).
246. Ind. Eng. Chem., 28, 571 (1937).
247. Ind. Eng. Chem., 28, 860 (1936).
248. C. R. Wagner. Ind. Eng. Chem., 27, 933 (1933).
249. Ind. Eng. Chem., 28, 1283 (1936).
250. Ind. Eng. Chem., 28, 1461 (1936).
251. Oil Gas J. 7/V, p. 32 (1936).
252. Ж.О.Х., 2, 608 (1932).
253. Ж.О.Х., 7, 763 (1937).

252. Ind. Eng. Chem., 30, 1051 (1938).
253. Ind. Eng. Chem., 27, 1364 (1935).
254. J. Chem. Soc., 93, 1206 (1908).
255. Brennstoffchemie, 9, 309—316 (1928).
256. Canad. Pat. 264, 324, Sept. 14 (1926).
257. Brennstoffchemie, 9, 39 (1928).
258. Atti Congresso Nat. chim. Ind. 357—370 (1924).
259. J. Phys. Chem., 34, 1617 (1930).
260. J. Chem. Soc., 93, 1197 (1908).
261. Brennstoffchemie, 9, 309 (1923).
262. J. Soc. Chem. Ind., 48, 1—8 T (1929).
263. Oil and Gas J., 27, 51, 111 (1929).
264. Brennstoffchemie, 10, 324 (1929).
265. Brennstoffchemie, 9, 309 (1928).
266. Oil and Gas J., 28, 36, 125 (1930).
267. Paliva a. Topeny, 11, 53—7 (1929).
268. J. Chem. Soc. 378—93 (1929).
269. Ind. Eng. Chem., 21, 945—9 (1929).
270. Fr. Fischer u. H. Pichler. Brennstoffchemie, 13, 381 (1932).
271. Cadmen. J. Inst. Petr. Techn. (1934).
272. Brennstoffchemie, 13, 381 (1932).
273. Brennstoffchemie, 14, 165 (1933).
274. J. Soc. Chem. Ind. 48, 238 T (1929).
275. Ind. Eng. Chem., 22, 23 (1930).
276. Химия тверд. топлива, № 8 (1936).
277. Brennstoffchemie, 11, 473 (1930).
278. Ber. 57, 264 (1924).
279. C. I., 920 (1916).
280. Chemie et Industrie, 13, 361, 537 (1925).
281. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 31, 28 (1928).
282. Ibid. 30, 435 (1927).
283. 9 Congr. Techn. Chem. Barcelona. Chem. Abstr. 954 (1930).
284. Helv. Chim. Acta, 13, 1125 (1930).
285. J. Amer. chem. Soc., 51, 3470 (1929).
286. J. Chim. Physique, 9, 136 (1911).
287. Brennstoffchemie, 10, 279 (1929).
288. C. r., 128, 1173 (1899); C. r., 131, 187.
289. C. Ellis. Hydrogenat of organic substances, N. Y. (1930).
290. Ind. Eng. Chem., 13, 775 (1921).
291. C. II, 2285 (1928).
292. J. Phys. Chim., 13, 1332 (1927).
293. C. r., 189, 757 (1929).
294. Abhandl. Z. Kenntnis d. Kohle, XI, 395—301 (1934).
295. Fischer. Brennstoffchemie, 10, 14 (1929);
F. Fischer u. K. Peters. Brennstoffchemie, 12, 285 (1931); K. Peters
u. L. Neumann. Brennstoffchemie, 14, 165 (1933).
296. Chem. Ind., 50, 297 (1931).
297. Abhandl. Z. Kenntnis d. Kohle, XI, 434—40 (1934).
298. Ж. прикл. хим., 6, 1445 (1933).
299. «Химический состав нефтей», ГНТИ, Москва (1931).
300. Доклады АН, 8 (1934).
301. Chemie et Industrie, 1011 (1933).
- 301a. А. Д. Петров и Л. И. Анцус. Изв. АН СССР, хим. сер., № 2 (1940);
Ж. Ф. Х., № 9—10 (1940).
