

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРИВЫХ НАГРЕВАНИЯ К ИССЛЕДОВАНИЮ
ХАРАКТЕРА ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ И ИХ СМЕСЕЙ

Н. С. Курнаков, Л. Г. Берг, И. Н. Лепешков

Метод кривых нагревания в последнее время начал приобретать все больший и больший интерес. Причиной этого является усовершенствование данного метода введением полной автоматизации в процесс нагревания.

Последнее усовершенствование позволяет воспроизводить кривые нагревания при совершенно одинаковых условиях и проводить сравнения различных объектов. Одновременное применение дифференциальной записи позволило обнаруживать очень небольшие тепловые эффекты, которые при ручной регулировке нагрева могли быть интерпретированы как случайные колебания дифференциальной термопары, происшедшие вследствие неравномерности нагрева.

Другим достоинством метода кривых нагревания является то, что вещества находятся в первоначальном состоянии, неизменном какой-нибудь обработкой и, следовательно, могут проявлять все свои характерные тепловые эффекты. При этом большинство тепловых эффектов (явления дегидратации, превращения, диссоциации, окисления) остается неизменным независимо от того, находится ли взятое вещество в чистом виде или в смеси с другими солями. Например, механические смеси гипса и астраханита, гипса и тенардита, астраханита и эпсомита, гипса и полигалита и др. обнаруживают на кривой нагревания все термические эффекты, отвечающие температурам дегидратации и превращения отдельных компонентов. Полная воспроизводимость кривых нагревания дает возможность в некоторых случаях определить даже чистоту соли, т. е. обнаружить примеси веществ, обладающих резко выраженными термическими эффектами.

Темой настоящей статьи является изложение предварительных опытов применения метода кривых нагревания для определения характера природных солей, так сказать их качественной характеристики.

При анализе различных природных образцов соляных отложений или кернов приходится иногда довольно произвольно комбинировать данные анализа для выяснения характера отложений. Особенно сложным является выяснение вопроса о наличии двойных или тройных солей. Между тем метод кривых нагревания почти во всех случаях дал возможность выяснить, из каких солей состоит данный образец.

Предварительно были проведены кривые нагревания отдельных синтетических солей; были исследованы синтетические NaCl , KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, астраханит, шенит, глазерит, глауберит, CaCO_3 , каинит, карналлит, полигалит, сингенит.

Кривые нагревания этих солей дали возможность составить таблицу (табл. 1), так сказать, характеристических температур для каждой соли. Кроме того, сам характер кривых нагревания (особенно форма кривых дифференциальной записи) оказался настолько типичным для каждой соли, что позволял часто до определения температур говорить уже о наличии той или иной соли. Если при нагревании соли обнаруживаются не один, а несколько термических эффектов, то легкость определения соли еще более упрощается.

ТАБЛИЦА 1
Характеристические температуры

Бишофит	110° ¹⁾ , 165°, 175°, 230°, 290°, 470°—580° ²⁾
Гипс	(105°) 120°, 180°, 385° ³⁾ , 730°, 830°
Эпсомит	55° (58°), 90° (100°), 105° (110°), 170° (150°), 165° (190°), 300°—340° (340°—360°), (710°)
Кизерит	350°—375°
Мирабилит	32.4°, 240° ⁴⁾ , ((884°)) ⁵⁾
Тенардит	↔ 240°, ((884°))
K ₂ SO ₄	↔ 582°, ((1069°))
K Cl	((770°))
NaCl	((800°))
Астраханит	100° (120°), 200° (220°), 625° ↔ ((670°))
Глазерит	↔ 432°, ((940°))
Глауберит	↔ 520° (780°)
Кавнит	160°, 210°, 280°—330°, 425°, 490°, (550°—575°)
Карналлит	160°, 170°, 230°, 425°—440°, (740°)
Полигалит	310°—320°
Сингенит	135°, 150°, 265°, 430°, 560°, 730°, ((875°))
Шенит	90°, 100°, 125°, 165°, ↔ 582°, ((760°)).

Если нанести на температурную шкалу соответственные температуры термических эффектов изученных солей пятерной системы, то можно заметить, что для каждой соли есть свои специфические, не совпадающие с другими солями, остановки (табл. 2). Следовательно, проводя нагревание соли и определяя по кривым нагревания температуры термических эффектов, можно определить, с какой солью или смесью солей мы имеем дело.

При рассмотрении этой таблицы обращает внимание тот факт, что температуры дегидратации, превращений, разложений и плавлений расположены таким образом, что все процессы дегидратации сосредоточены в интервале температур от 50 до 380°; при более высокой температуре до 600° преобладают термические эффекты превращения или разложения, и наконец, выше 600° преобладают температуры плавления. Таким образом для каждой группы термических эффектов имеются как бы определенные зоны: I—зона дегидратации, II—зона превращений и разложений и III—зона плавлений (и диссоциации).

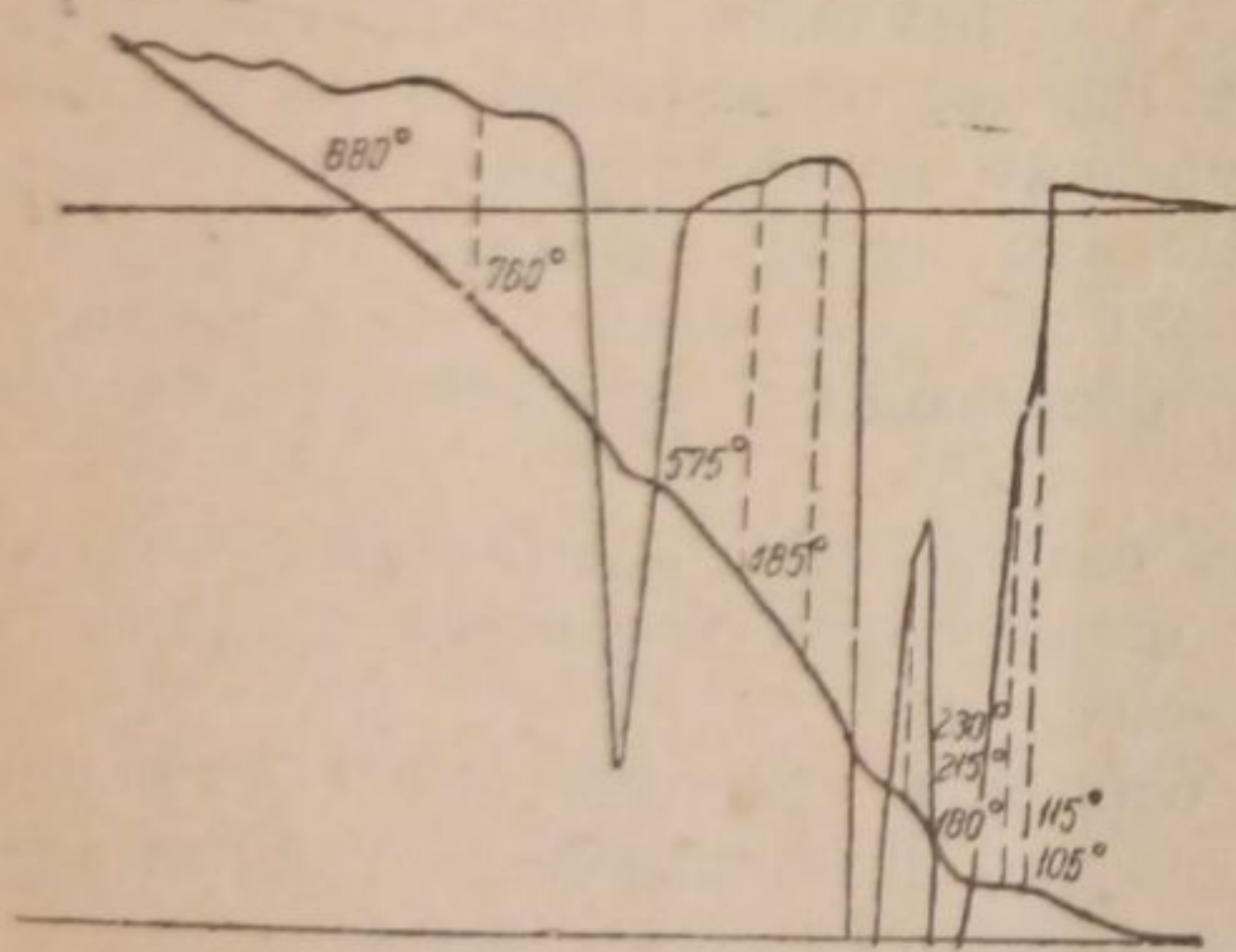


Рис. 1. Кривая нагревания смеси астраханита + CaSO₄ · 2H₂O + NaCl.

На основании специфичности температур различных эффектов мы сочли возможным применить метод кривых нагревания для определения отдельных компонентов в смеси солей. Если при этом вещества не взаимодействуют друг с другом, то можно было ожидать, что все эффекты отразятся на кривой нагревания. Мало того, температуры дегидратации и превращений, в случае отсутствия реакции между компонентами, должны были остаться неизменными. Эти предположения подтвердились и на опыте. На рис. 1 приведена кривая нагревания смеси астраханита, гипса и хлористого натрия. Термические эффекты при 115 и 180° (760°) и (880°) принадлежит гипсу; 106, 230° — астраханиту; 575° — плавление смеси.

- 1) Не подчеркнутые — температуры дегидратации.
- 2) Разложение (подчеркнутые).
- 3) Экзотермический эффект.
- 4) Превращение (обратимый эффект) (↔).
- 5) Плавление (в двойных скобках).

ТАБЛИЦА 2

Зона плавления	1000°	K_2SO_4 (1069°)
		— глазерит (940°)
		— Na_2SO_4 (884°)
	900°	— сингенит (875°)
		— гипс (730°)
		— NaCl (800°)
	800°	— KCl глауберит (780°)
		— гипс (730°)
	700°	— астраханит (670°)
		— астраханит (625°)
Зона превращений и разложений		— K_2SO_4 (582°)
		{ сингенит, шенит (560°; 582°)
		{ каинит (550—578°)
	600°	— глауберит { (520°)
		— бишофит (520°)
		— каинит (470°)
		— карналлит (425—440°)
	500°	— глазерит, сингенит (432°; 430°)
		— каинит (425°)
		— гипс (385°)
Зона дегидратации		— кизерит (350—375°)
		— бишофит
	400°	— полигалит, каинит, эпсомит (310—320°; 330°; 340°)
		— сингенит (265°)
		— тенардит (240°)
	300°	— бишофит, каинит, карналлит (230°; 210°; 230°)
		— астраханит (200°)
		— гипс, бишофит (180°; 175°; 165°)
		— бишофит, каинит, карналлит, эпсомит, шенит
		— сингенит (10°)
	— эпсомит, сингенит (150°)	
200°	— гипс (120°)	
	— астраханит, эпсомит, бишофит, шенит	
	— эпсомит, шенит (90°)	
	— эпсомит (55°)	
100°	— мирабилит (32.4°)	

В случае химического взаимодействия или образования твердых растворов, появляются новые термические эффекты; при этом эффекты, характерные для отдельных компонентов, исчезают. В случае образования твердых растворов наблюдается снижение температур превращения.

Так, синтетическая смесь $KCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (рис. 2) показывает,

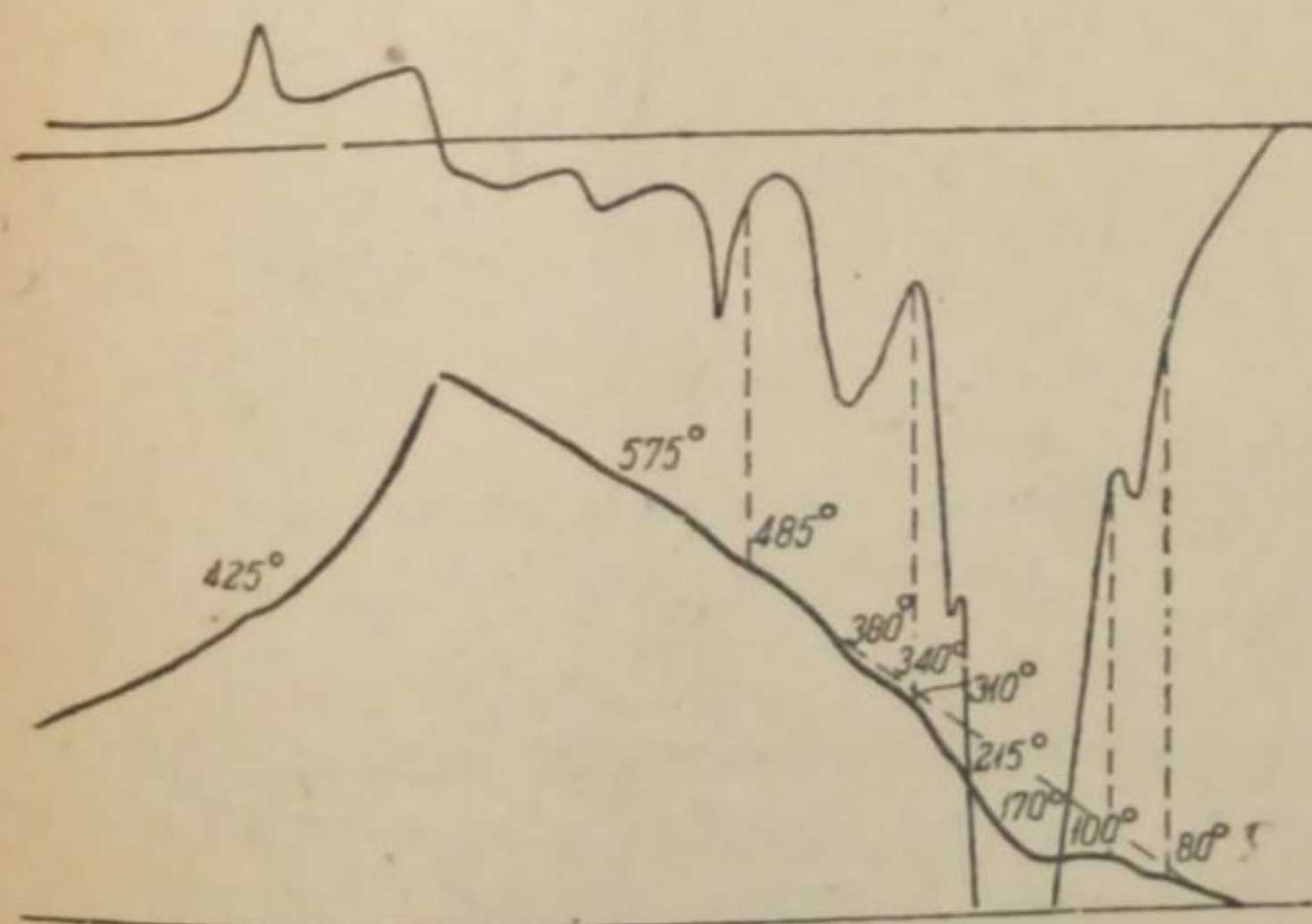


Рис. 2. Кривая нагревания смеси $KCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