302. Strache. Gasbeleuchtung und Gasindustrie (1913).
303. Chem. Ztg., 55, 827 (1931).
304. Entstehung, Veredlung und Verwertung d. Kohle. Verlag Borntraeger, Berlin (1930).
305. E. P., 20, 488 (1913).
306. Ф. Фишер. Искусств. жидкое топливо. Русск. перевод (1925).
307. J. Soc. Chem. Ind., 45, 876 (1926).
308. J. Soc. Chem. Ind., 50, 580 (1931).
309. Окислы углерода и их использование в промышленности. Химтеорет (1936).
310. Ber., 59, 830, 832, 923 (1926).
311. Ber., 60, 1330 (1927); Brennstoffchemie, 9, 21 (1928).
312. J. Soc. Chem. Ind., 56, 473 T (1927).
313. J. Soc. Espanola Fisica Quim. 27, Section technica, 23—36. Oviedo. Univ. Kohlen-
forschungsinstitut.
314. Ind. Eng. Chem., 20, 462, 1341 (1928).
315. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 32, 413, 513, 13, 6 (1929); 33, 6013, 20213, 39913 (1930).
316. Ibid. 32, 2323 (1929).
317. Chemie et Industrie, 23, 811 (1930).
318. Brennstoffchemie, 11, 489 (1930).

319. F. Fischer u. K. Meyer. Brennstoffchemie, 72, 225 (1931).
F. Fischer u. K. Peters. Brennstoffchemie, 72, 286 (1931).
320. Brennstoffchemie, 75, 84—93 (1934); *ibid.*, 75, 107—110 (1934).
321. Brennstoffchemie, 76, 185—190 (1935).
322. R. Hartner-Seberich u. H. Koch. Brennstoffchemie 73, 308 (1932).
323. Brennstoffchemie, 75, 229 (1934).
324. Brennstoffchemie, 75, 261 (1935).
325. Brennstoffchemie, 76, 141—148 (1935).
326. Fr. Fischer u. H. Pichler. Brennstoffchemie, 20, 41—48 (1939);
Fr. Fischer u. H. Pichler. Brennstoffchemie, 20, 221—228 (1939);
Fr. Fischer u. H. Pichler. Brennstoffchemie, 20, 247—280 (1939).
327. И. Б. Рапопорт, А. Блюдов, Л. Шевякова и Е. Француз.
Химия тверд. топлива, стр. 221 (1935).
328. Маслوبيно-жировое дело, 4, 16—17 (1933).
329. Ind. Eng. Chem., 29, 555 (1937).
330. Brennstoffchemie, 20, 1—9 (1939).
331. Ch. Berthelot. Carburant de synthèse et de remplacement. Paris, Ounod, 1936.
332. Chemie et Industrie, 863 (1937).
333. J. Amer. Chem. Soc., 40, 822 (1918).
334. J. Amer. Chem. Soc., 49, 873 (1927).
335. Fuel Research Techn. paper, № 43, London (1931).
336. Erdöl u. Teer, 7, 123—26 (1931).
337. J. Inst. Petrol. Technol., 7, 621 (1931).
338. Ind. Eng. Chem., 27, 941 (1935).
339. E. P., 139, 223 (1918); Royal Society of Arts Cantor Lectures (1928).
340. J. Chem. Soc. 727, 898, 1934 (1925).
341. Chem. a. Met. Eng., 38 (2), 76 (1931).
342. Ind. Eng. Chem., 30, 1275 (1938).
343. Proc. 12th Annual Meeting American Petroleum Inst. (1931).
Section III, p. 63; Nat. Petrol. News, ноябрь (1931).
Перевод «Нефть. хоз.», 22, 55 (1932).
344. J. Inst. Petr. Techn., 78, 900 (1932).
345. J. Inst. Petr. Techn., 7, 147 (1915).
346. J. Amer. Chem. Soc., 40, 852 (1918).
347. Bureau of Mines Reports, 2394 (1922); 2686 (1925).
348. Ind. Eng. Chem., 78, 1898 (1926).
349. Ber., 33, 1094 (1900).
350. Ber., 33, 666 (1900).
351. Ber., 63, 2362 (1930).
352. Труды Карповского института, стр. 110 (1937).