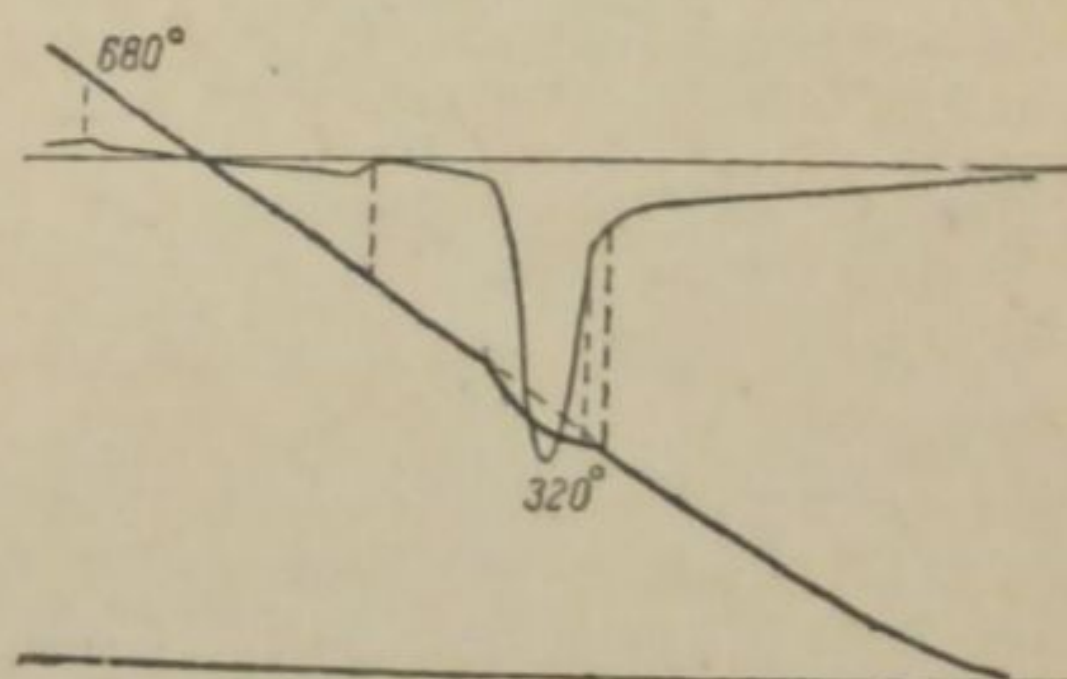


Рис. 3. Кривая нагревания полигалита.

что, кроме остановок, принадлежащих $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (80°, 100° и 310—380°), на кривой отчетливо заметны эффекты при 170, 215, 425 и 575°, которые почти в точности совпадают с температурами разложения каинита ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$), причем так же, как и каинит, смесь выделяет хлористый водород.

Опыт применения кривых нагревания к изучению природных солей показал, что в большинстве случаев удается легко обнаруживать в смеси простые или двойные (тройные) соли, имеющие какие-нибудь термические эффекты до своего плавления.

Чрезвычайно характерными термическими эффектами обладают полигалит (рис. 3), гипс, астраханит (рис. 4), глауберит (рис. 5), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (рис. 6),

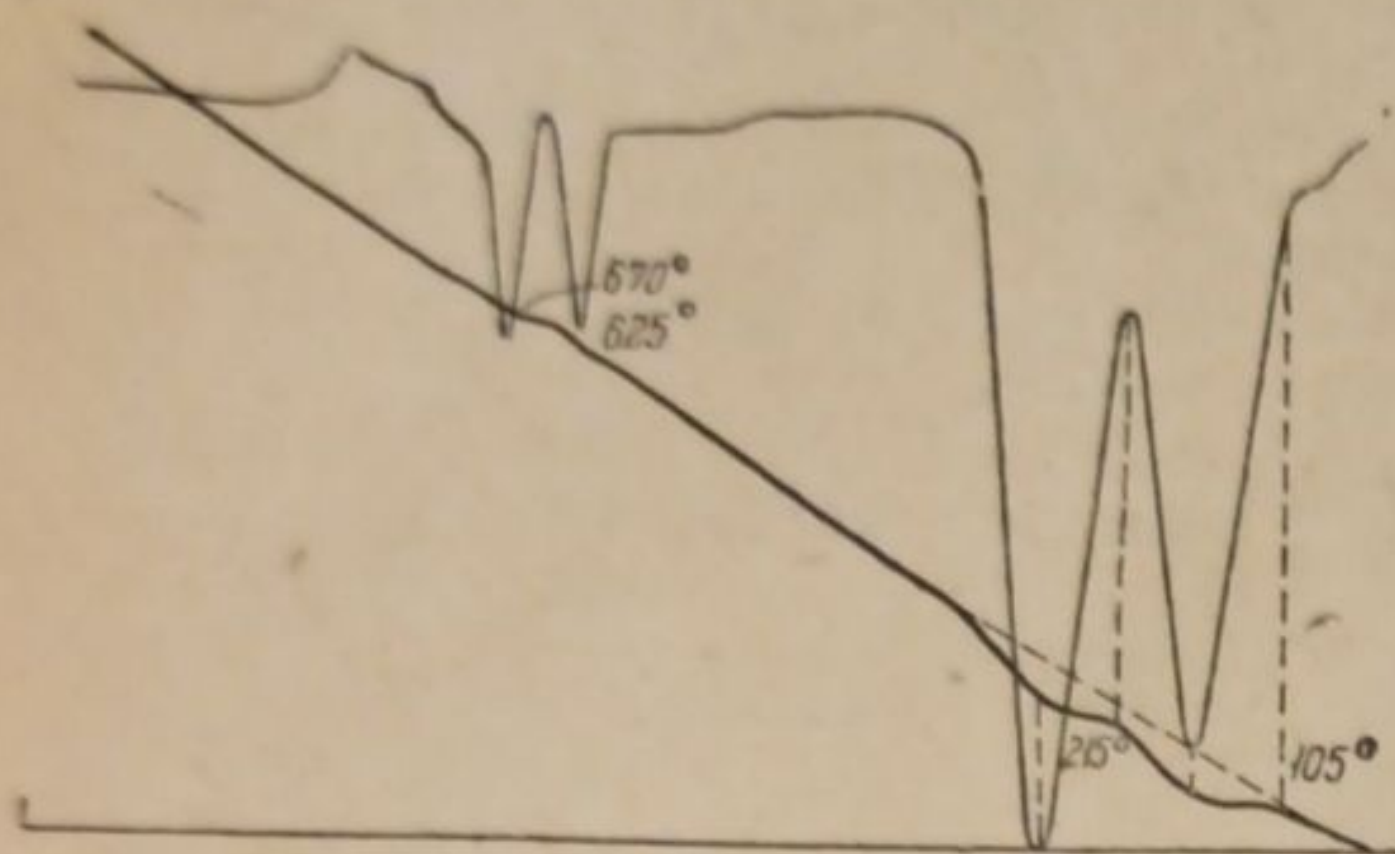


Рис. 4. Кривая нагревания астраханита.

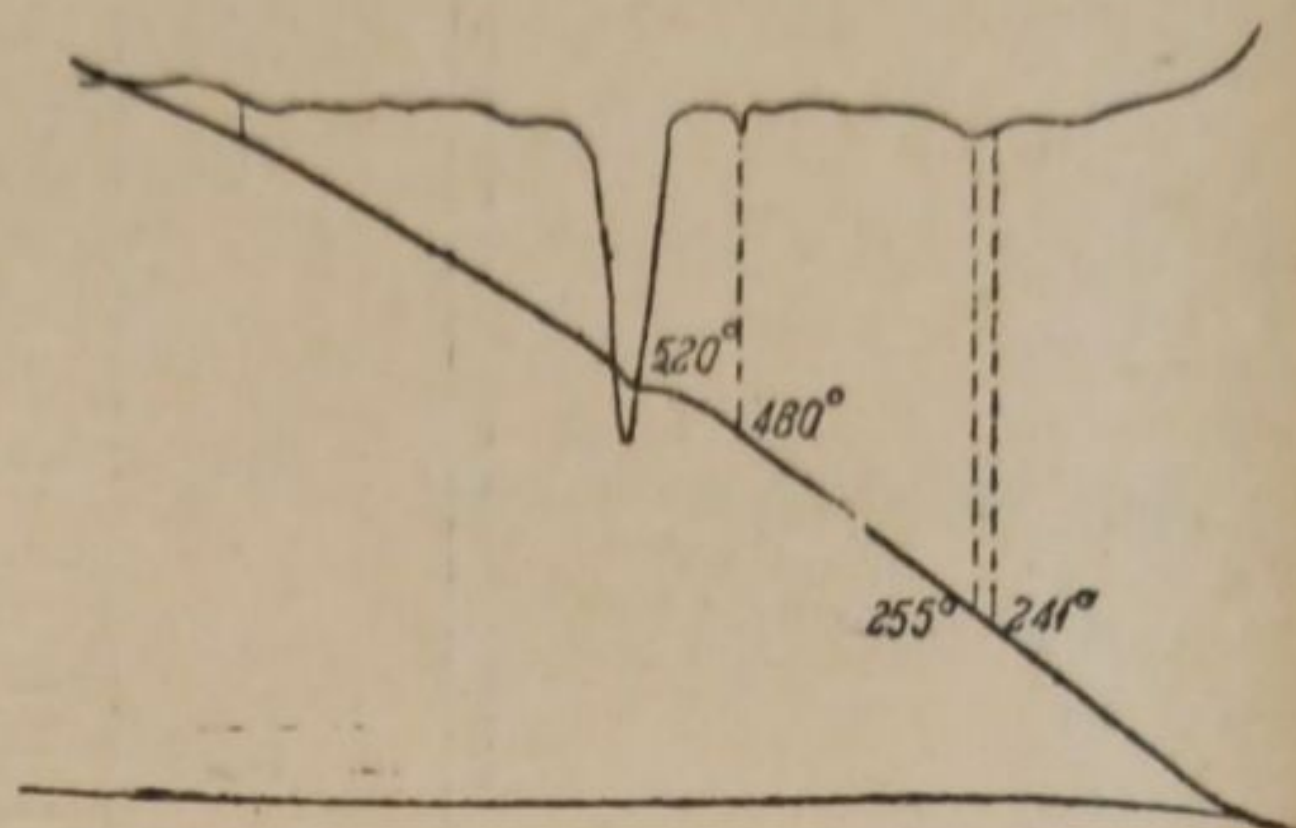


Рис. 5. Кривая нагревания глауберита ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$).

карналлит (рис. 7). Ряд природных образцов солей, содержащих полигалит, неизменно давал настолько характерную для него остановку, что не оставалось никакого сомнения в его присутствии в данной пробе. Различные соли, не имеющие, кроме плавления, других термических эффектов в смеси открыть не удастся (напр. $NaCl$, KCl и т. п. соли), но вместе с тем они не мешают определению других солей, даже если содержание их в смеси достигает 80% и выше.