353. Ann. 488, 1 (1931).
354. J. Amer. Chem. Soc., 40, 855 (1918).
355. Ind. Eng. Chem., 25, 381 (1933).
356. Ind. Eng. Chem., 23, 1132 (1931).
357. Brennstoffchemie, 74, 124 (1933).
358. J. Amer. Chem. Soc., 51, 1875 (1929); 51, 2203 (1929); 51, 2213 (1929).
359. Oil and Gas J., 37, 25, 12 (1932).
360. Ind. Eng. Chem. (1933).
361. J. Amer. Chem. Soc., 52, 4345 (1930).
362. Химия тверд. топлива, стр. 459 (1933).
363. Труды Научного автогакторного института, вып. 21, 37 (1931).
364. Ann., 460, 113—116 (1927).
365. Ind. Eng. Chem., 24, 49 (1932).
366. Ber., 63, 3213 (1930).
367. Brennstoffchemie, 72, 381 (1931).
368. Б. Л. Молдавский. Обессеривание методом деструктивной гидрогенизации.
Сборник по деструкт. гидрогениз. топлив, ОНТИ, стр. 168 (1934).
369. Ж. прикл. хим. VI, 494 (1933); Химия тверд. топлива, стр. 333 (1934).
370. Ind. Eng. Chem., 25, 187 (1933).
371. Ind. Eng. Chem., (1936). 671. Ref. Brennstoffchemie, 77, 292 (1936).
372. Ind. Eng. Chem., 24, 1375 (1932).
373. Ind. Eng. Chem., 27, 15 (1935).
374. J. Inst. Petrol. Techn., 75, 667 (1929).
375. Химия тверд. топлива, вып. 8, стр. 784 (1936).
376. Ind. Eng. Chem., 26, 885 (1934).
377. Ind. Eng. Chem., 27, 315 (1935).
378. Ind. Eng. Chem., 27, 413 (1935).
379. Ind. Eng. Chem., 28, 465 (1936).
380. R. Conine. Oil and Gas J. 102 (1931).
- 380a. Ж. Р. Ф. X. O., 45, 1788 (1913).
381. Bul. Soc. Chim. Belge, 47, 630—47 (1932).
382. J. Amer. Chem. Soc., 56, 107—11, (1934).

383. J. Amer. Chem. Soc., 56, 102 (1934).
384. Bul. Soc. Chim. Belge, 42, 537.
385. J. Chem. Soc., 58, 74 (1930).
386. C. r., 792, 1158 (1931).
387. J. Chem. Soc., 729, 291 (1927).
388. Z. Phys. Chemie, 739, 453 (1928).
389. J. Chem. Soc. 131 (1927).
390. Chimie et Ind. t. 17, 531; t. 18, 3 (1927); C. r., 784, 413 (1927).
391. Engineering, 121 (1927).
392. C. r., 789, 917 (1929) и 797, 299 (1930).
393. Proc. Roy. Soc. A, 776, 516 (1927); Proc. Roy. Soc. 774, 244 (1927).
394. J. Chem. Soc., 105, 2027 (1913).
395. J. Chem. Soc., 775, 81 (1919).
396. Brennstoffchemie, 74, 106 (1933).
397. Brennstoffchemie, 77, 83 (1936).
398. Ж. прикл. химии, 1 (1935), диссертация К. И. Иванова.
399. J. Amer. Chem. Soc. 4837 (1930).
400. Publ. scientif. et techn. Minist. de l'air (1934).
401. Ann. comb. liquides, 669 (1936).
402. Ann. comb. liquides, 275 (1936).
403. C. r., 797, 1592 (1933); см. также Р. Думаноис, C. r., 798, 50 (1934).
404. J. Inst. Petrol. Techn., 21, 40—52 (1935).
405. Ind. Eng. Chem., 23, 539 (1931); Ibid. 25, 1359 (1933); Ibid. 26, 12356 (1934).
406. Ind. Eng. Chem., 27, 872 (1935).
407. Ind. Eng. Chem., 20, 1219 (1928).
408. J. Inst. Petr. Techn., 73, 244—299 (1927).
409. Proc. Roy. Soc. A, 747, 484 (1933).
410. Ж. физ. хим., 10, 479 (1937).
411. J. Chem. Soc., 41, 363 (1882).
412. J. Chem. Soc., 775, 1462 (1919).
413. Trans. Farad. Soc., 27, 681 (1931).
414. C. r., 737, 329—414 (1930).
415. Труды ВНИДИ (1933).
416. Nature, 735, 655 (1935); Ж. физ. хим. VIII, 88 (1936).
417. Ж. прикл. хим., 72, 609 (1939).
418. Ber., 62, 2458 (1929).
419. Bull. Soc. Japan, 2, 281 (1938).
420. Ber., 30, 1669 (1897).
421. Verhandl. d. Naturwiss. Ver. in Karlsruhe, 73, 71 (1896).
422. J. Chem. Soc. 872 (1928).
423. J. Chem. Soc. 1552 (1927); ibid. 759 (1929); ibid. 58 (1930).
424. В о н е и. A n d r e w. J. Chem. Soc., 87, 1232 (1905); В о н е и. D r u g m a n, ibid., 89, 660 (1906); В о н е. Flame and Combustion in gases (1927).
425. Callendar Engineering, 123 (1927), 147—8; 182—4; 210—12. Сборник переводных статей. Изд. Дзальского института, вып. 4 (1934).
426. Bone Nature, 28, 481 (1931).
427. Proc. Roy. Soc. A, 140, 426 (1933).
428. C. r., 786, 589 (1928).
429. Журн. общей химии, IV, 906 (1934).
430. Нефть. хоз., № 10 (1932).
431. Chem. Rev. 98 (1932).
432. J. phys. Chem., 28, 145 (1924).
- 432a. Н. Н. Семенов. «Цепные реакции», 1934; см. его же обзорную статью: «Теория цепных реакций», Усп. химии, 5, вып. 3, 321—366 (1936).
433. Z. phys. Chem. (B), 72, 151 (1931).
434. М. Масляников. Сгорание и детонация, стр. 280, Госмашметиздат (1933).
435. A. R. C., Report, 1062 (1927).
436. C. r., 784, 29 (1927).
437. J. Chem. Soc. 226 (1928).
438. Chem. and Ind., 47, 848 (1928).
439. Ind. Eng. Chem., 20, 1048 (1928).
440. Trans. Farad. Soc., 24, 697 (1928).
441. Oil and Gas J., 75, 108 (1934).
442. Brennstoffchemie, 76, 286 (1934).
443. Доклады АН, т. II (XI), № 4 (90), стр. 141 (1936).
444. J. Inst. Petr. Techn., 23, 253 (1937).
445. J. Inst. Petr. Techn., 27, 661 (1935).
446. R. S u n d s t r ö m. Tekn. Tidskr. XX, 76/79; Brennstoffchemie, 4, 71 (1939).
447. Brennstoffchemie, 74, 141 (1933).
448. Chem. Rev. Febr. 17, 1938.
449. Chem. Rev. 201 (1938).
450. Bat. Petrol. Mij. E. P. 421928, 2/1 1935.

451. E. P. 428972, 22/V 1935.
452. E. P. 249763, 6/VI 1935.
453. D. R. P. 612073, 16/VI 1931.
454. Ind. Eng. Chem. 339—44 (1936).
455. Petroleum Z., 32, № 32, 6 (1936).
456. Нефть. хоз. № 3, 57, 1936.
457. Refiner, 17, № 1, 12 (1938).
458. Petrol. Eng., 8, 58 (1936).
459. Ind. Eng. Chem., 30, 813 (1938).
460. J. Soc. chem. Ind. Japan, 40 (Suppl.), 406 (1937).
- 460a. J. H. Inst. Petrol., 25, 695 (1939).
461. А. Д. Петров. Успехи химии, 8, вып. 3 (1939); Изв. АН (1941). Хим. сер., № 1.
462. Petroleum, XI, 305.
463. Ztschr. phys. Chem., 144, 22 (1929).
464. Ing. End. Chem., 22 (1930).
465. Научные основы переработки нефти, стр. 5.
466. Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел, Азнефтеиздат (1936).