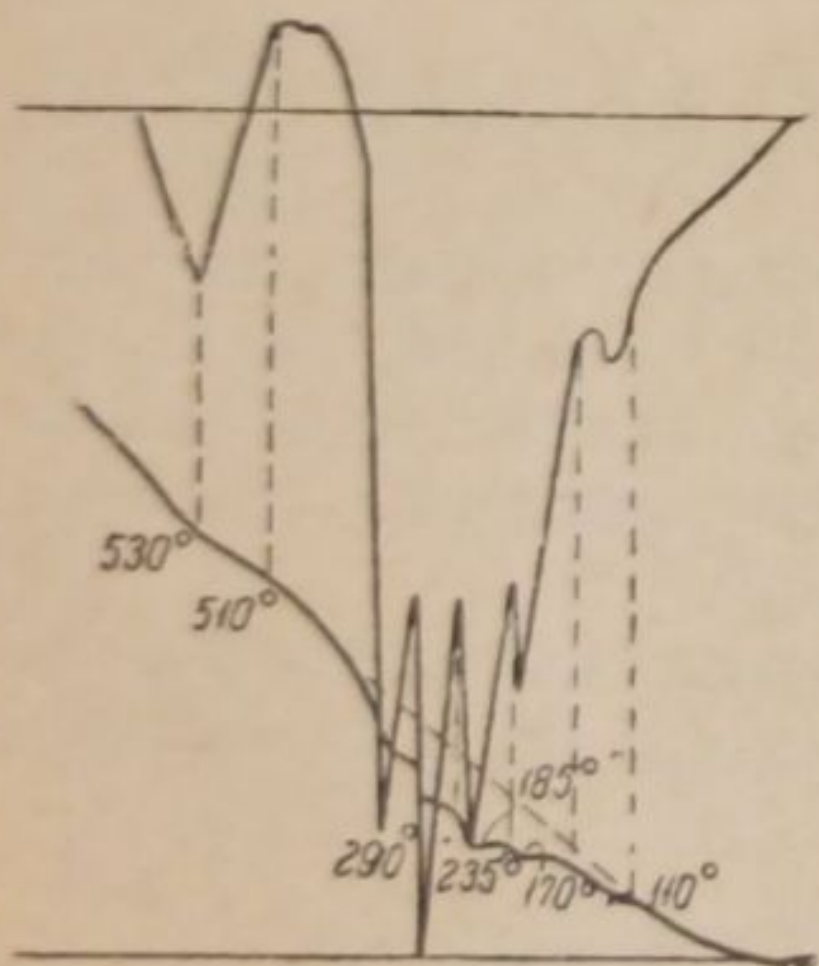


Рис. 6. Кривая нагревания $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

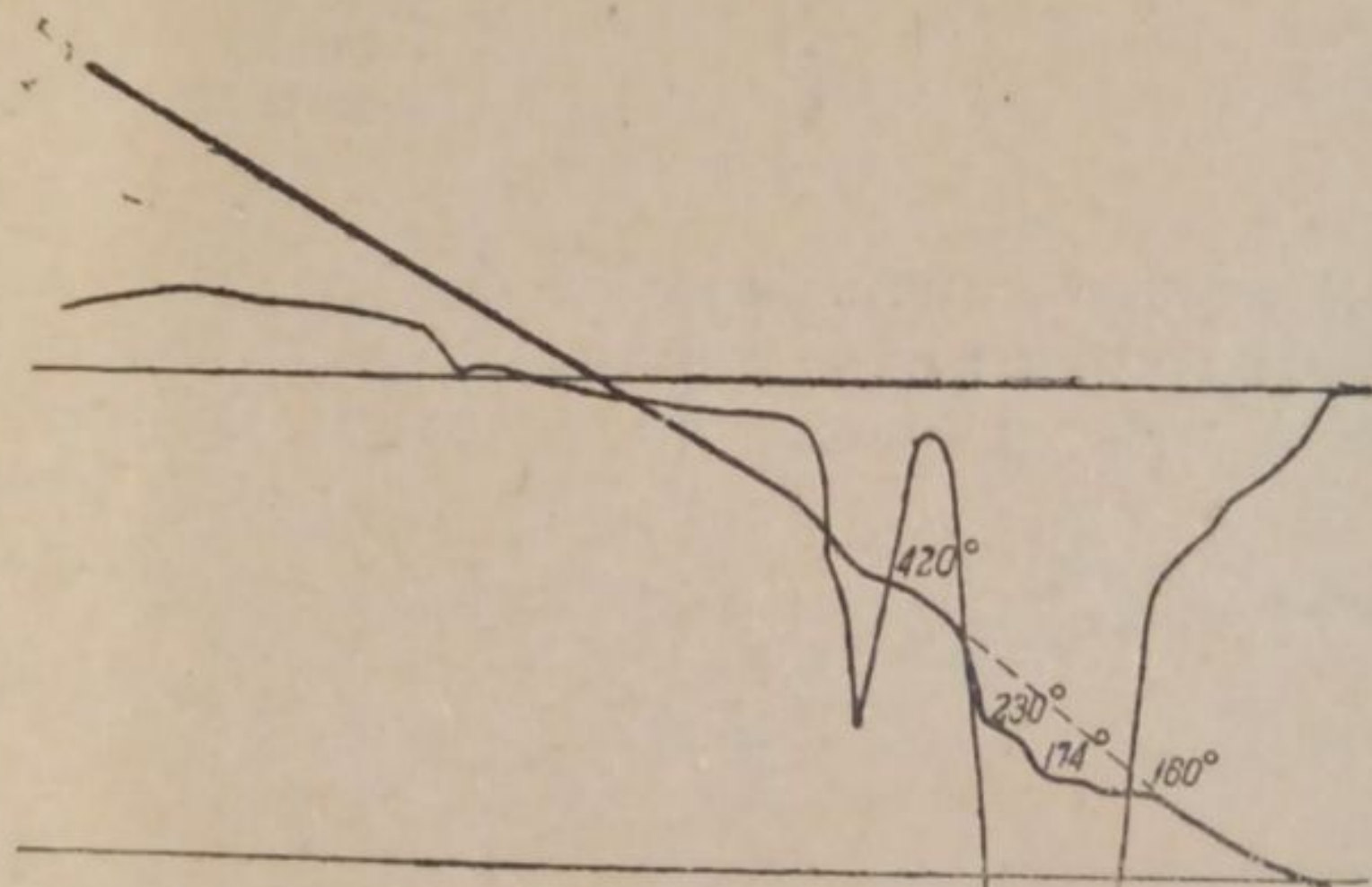


Рис. 7. Кривая нагревания карналлита ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Ниже приводим ряд кривых нагревания и химических анализов природных солей, отобранных нами большей частью из калийных отложений южного бассейна пермского моря (Западный Казахстан и прилегающие области).

1) Гипс — район оз. Индер (рис. 8), по сравнению с кривой нагревания синтетического $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, обладает слабо выраженным термическим эффектом при 180° .

2) Каинит — Озинки, скважина 2а, глубина 590 м (рис. 9), сравни с рис. 2 — $KCl + MgSO_4 \cdot 7H_2O$, с рис. 24 — разложившийся каинит.

При 380° и 425° происходит выделение хлористого водорода; термический эффект при 550° отвечает полиморфному превращению K_2SO_4 (582°). Сниже-

ние обусловлено образованием твердого раствора с CaSO_4 , который присутствует* в данной пробе; часть каинита разложена, что подтверждается термическим эффектом при 80° и 380° (эпсомит или гексагидрат).

3) Кальцит — Индер (рис. 10) очень чистый образец, диссоциирует при 900° .

4) Астраханит — кара-богавский (рис. 11) — содержит NaCl и гипс; последний обнаруживается на кривой нагревания по эффекту при 180° . Термический эффект при 80° отвечает небольшой примеси эпсомита или гексагидрата.

5) Кизерит — иранский (рис. 12) — содержит до 50% карналлита (остановки при 160° , 180° , 230°), остановка 582° отвечает полиморфному превращению образовавшегося при разложении этих солей K_2SO_4 .

6) Кизерит — Озинки, скважина № 1, глубина 399.13—399.19 м (рис. 13) — очень чистый образец; кроме кизеритовой остановки нет никаких других эффектов.

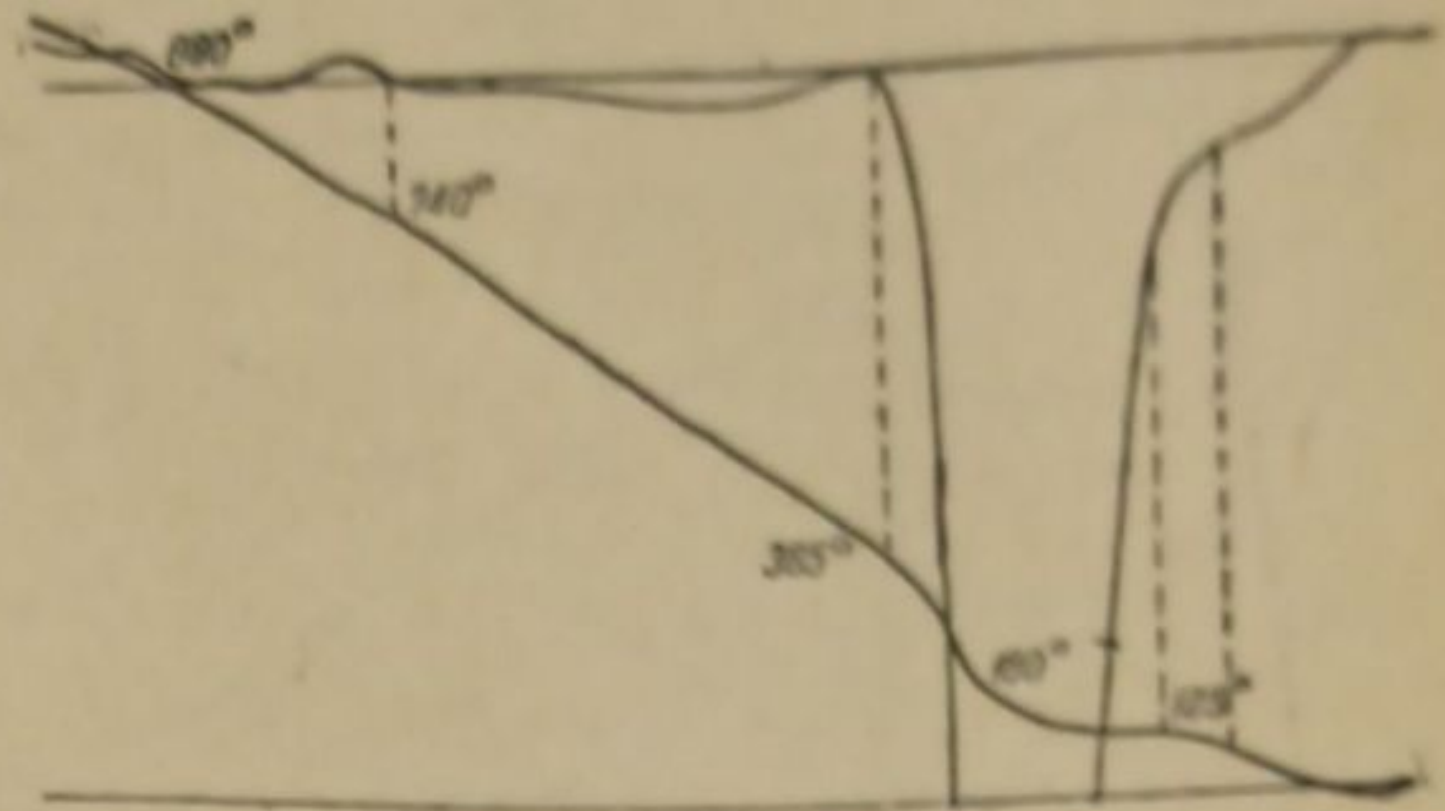


Рис. 8. Кривая нагревания природного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Химический анализ (в весовых процентах)

MgSO_4	[Нерастворимый остаток	Сухой остаток	Теоретическое содержание MgSO_4 в кизерите
87.75	0.04	87.4	87

7) Полигалит — район оз. Индер, скважина № 17, глубина 96—99.7 м (рис. 14) — согласно кривой нагревания содержит примесь K_2SO_4 или сингенита (575°), образовавшегося в результате частичного разложения полигалита. Эффект 770° есть, вероятно, частичное плавление смеси. 890° — возможно, зависит от примеси ангидрита.

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
CaSO_4	9.88	Полигалит	21.4
MgSO_4	4.27	Сильвин	15.1
KCl	15.14	NaCl	61.3
K_2SO_4	6.18	Гипс	} 1.7
NaCl	61.27	Ангидрит	
Нерастворимый остаток	1.66		
$\Sigma = 98.40$			

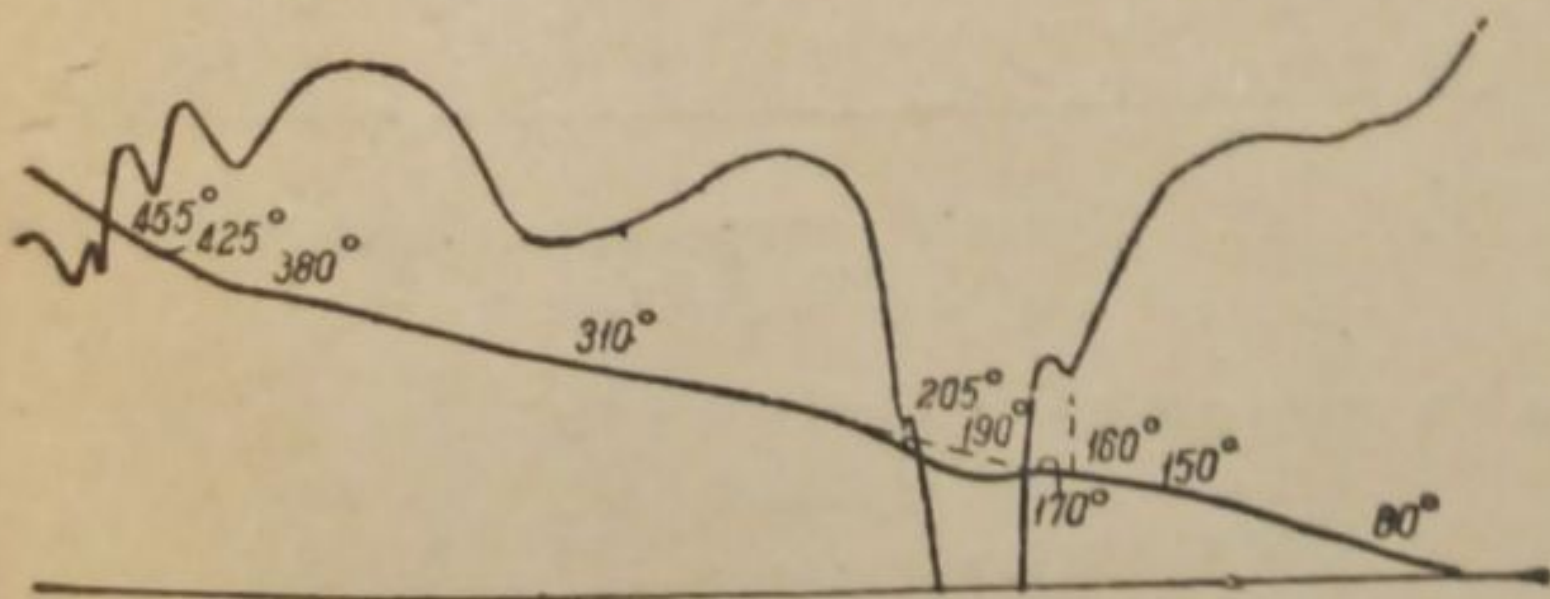


Рис. 9. Кривая нагревания природного каинита.

8) Проба 124 — Каировка, скважина № 3, глубина 1317—1328 м (рис. 15). Анализируя кривую нагревания, находим главным образом полигалит (320°), затем глауберит (520°) немного сингенита (280 и 540°) ангидрит (?) (680°) и K_2SO_4 (580°).

* Контрольный опыт нагревания сплава $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$ дал термический эффект полиморфного превращения при 550° .