467. Ind. Eng. Chem. 1238 (1923).
468. J. Amer. Chem. Soc., 30, 922 (1908).
469. J. Inst. Petr. Techn., 11, 180 (1925).
470. Brennstoffchemie, 7, 261 (1926); Z. angew. Chemie, 39, 997 (1926).
471. Chemie et Ind., 26, 1282 (1932).
472. Ann. comb. liquides, 8, 681 (1933).
473. Coll. Českoslov. Chem. Com., 5, 204 (1933).
474. J. Inst. Petr. Techn., 18, 735 (1932).
475. Chem. Ztg. 37, 533, 550 (1913).
476. J. Inst. Petr. Techn., 4, 204 (1917).
477. Erdöl u. Teer, 9, 187 (1933).
478. Ind. Eng. Chem., 27, 337 (1935).
479. Ind. Eng. Chem., 27, 455 (1935).
480. Ind. Eng. Chem., 28, 970 (1936).
481. Brennstoffchemie, 8, 321 (1927).
482. J. Inst. Petr. Techn., 16, 830 (1930).
483. Ж. прикл. химии, 5, стр. 790 (1932).
484. Ind. Eng. Chem., 23, 604—611 (1931).
485. Friedrich. Z. d. V. D. I., 65 1171 (1921). Petroleum Z. 39, № 40, 3—4 (1933).
486. Bull. Soc. Chim. Belge, 26, 55.
487. Chemie et Ind., спец. номер, стр. 443, март (1931).
488. J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.), 32, 93B — 94B.
489. Ztschr. f. Elektrochemie, 29, 111 (1923).
490. Wissensch. Ver. Siemens Konzern, 55, 160 (1927); 8, 199 (1929).
491. Ztschr. f. angew. Chem., 36, 611 (1923).
492. Доклады АН, вып. 7, 1934.
493. Petrol. Eng., 2 (4), 112 (1931).
494. Petroleum Z., 25, 95 (1929).
495. Roth. J. Ind. Chem. News Edit., 3 (2), 7 (1928).
496. Petroleum, 25, 95 (1929); Petrol. 29, 40 (1933); J. Inst. Petr. Techn. 269 (1930).
497. Химия тверд. топлива, № 9—10 (1936).
498. Пайгачев. Нефть. хоз., № 6 (1931).
499. Химия тверд. топлива, № 9—10 (1932) и № 1 (1934).
500. E. P. 297. S. 798; E. P. 303. S. 776; E. P. 305. S. 553; E. P. 332. S. 395.
501. Химия тверд. топлива (1935).
502. Фр. пат. 666262. Chem. Abstr. 930 (1930).
503. Verley. Англ. пат. 288122. Chem. Abstr. 395 (1929).
504. I. G. Farb., англ. пат. 33807. Chem. Abstr. 3718 (1929).
505. I. G. Farb., фр. пат. 327382.
506. Ind. Eng. Chem. 23, 1452 (1932); Nat. Petr. News, 28 Jan. (1931).
507. Изв. Теплотех. института, 4, 41—44 (1927).
508. Ind. Eng. Chem., 17, 256 (1925).
509. Труды Карповского института, 5, 109—126 (1926).
510. Прикл. химия, 4, 77 (1931). J. Amer. Chem. Soc. 54, 239 (1932).
511. Z. angew. Chem., 37, 69 (1918).
512. Helv. chim. Acta, 3, 721 (1920); ibid. 5, 392 (1922).
513. Нефть. хоз., 15, 670 (1928).
514. Chem. Ztg., 49, 166 (1925).
515. Ж.О.Х., 3, 825 (1930).
516. Chem. Umschau, Fette, Oele, Wachse u. Harze, 32, 225 (1925).
517. Paliva a Topeni, 17, 1 (1929); Brit. Chem. Abstr. A, 190 (1930); Coll. Českoslov. Chem. Communic., 4, 4561 (1932); Chem. Abstr., 27, 489 (1933). С. г., 187, 948 (1928); Chem. Abstr., 23, 1866 (1929).

518. Маслостойно-жировое дело, 4—5 (1932).
519. J. Soc. Chem. Ind. 904—906 (1927).
520. Petroleum, 552 (1926).
521. Ber. 1573 (1919).
522. Rubber Age, 20, 27, 30 (1926).
523. I. G. Farbenindustrie. Фр. пат. 636332 (1927).
524. Erdöl und Teer, 3, 267 (1927).
525. Ind. Eng. Chem., 19, 1244 (1927).
526. Ind. Eng. Chem., 19, 292—96 (1927).
527. Ref. 77, № 11, 560—67; 581—83 (1932); Oil and Gas J. 37, № 26, 65—71. 96 (1932); Nat. Petrol. News, 24, № 48, 25—32 (1932).
528. Ind. Eng. Chem., 21, 1098 (1929); 23, 170 (1931).
529. Ind. Eng. Chem., 24, 384 (1932).
530. Ind. Eng. Chem., 16, 9 (1924).
531. В. Л. Гурвич. Доклад на масляной конференции в Москве, октябрь 1936 г.
532. Ind. Eng. Chem., 20, 1293 (1930).
533. Ind. Eng. Chem., Apr. (1933).
534. Chem. Met. Eng., May (1934).
535. Oil and Gas J., Mars (1933).
536. Refiner, Nov. (1933).
537. Refiner, Juine (1935).
538. Сборник «Технология топлива и смазочных масел», ОНТИ. (1936).
539. Refiner, 70, 110 (1931).
540. Стенограммы Масляной конференции в Москве, октябрь 1936 г., стр. 140.
541. Ind. Eng. Chem., 28, 1035 (1936).
542. Ind. Eng. Chem., 31, 195 (1939).
543. Ind. Eng. Chem., 29, 319 (1937).
544. Ind. Eng. Chem., 28, 1318 (1936).
545. Ind. Eng. Chem., 29, 195 (1937).
546. P. Frölich. Ind. Eng. Chem., 30, 920 (1928).
547. Ind. Eng. Chem., 28, 1446 (1936).
548. Ind. Eng. Chem., 28, 1452 (1936).
549. Ber. 66, 1453 (1933).
550. Coll. Czechoslov. Chem. Communic., 6, 423 (1934).
551. Bull. Soc. Chim. Belge, 40, 285 (1935).
552. J. Inst. Petr. Techn., 18, 735 (1932); 21, 661, 707 (1935).
553. Ind. Eng. Chem., 30, 1256 (1938).
554. Chem. Met. Eng., Febr. (1936).
555. Nicodemus. Z. angew. Chemie, 49, 787 (1936).
556. А. Д. Петров. Органический синтез. Ак. Наук СССР (1934).
557. Patridge. Ind. Eng. Chem., 23, 489 (1931).
558. Ind. Eng. Chem., 26, 3 (1934).
559. Ind. Eng. Chem. (1936).
560. Ind. Eng. Chem., 30, 916 (1938).
561. Ind. Eng. Chem., 31, 515 (1939).
562. Chem. Weekblad, VII (1937).
563. Chem. Met. Eng., 44, 20 (1937).
564. Ind. Eng. Chem., 30, 125 (1938).
565. Ind. Eng. Chem., 31, 12 (1939).
- 565a. Thomas, Sparks, Frölich, J. Am. Chem. Soc. 62, 276 (1940); Sparks, Lighthown, Turner, Frölich, Klebsattel. Ind. Eng. Chem. 32, 731 (1940).
566. Oil and Gas J. 76, 55 (1939).
567. Nat. Petr. News, 30 432 (1938).
568. Промышленность орган. химии, стр. 7 (1936).
569. Nat. Petr. News, 24, № 49, 25 (1932).
570. Статья М. И. Иоффе для сборника «Растворители» (Менделеевского хим. общ. и Госплана).
571. P. Cramera. J. Campbell. Ind. Eng. Chem., 29, 234 (1937).
572. Fr. Whitmore. Trans. Faraday Soc., 32, 232 (1936). Рефер. Burk. Ind. Eng. Chem., 30, 1061 (1938).
573. G. Egloff. Chem. Rev., Febr. 1938.
574. Chem. Abstr. № 11, 4173 (1938).
575. Боровая, Хмельницкий, Финш. Нефр. хоз. № 2, 14—18 (1938).
576. Garner. Proc. World. Petrol. Congress (1933).
577. Am. Pat. 210682.
578. D. Howes. Принципы производства моторных топлив, стр. 105. ОНТИ, 1938.
579. Flood, Hladky. Edgar. J. Inst. Petr. Techn., 76, 428 (1930).
580. А. Д. Петров с сопр. Ж.О.Х. 2129. (Г. 1940).