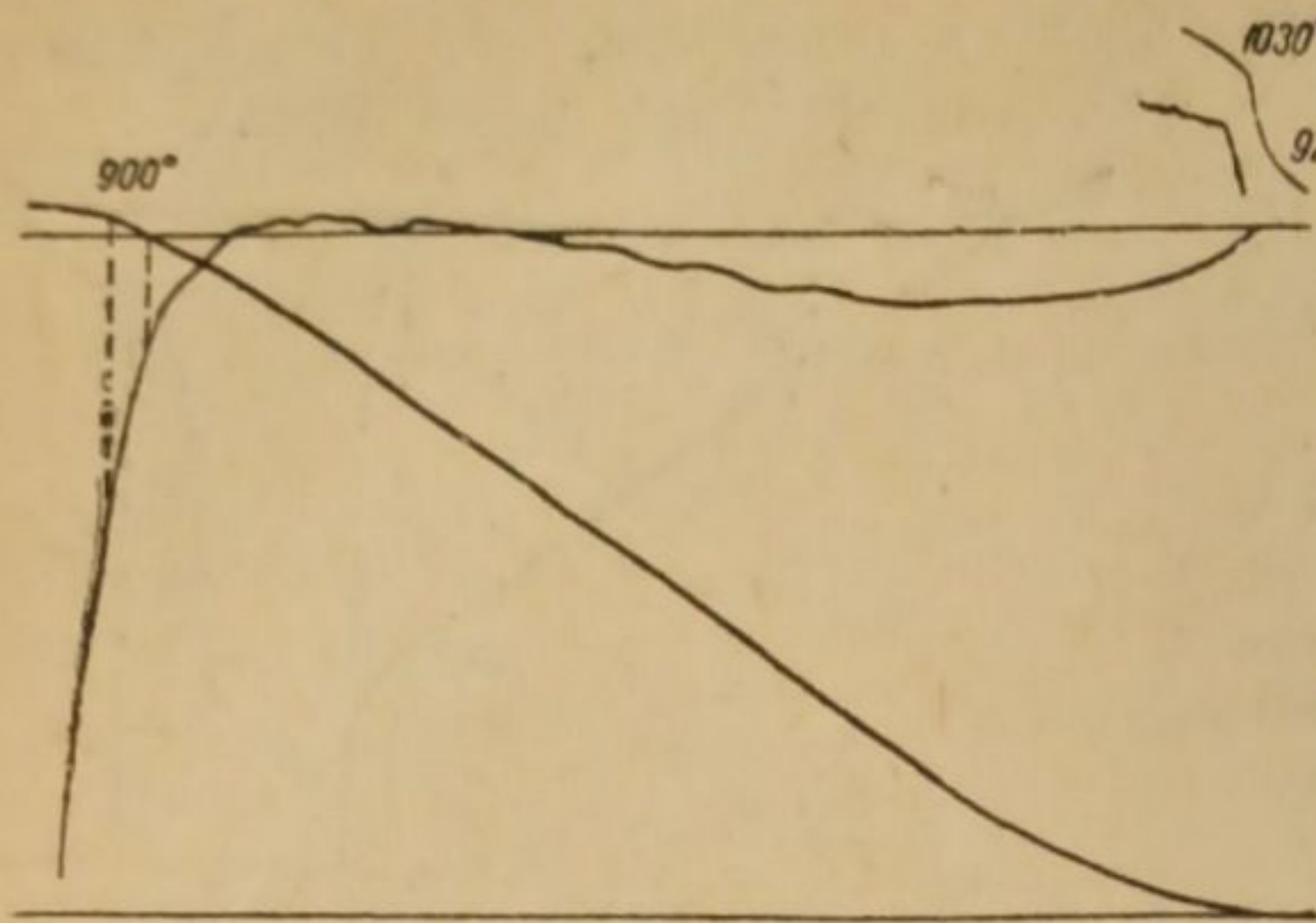


Рис. 10. Кривая нагревания природного кальцита.

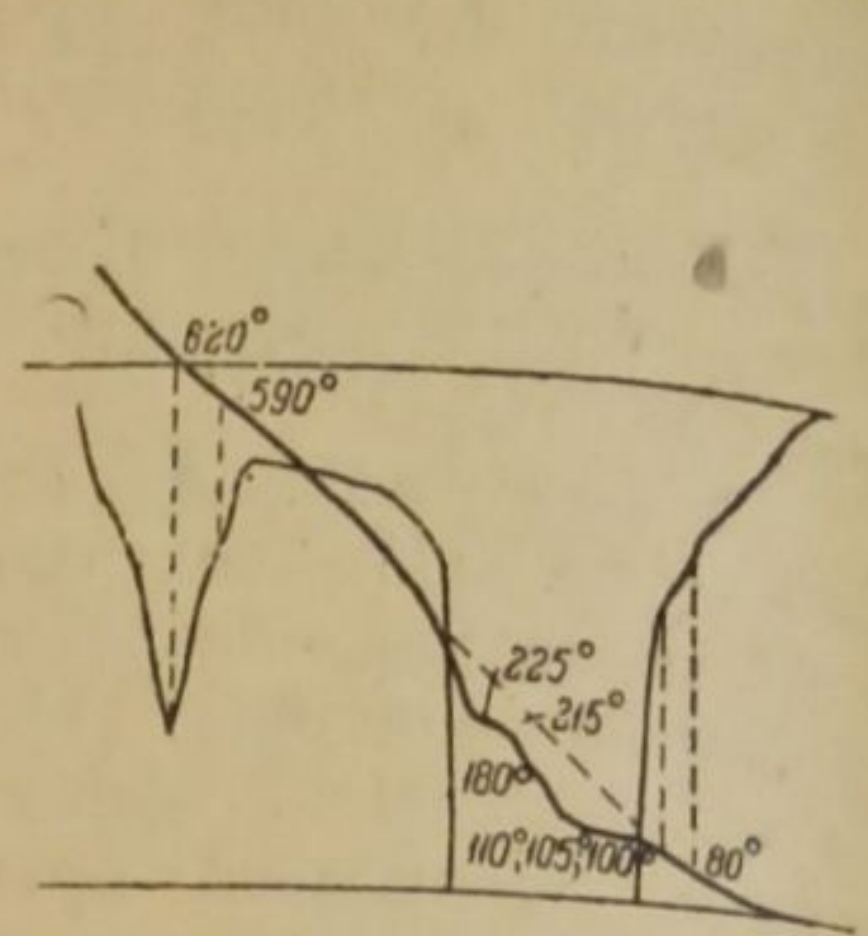


Рис. 11. Кривая нагревания природного астраханита ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

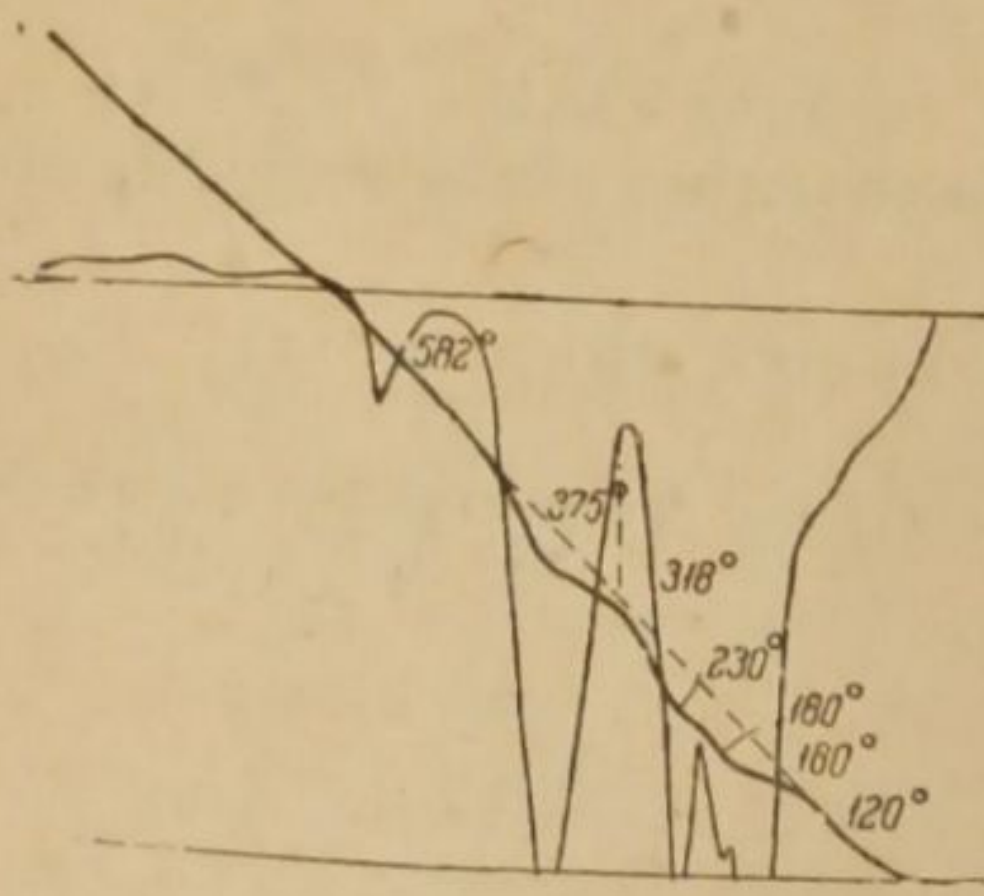


Рис. 12. Кривая нагревания природной смеси кизерита с карналлитом.

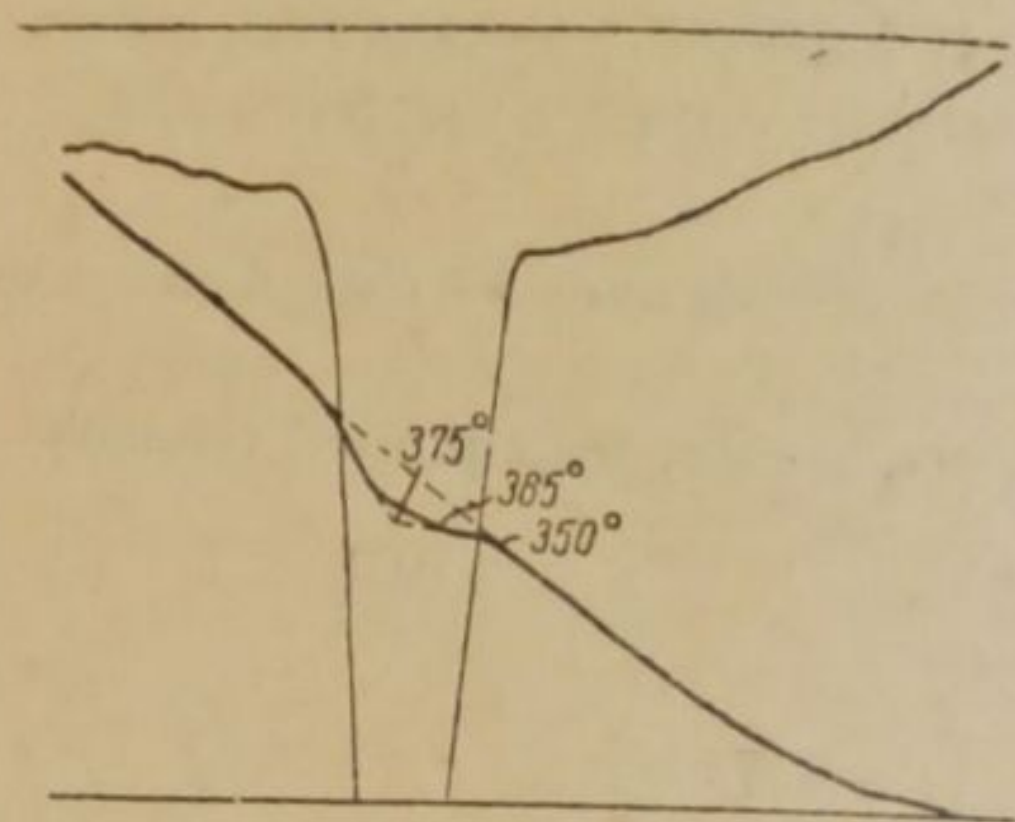


Рис. 13. Кривая нагревания природного кизерита.

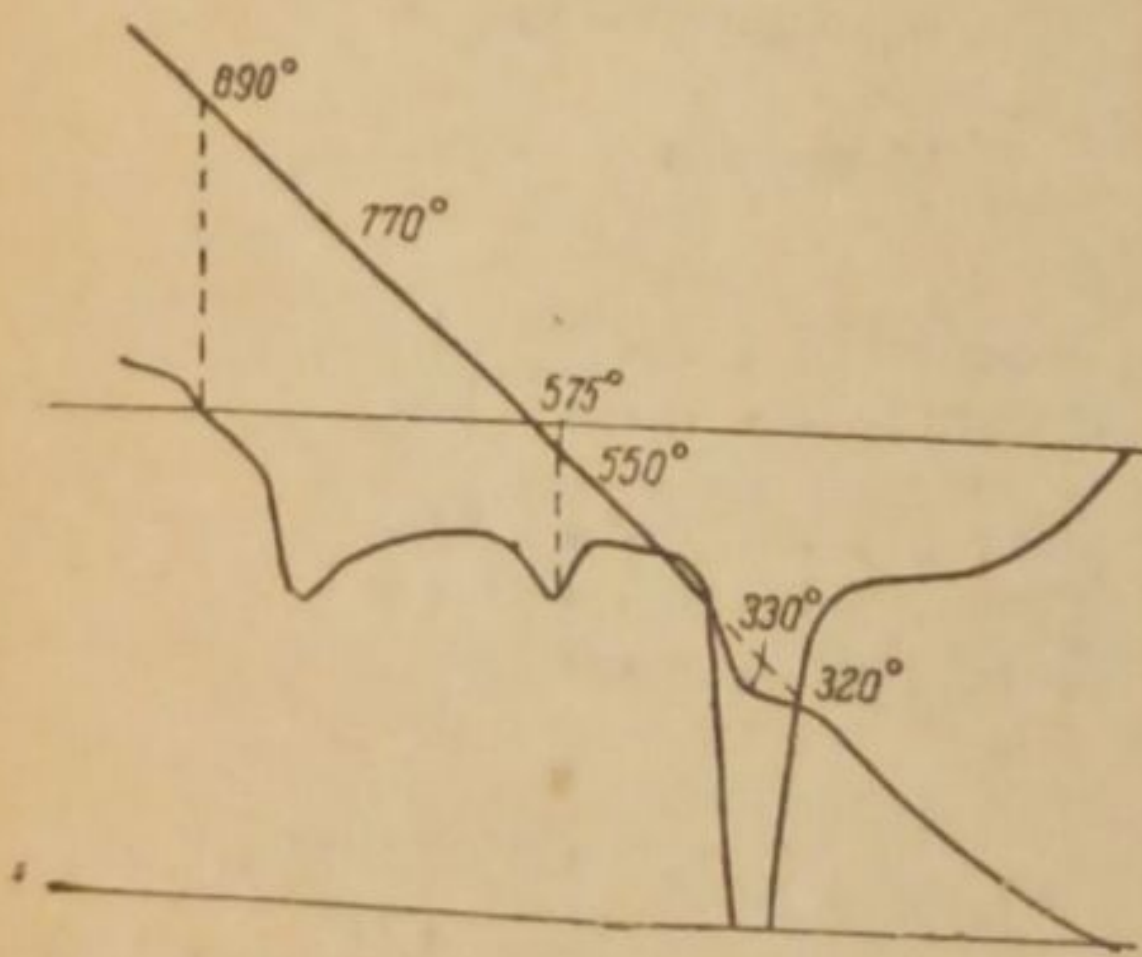


Рис. 14. Кривая нагревания природного полигалита ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

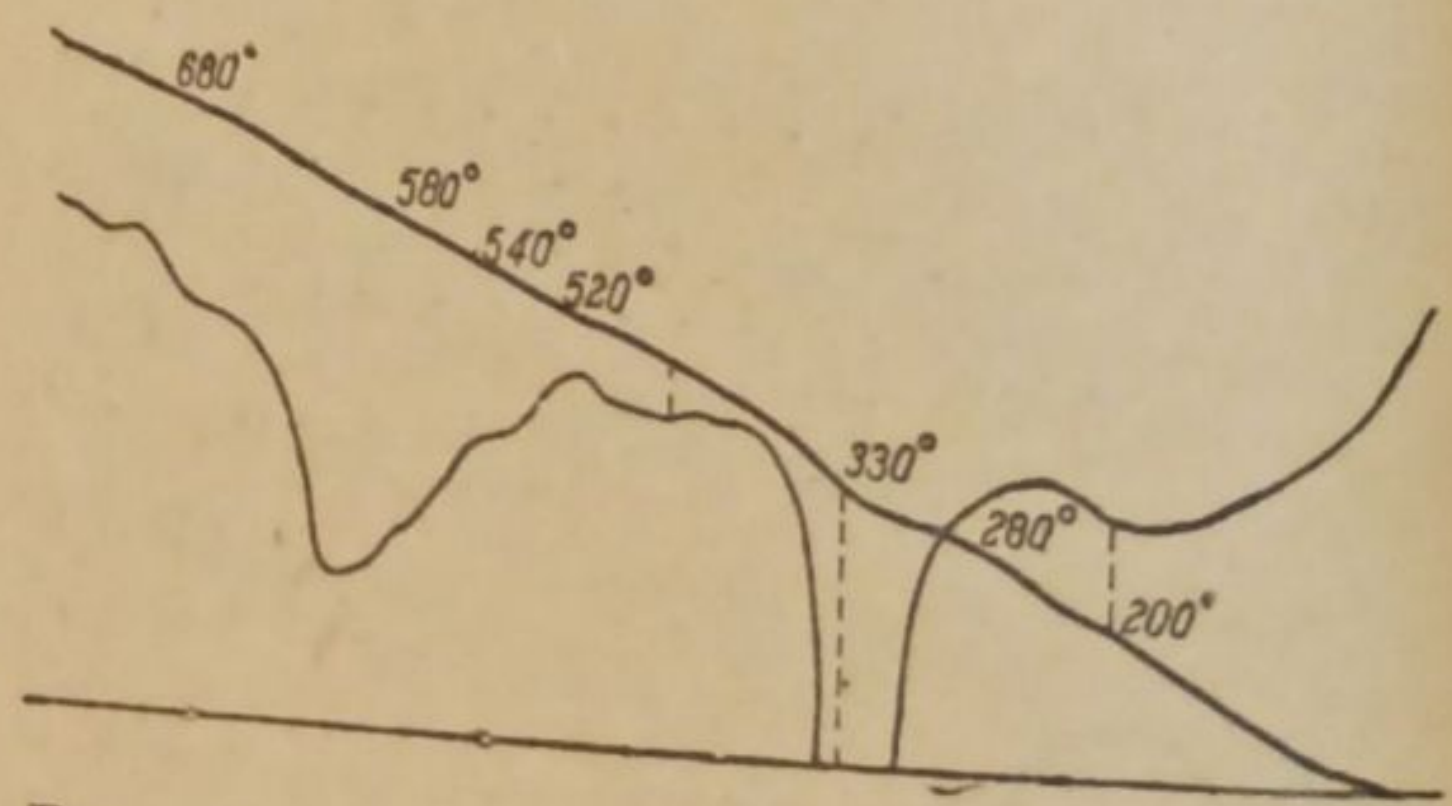


Рис. 15. Кривая нагревания пробы № 124 (Каировка).

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли	
CaSO_4	25.29
K_2SO_4	19.19
MgSO_4	6.86
Na_2SO_4	0.21
NaCl	19.62
Нерастворимый остаток	17.07

Минералы	
Полигалит	34
Глауберит	20
NaCl	20
K_2SO_4	9
Гипс	17
Ангидрит	

9) Скважина № 2а. — Озинки керн соли с глубины 581—582 м (рис. 16). Согласно кривой нагревания, образец содержит полигалит (320°), причем незначительная часть его разложена на сингенит (295 и 555°) и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (или $MgSO_4 \cdot 6H_2O$) (80°); имеется примесь гипса (140—170°); возможно незначительное количество глауберита (505°).

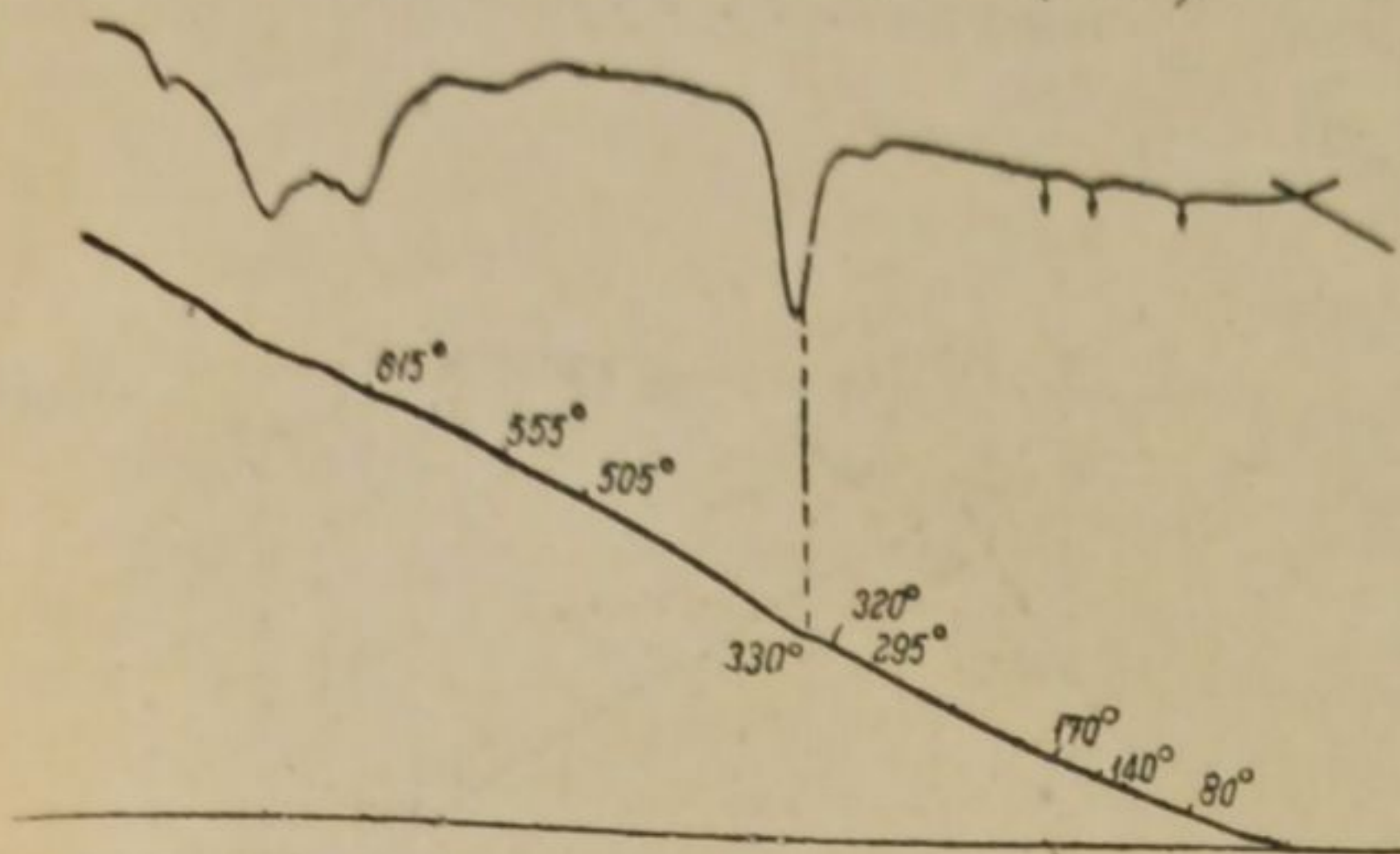


Рис. 16. Кривая нагревания керна соли (Озинки).

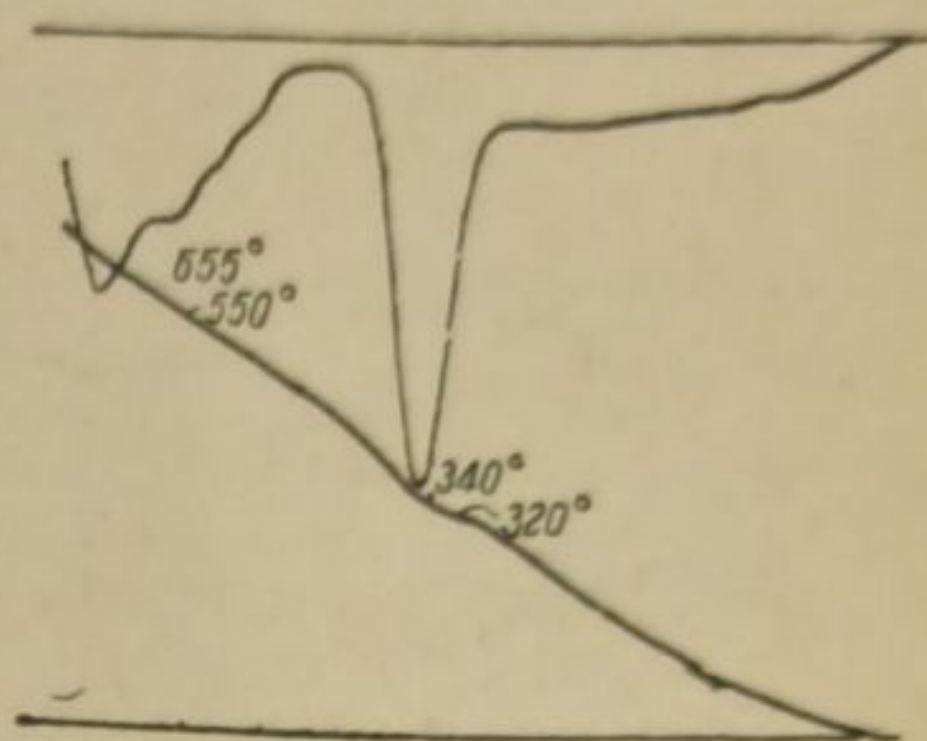


Рис. 18. Кривая нагревания керна соли (Каировка).

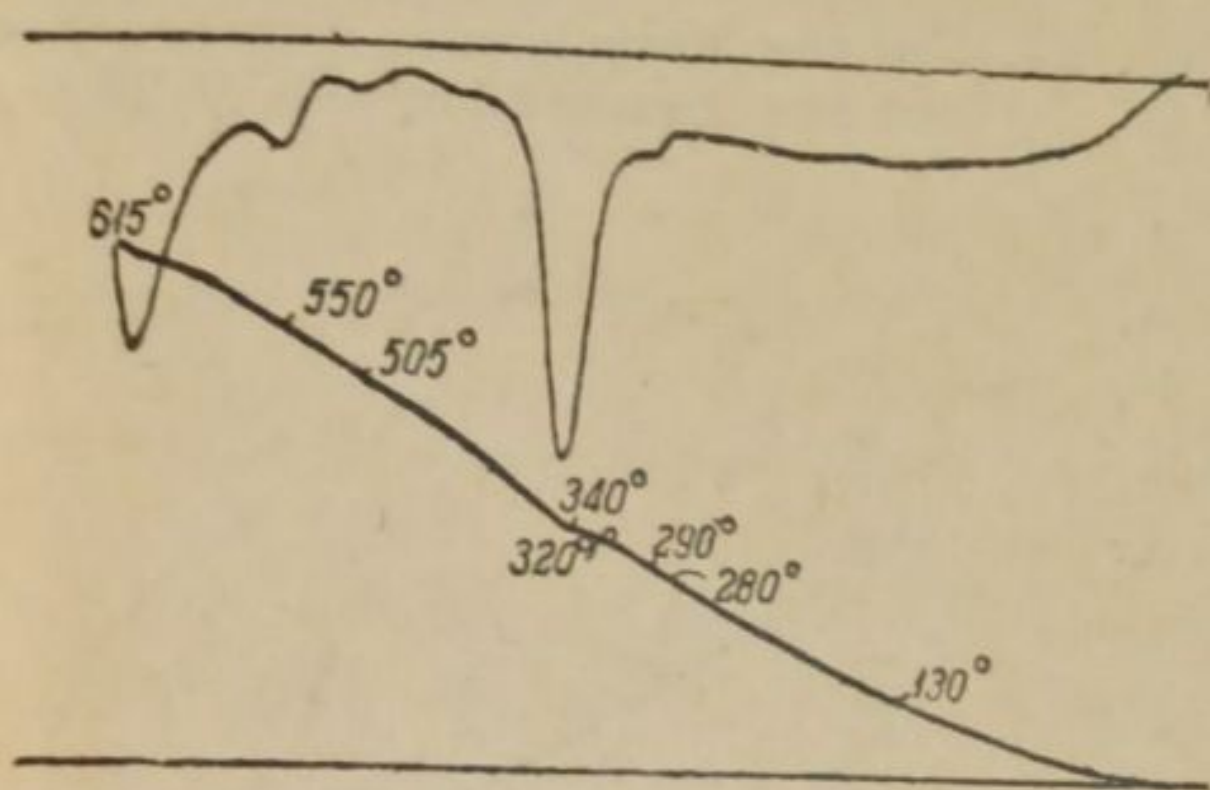


Рис. 17. Кривая нагревания образца соли (Озинки).