581. О. Г. Пилик. Известия АН, № 5—6, 1097 (1938).
582. M. Pretre. La revue petrolifère, 376 (1939).



СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
<i>От автора</i>	3
Введение	5
I. Требования, предъявляемые к моторным топливам, и сырьевые ресурсы топлив	5
II. История и современное состояние промышленности искусственного жидкого топлива	13
Полукоксование, газификация углей и крекинг первичных смол	13
Высокотемпературная каменноугольная смола как источник моторного топлива	22
Гидрогенизация угля и смол	25
Углеродсодержащие газы как ресурс синтетического моторного топлива	29
Заключение	32
Глава I. Элементарный состав и детонационные свойства моторных топлив	34
I. Классификация моторных топлив и природных нефтей	34
Бензин прямойгонки	36
Керосиновые фракции нефти	39
Высшие фракции нефти	39
Смеси углеводородов, получаемые искусственным путем	40
Крекинг-бензин	42
Бензин первичных смол и синтетический бензин из окиси углерода и водорода	44
II. Детонационные свойства моторных топлив и отдельных индивидуальных углеводородов	46
III. Влияние антидетонаторов на детонационные качества бензинов	59
Глава II. Роль крекинга и деструктивной гидрогенизации в производстве авто-и авиатоплив	65
I. Изомерные превращения в реакциях крекинга и гидрирования	65
II. Алкилирование бензола и других углеводородов ароматического, нафтового и парафинового рядов	92
III. Крекинг и деструктивная гидрогенизация не-нефтяных видов сырья	97
Глава III. Синтез бензина из газов	111
I. Полимеризация олефинов	111
II. Синтез бензина из метана	124
III. Синтез бензина из окиси углерода и водорода	138
Глава IV. Очистка и стабилизация моторных топлив	154
I. Общая характеристика важнейших направлений развития методов очистки топлива	154
Очистка серной кислотой	155
Очистка щелочью	157
Очистка гипохлоритом	158
Очистка плумбитом и хлористым цинком	159
Очистка жидким сернистым ангидридом и адсорбентами	162

	Стр.
II. Смолообразование в крекинг-бензинах и задачи стабилизации их	163
III. Стабилизация смолообразования и обессеривание бензинов гидропрора- нием	168
IV. Стабилизация ингибиторами и механизм образования смол	173
Глава V. Окисление и сгорание топлива в двигателях внутреннего сгорания	179
I. Окисление углеводородов в период, предшествующий воспламенению топлива, и механизм нормального и детонационного горения	179
II. Теория окисления через перекиси	189
III. Теория окисления через реакции гидроксилирования	191
IV. Цепная теория окисления	192
V. Теория детонации	196
VI. Сгорание топлива в двигателе Дизеля и пути исправления качества дизельных топлив	199
Глава VI. Природные и синтетические смазочные масла	215
I. Химический состав фракций нефти, отвечающих смазочным маслам, и структура составляющих их углеводородов	215
Синтетические смазочные масла	227
Вольтоловые смазочные масла	232
Вольтоловые и синтетические масла из не-нефтяных видов сырья	236
Глава VII. Очистка и стабилизация масел. Роль растворителей и добавок в производстве качественных смазочных масел	240
I. Классификация масел по их окисляемости и антиоксиданты	240
Окисляемость углеводородов ароматического ряда	243
Окисляемость наftenовых углеводородов	244
Окисляемость смесей наftenовых углеводородов с ароматическими	244
II. Роль растворителей в производстве качественных смазочных масел	246
Глава VIII. Комплексная переработка нефти и твердых каустобиолитов на моторное топливо и различные дериваты промышленности органиче- ского синтеза	259
I. Ассортимент и организация производства химикалий алифатического ряда в США	259
II. Современное состояние промышленности органического синтеза в СССР. Задачи этой промышленности в третьем пятилетии и пути их решения в комплексе с задачами промышленности качественных моторных топлив и смазочных масел	274
Глава IX. Пути получения моторных топлив с октановым числом 100 и выше	283
Литература	298