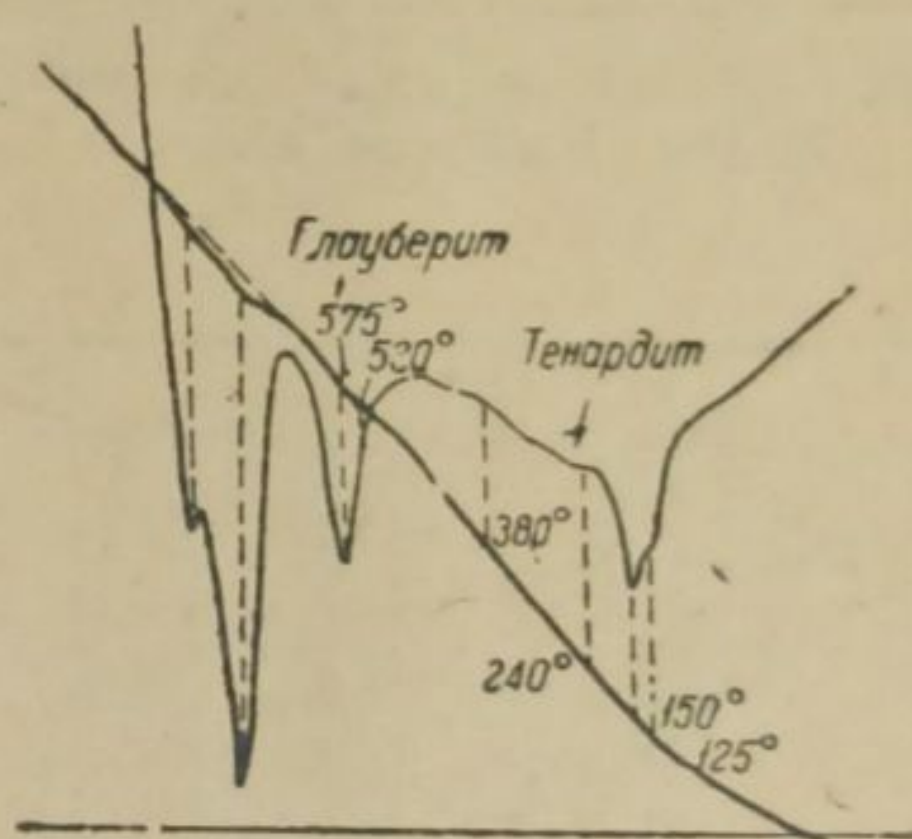


Рис. 19. Кривая нагревания пробы № 49 (Каировка).

10) Скважина № 2а. — Озинки, образец соли с глубины 580—590 м (рис. 17). Картина сходна с предыдущим образцом; проба содержит полигалит, сингенит, глауберит. Гипса — следы.

11) Скважина № 3. — Каировка, керн соли с глубины 1114 м (1103—1118 м) (рис. 18).

Кривая нагревания указывает только на полигалит, причем незаметно разложения его (отсутствие остановок, характерных для сингенита), имеется остановка, характерная для K_2SO_4 (550—555°).

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
$CaSO_4$	6.88	$NaCl$	70
$MgSO_4$	1.44	Полигалит	15.2
K_2SO_4	4.39	Ангидрит	} 10
KCl	2.08	Гипс	
$NaCl$	71.50	KCl	2.1
Нерастворимый остаток	9.9		

12) Проба 49 — Каировка, скважина 5, с глубины 460—455 м (рис. 19). Согласно кривой нагревания, образец содержит глауберит (530°), гипс (125, 150° и экзотермич. 380°) и тенардит (240°).

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
CaSO ₄	97.99	Глауберит	50
K ₂ SO ₄	0.99	Гипс	9
Na ₂ SO ₄	98.88	NaCl	39
NaCl	89.49	Тенардит	Немного
Нерастворимый остаток	9.0		

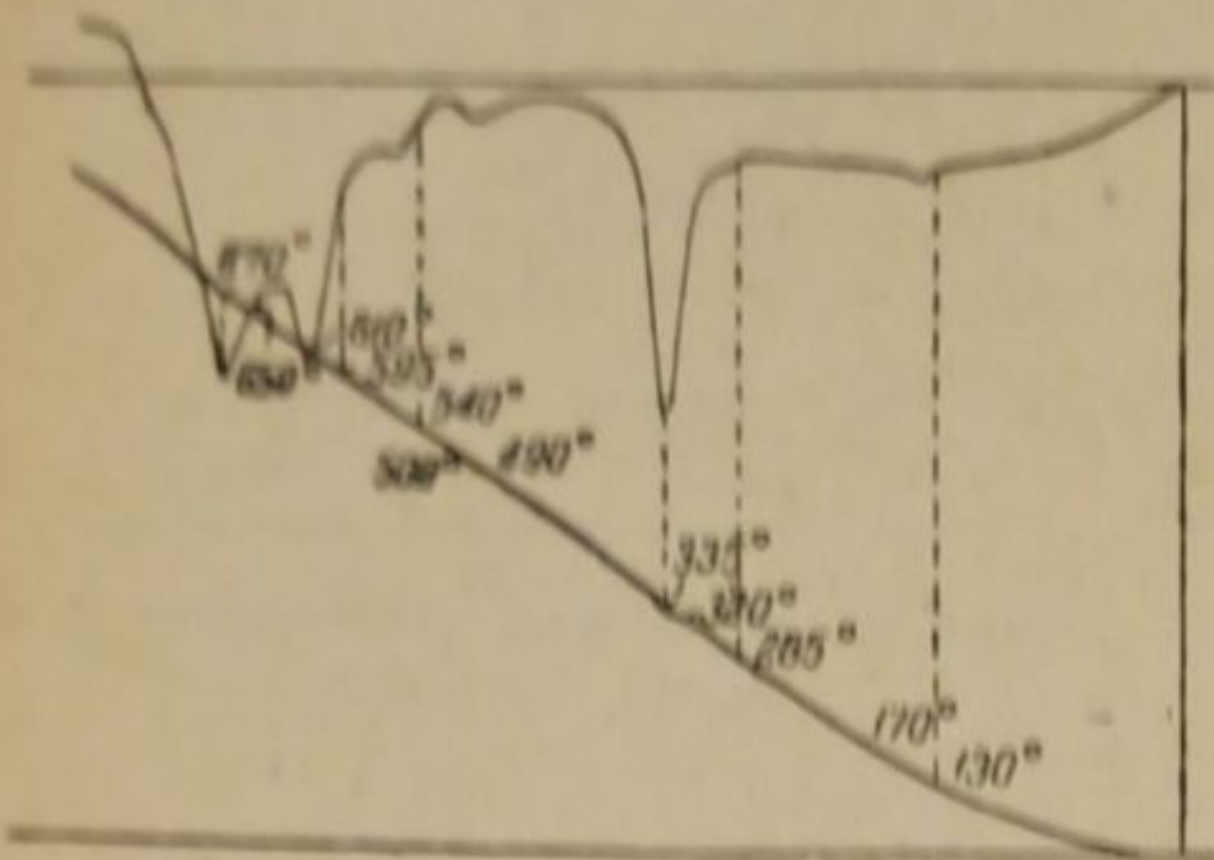


Рис. 20. Кривая нагревания пробы № 160 (Ишимбаево).

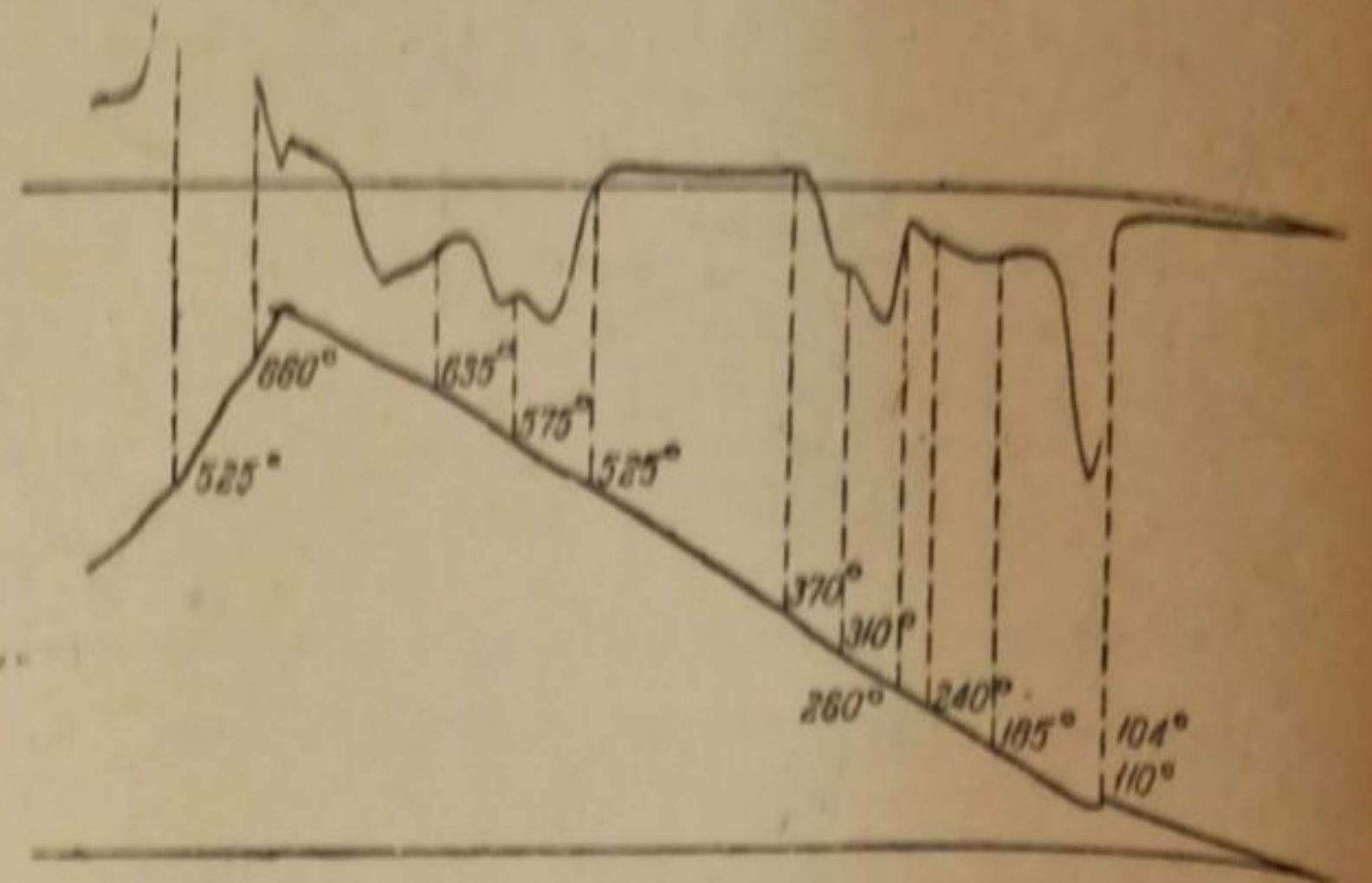


Рис. 21. Кривая нагревания синтетической смеси, аналогичной пробе № 160.

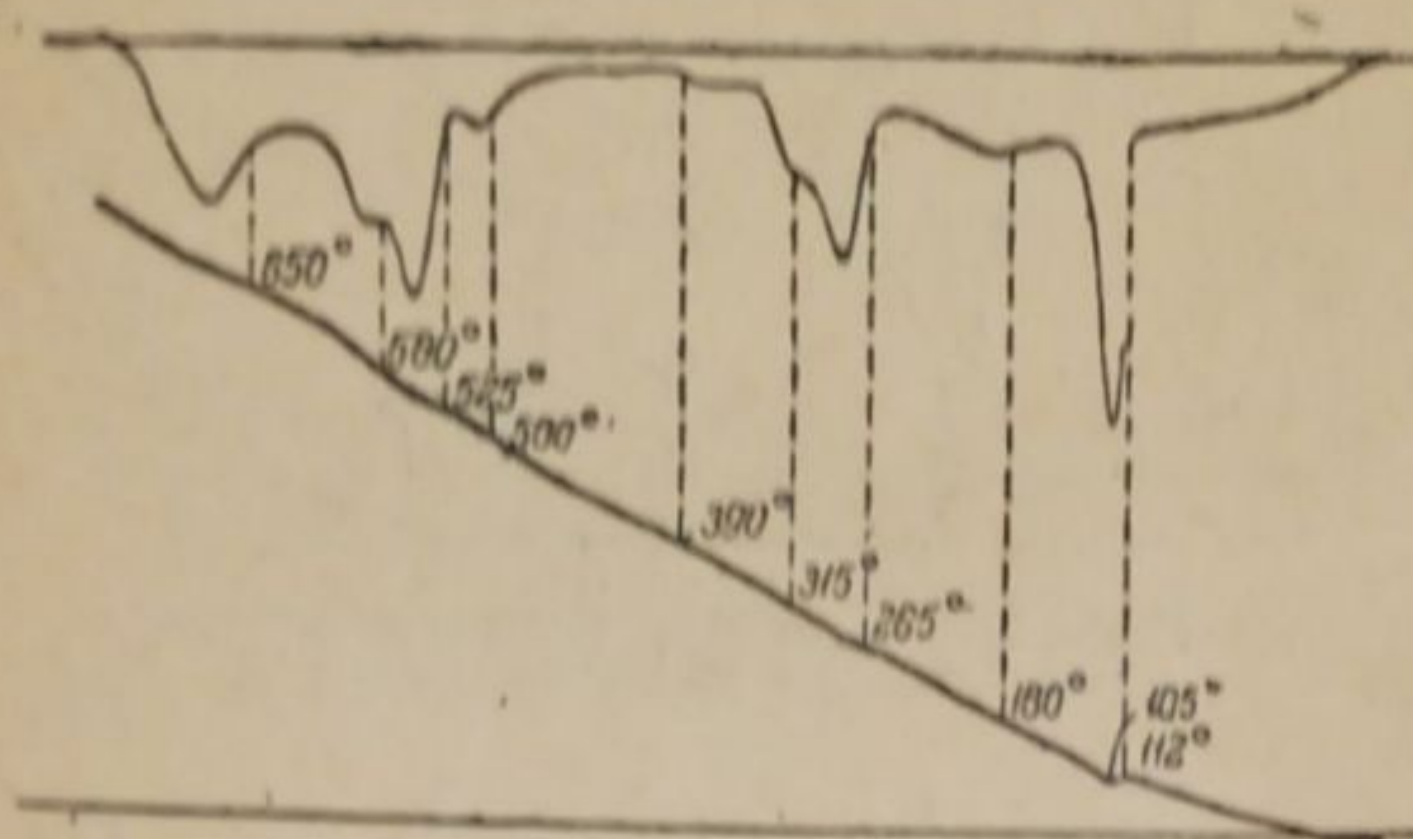


Рис. 22. Кривая нагревания синтетической смеси.

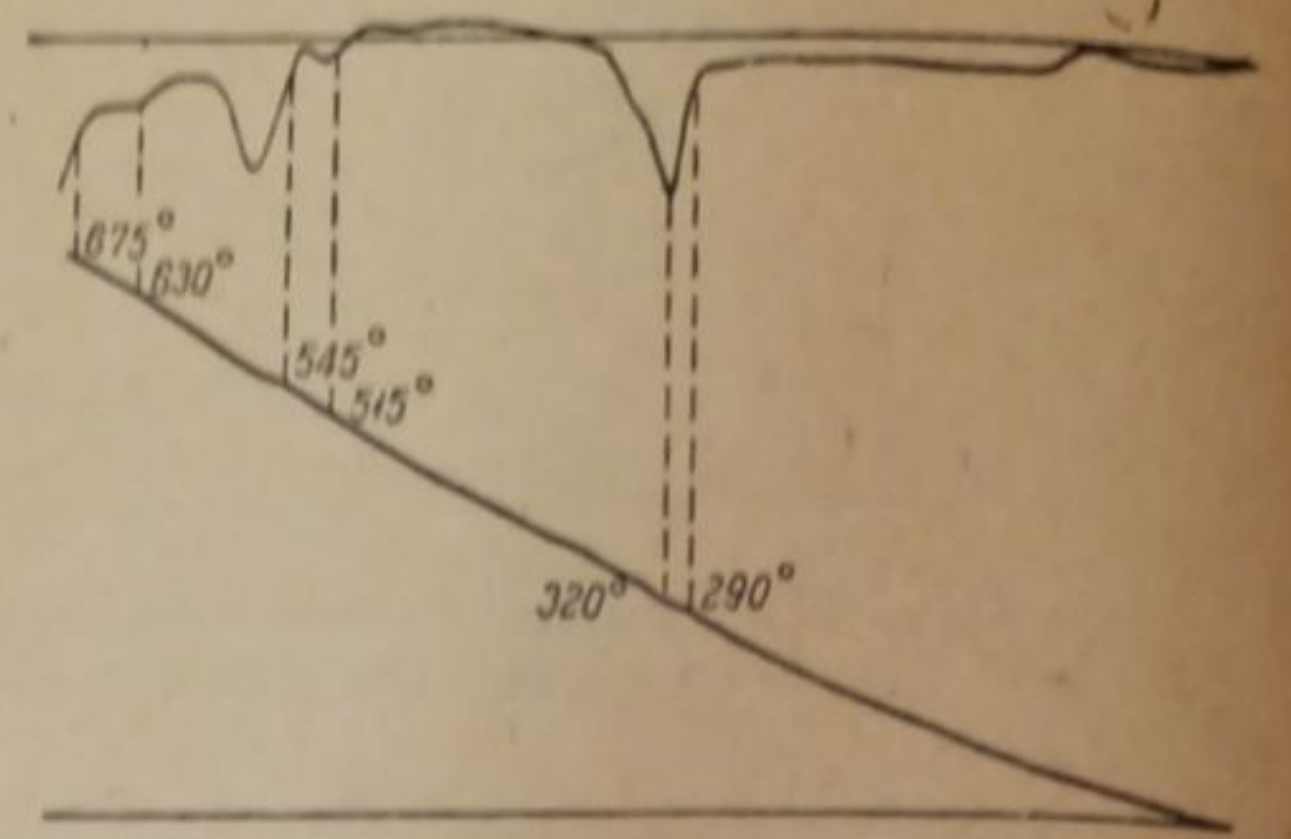


Рис. 23. Кривая нагревания синтетической смеси.

13) Проба 160 — Ишимбаево, скважина 301, глубина 661—689 (рис. 20). Кривая нагревания данного образца показывает, что проба содержит полигалит (320°), сингенит (285—540°), незначительную примесь гипса и немного глауберита.

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
CaSO ₄	16.12	Полигалит	36
K ₂ SO ₄	10.32	Глауберит	9
MgSO ₄	8.17	NaCl	40
Na ₂ SO ₄	4.68	Гипс	} 16
NaCl	39.96	Ангидрит	
Нерастворимый остаток	16.44		

Для проверки правильности нашего заключения мы составили три синтетических смеси с соотношением солей, аналогичным природной пробе 160 (Ишимбаево). В одной смеси (рис. 21) мы взяли гипс, полигалит, тенардит

и NaCl. Как видно на кривой нагревания, «тенардитовая остановка» (240°) отчетливо видна, что не соответствует кривой нагревания природного образца. Синтетический полигалит, взятый нами для этих смесей, как видно из кривых нагревания, содержит много сингенита (260—290°).

В другой кривой нагревания (рис. 22) смеси, где был взят не безводный Na_2SO_4 , а синтетический глауберит, отчетливо виден эффект при 500° (как и у природного образца), отвечающий глаубериту, между тем как в опыте 93 (рис. 21) этого эффекта нет. Разобранные кривые нагревания указывают также,

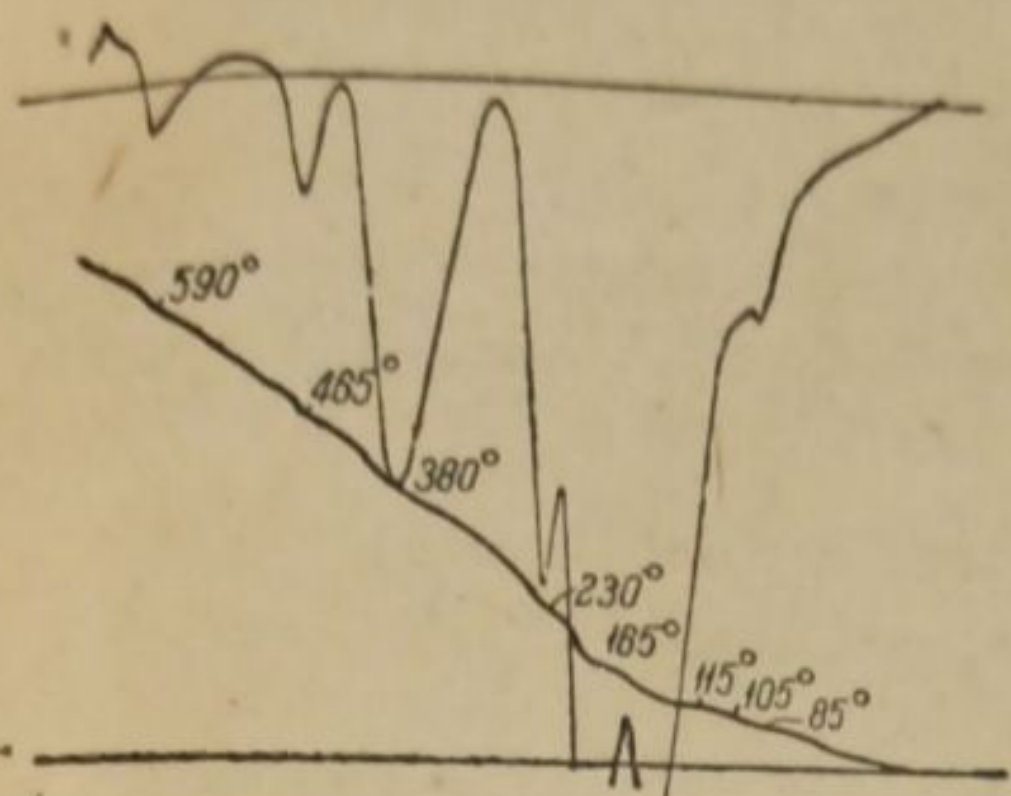


Рис. 24. Кривая нагревания керна соли (Озинки).

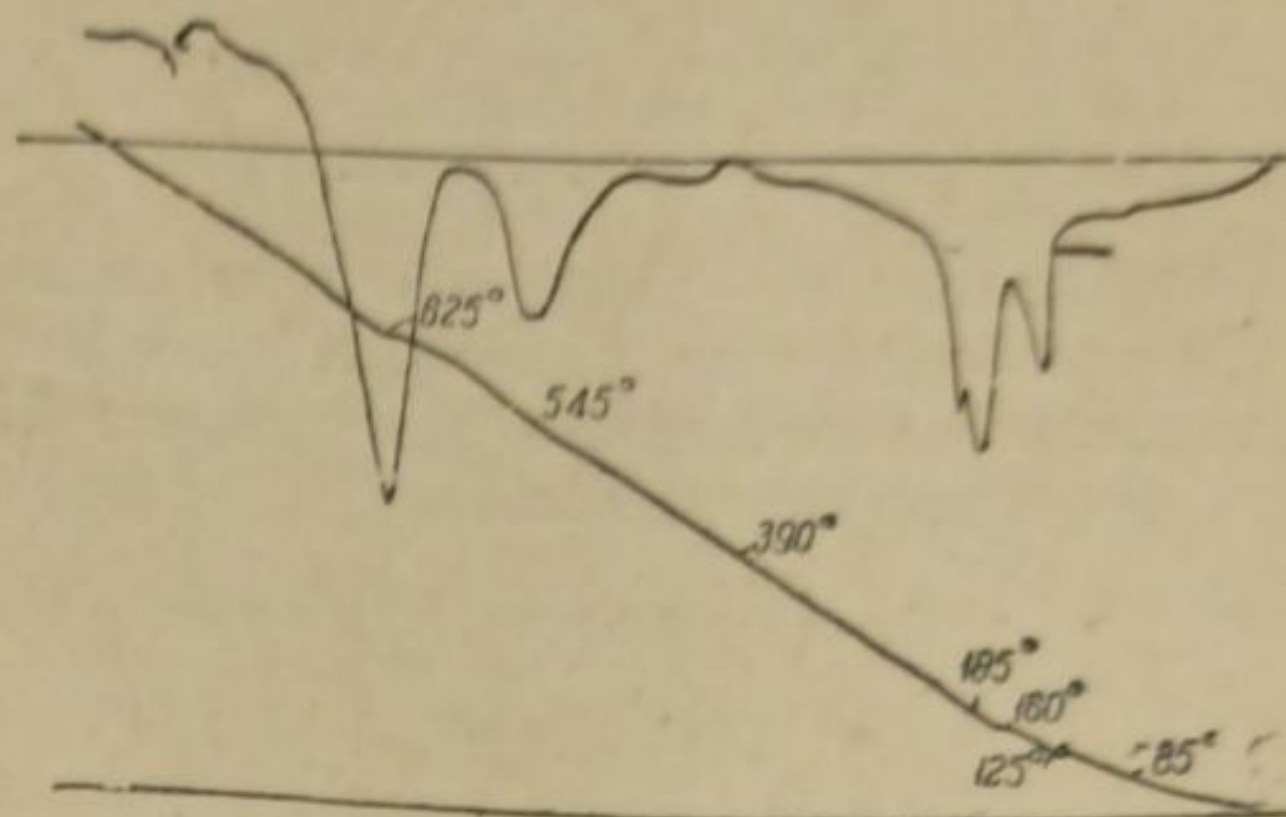


Рис. 25. Кривая нагревания керна соли (Каировка).

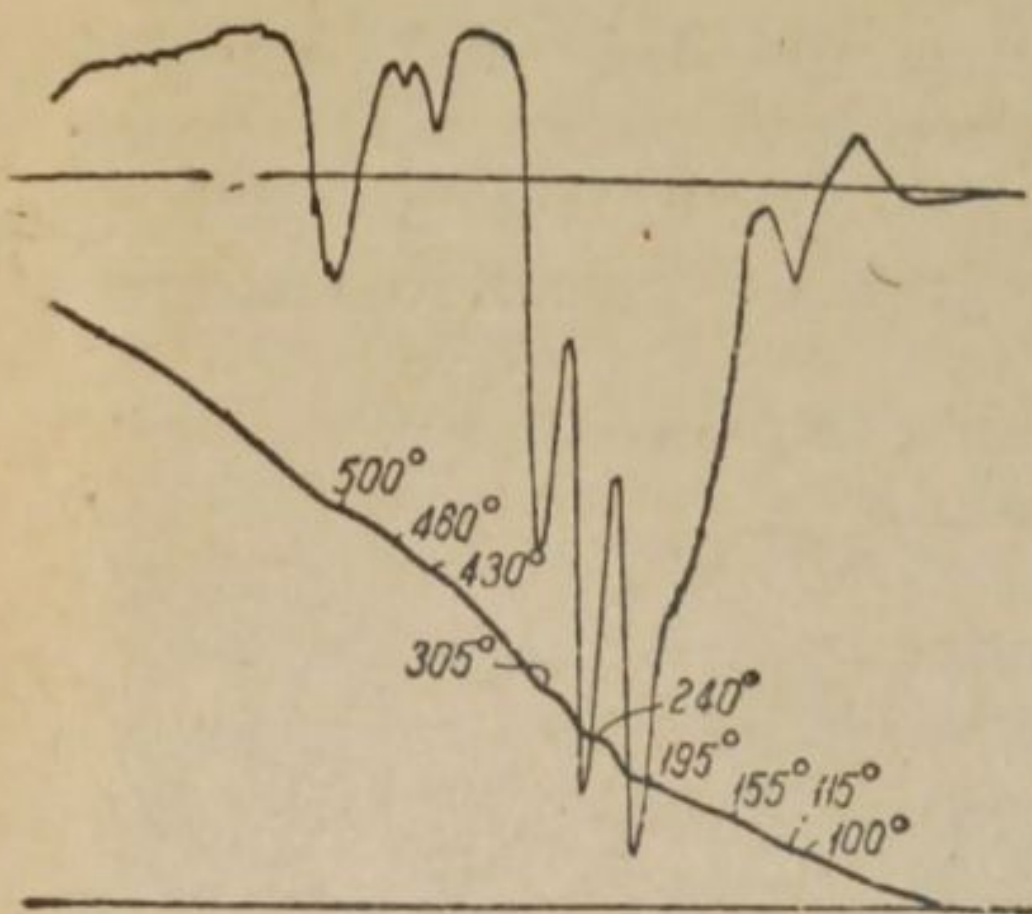


Рис. 26. Кривая нагревания керна соли (Озинки).

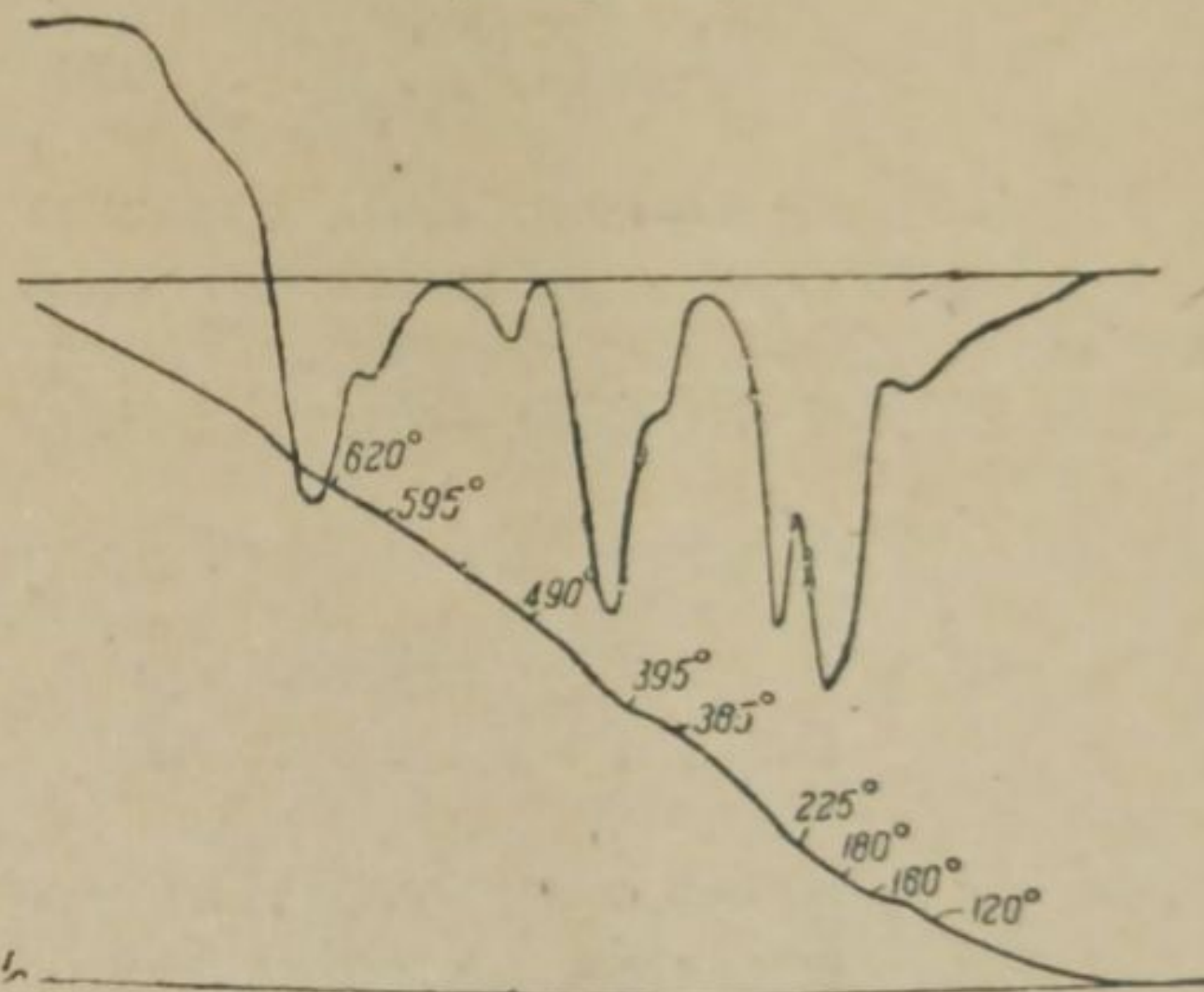


Рис. 27. Кривая нагревания пробы 79 (Озинки).

что CaSO_4 в природном образце не состоит целиком из гипса, а вероятнее всего, представляет собою ангидрит, частично гидратированный. Опыт 97 (рис. 23) представляет собою кривую нагревания такой же смеси, как и предыдущая (опыт 94, рис. 22), где вместо $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был взят безводный CaSO_4 .

14) Опыт 107 — Озинки, скважина 2а, керна, глубина 590 м.

Образец представляет собою порошок, образовавшийся вследствие разложения каинита. Кривая нагревания (рис. 24) показывает, что взятый образец содержит смесь сернокислого магния и хлористого калия (сравни с рис. 2). Каинит не дает термических эффектов ниже 160°; во взятой пробе части каинита, возможно, еще уцелела (остановка 165°).

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
CaSO_4	10.23	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
MgSO_4	35.45	Каинит	20
NaCl	6.12	NaCl	6
KCl	8.75	KCl	3.5
MgCl_2	6.69	Ангидрит	10

15) Кавровка — керн соли с глубины 665—671 м (рис. 25). Согласно кривой нагревания проба содержит много гипса (125, 135 и 390°) кизерита (85°, не совпадает с анализом) и немного $MgSO_4 \cdot aq$ (67°, 85 и 160°).

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
$CaSO_4$	0.64	$NaCl$	94
$MgSO_4$	0.09	Гипс	4.5
$MgCl_2$	0.65		
$NaCl$	93.95		
Нерастворимый остаток	3.91		

16) Озники — керн солей из скважины № 2 (рис. 26).

Проба содержит бишофит, который на кривой нагревания отражается следующими термическими эффектами: 110, 155, 195, 240, 305, 430°; $NaCl$, как всегда, не обнаруживается.

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
$CaSO_4$	0.39	$NaCl$	39
$CaCl_2$	0.34	Бишофит	61
$MgCl_2$	28.46		
$NaCl$	39.25		
Нерастворимый остаток	0.04		

19) Озники — проба 79, скважина № 1, глубина 381—381.75 м (рис. 27). Кривая нагревания исключительно богата термическими эффектами; остановки при 120—130° отвечают гипсу; 160, 225 (395°) отвечают карналлиту; 160, 225, 295, 490 (595°) — принадлежат каиниту; 365° — остановка кизерита.

Химический анализ (в весовых процентах)

Соли		Минералы	
$CaSO_4$	5.02	(Согласно кривой нагревания)	
$MgSO_4$	21.78	Кизерит	23
KCl	1.97	Карналлит	3.5
$MgCl_2$	1.20	Каинит	3.5
$NaCl$	62.46	Гипс	3
Нерастворимый остаток	2.84	$NaCl$	62.5

Выводы

- 1) Кривые нагревания индивидуальных солей с дифференциальной термопарой позволяют характеризовать соли по тепловым эффектам, отвечающим температурам их дегидратации, превращения, разложения, полимеризации и т. п.
- 2) Методом кривых нагревания возможно определить наличие ряда солей в смеси с другими солями.
- 3) Безводные соли, не имеющие точек превращения ($NaCl$; KCl), не обнаруживаются в смеси, так как температура плавления солей не является характерным признаком для смесей.
- 4) В различных образцах природных солей, представляющих собою смеси различных солей (в том числе двойных и тройных), метод кривых нагревания позволяет определять наличие тех или иных твердых фаз, т. е. установить качественный состав смеси. По величине термических эффектов, записанных дифференциальной термопарой, можно судить о приблизительном количественном составе смеси.

5) Полигалит, глауберит, кизерит, астраханит, гипс, карналлит, эпсомит и тенардит обнаруживаются в смеси даже в незначительных количествах вследствие характерных остановок на кривых нагревания, отвечающих тепловым эффектам их дегидратации и превращений.

6) Присутствие в смеси хлоридов натрия и калия (до 60% и больше) не мешает открытию других солей, находящихся с ними в парагенезе.

7) Метод кривых нагревания, вследствие своей быстроты, является ценным способом для качественной характеристики природных минералов и их смесей.

Поступило в Редакцию
2 февраля 1939 г.

APPLICATION DE LA MÉTHODE DES COURBES DE CHAUFFAGE À L'ÉTUDE DU CARACTÈRE DES SELS NATURELS ET DE LEURS MÉLANGES

N. S. Kurnakov, L. G. Berg et I. N. Lepsškov

À l'Institut de Chimie Générale et Minérale on se sert largement de la méthode des courbes de chauffage pour la caractéristique des sels. Les courbes de chauffage des sels séparés avec emploi d'un thermocouple différentiel permettent de caractériser chaque sel d'après les effets thermiques qui correspondent à ses températures de déshydratation, de transformation, de décomposition, de polymérisation, etc.

Dans les différents échantillons de sels naturels représentant des mélanges de divers sels, y compris les sels binaires et ternaires, la méthode des courbes de chauffage permet de déterminer la composition qualitative du mélange. D'après la grandeur des effets thermiques enregistrés par le thermocouple différentiel on peut aussi juger de la composition chimique approchée du mélange.

La méthode des courbes de chauffage a été employée pour la caractéristique des sels potassiques découverts dans les dépôts de Perm, du Kazakhstan Ouest et des régions contiguës.

La teneur en polyhalite, en glauberite, en kaïnite, en kiesérite, en carnalite, en epsomite, en astrakanite, en gypse, en thénardite, etc. est découverte dans les mélanges même en quantités insignifiantes à cause des points d'arrêt caractéristiques sur les courbes de chauffage, correspondant aux effets thermiques de déshydratation et de transformation. La présence des sels anhydres (NaCl, KCl) qui n'ont pas de points de transformation n'empêche pas la découverte d'autres sels qui sont en paragenèse avec eux.

К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ ПРЕДЕЛЬНОГО ЧИСЛА КОЛЕЦ ЛИЗЕГАНГА

П. Ф. Михалев и Ф. М. Шемякин

Христиансен,¹ исходя из эмиссионной волновой теории периодических реакций, впервые поставил вопрос о пределе образования колец Лизеганга. Им выведена формула:

$$m^2 = \frac{\pi^2 M^2 x^4}{h^2 N^2 t^2} - \frac{1}{4}. \quad (1)$$

Предельное число колец не должно быть больше, чем $2m$. Он указывает, что его опыты подтвердили справедливость этой формулы.

Наши опыты² показали, что величина константы периодичности и число колец меняются при изменении состава смеси компонентов реакции и среды, в которой она протекает.

Ф. М. Шемякиным³ было показано, что величина константы периодичности, вычисляемая по формуле Христиансена, соответствует оптимальным условиям получения колец Лизеганга. Таким образом наши опыты совершенно ясно показали, что теоретические положения, высказанные Христиансеном, нуждаются в существенном изменении и дополнении. Поэтому заранее можно было ожидать, что формула Христиансена, выведенная им для предельного числа колец, должна рассматриваться как первое приближение для оптимального числа колец.

Опыты Ф. М. Шемякина,⁴ проведенные для целого ряда реакций (гидрат окиси магния, фосфат кальция, арсенат серебра и др.), показали, что предельное число колец меняется вполне закономерным образом при изменении состава по треугольнику Гиббса. Недавно появилась работа Неймана и Костеану,⁵ в которой они произвели проверку формулы Христиансена. Эти авторы, на основании только одного проведенного ими опыта по определению числа колец, находят возможным высказать мнение о неприменимости формулы Христиансена для предельного числа колец. Они считают, что вообще не существует никакой зависимости между молекулярным весом продукта реакции и предельным числом колец. По их единственному опыту число колец было больше 104, в то время как их расчеты по формуле Христиансена, приведенной выше (1), дали число $2m = 36$.

Утверждение Неймана и Костеану, что не существует никакой зависимости между молекулярным весом и числом колец, неверно.

Наиболее яркими примерами могут служить реакции образования бихромата серебра и гидрата окиси магния. В первом случае молекулярный вес продукта реакции 432, а во втором случае — 58. Действительно в первой реакции образуется большое число колец (больше 100, а во втором случае — 10—20 колец).

Опыты образования наслоений гидрата окиси магния и бихромата серебра дают, по нашему мнению, достаточно хорошее согласие с формулой Христиансена. Полученные результаты сопоставлены в табл. 1 и 2.

Таким образом мы видим, что порядок экспериментально найденного предельного числа колец Лизеганга как в наших опытах, так и в опытах Неймана и Костеану находится в удовлетворительном согласии с формулой Христиансена.

Наблюдаемые расхождения — того же порядка, что и расхождения констант периодичности от констант, вычисляемых по формуле Христиансена. Эти расхождения могут быть объяснены тем, что формула Христиансена, как показали наши опыты, применима обычно только к оптимальным условиям получения колец Лизеганга.

ТАБЛИЦА 1
 Гидрат окиси магния
 Внешний компонент: аммиак насыщенный.
 Внутренний компонент: хлорид магния $\frac{\text{насыщ.}}{10}$
 Желатин 10%

Точка № 5 по треугольнику Гиббса		Точка № 3 по треугольнику Гиббса	
Путь диффузии (x см)	Время (92 700 сек.)	Путь диффузии (x см)	Время (89 820 сек.)
4.88	$\frac{x^2}{t} = 2.48 \cdot 10^{-4}$ $m = 11$ $2m = 22$	4.55	$\frac{x^2}{t} = 2.26 \cdot 10^{-4}$ $m = 11$ $2m = 22$
4.69		4.85	
4.75		4.81	
4.85		4.57	
4.85		4.48	
4.81		4.53	
Среднее 4.8 . .	Мол. вес = 58 Опытное число колец — 9	Среднее 4.5 . .	Опытное число колец — 4

ТАБЛИЦА 2
 Бихромат серебра
 Внешний компонент: нитрат серебра $\frac{\text{насыщ.}}{100}$
 Внутренний компонент: бихромат серебра $\frac{\text{насыщ.}}{10}$
 Желатин 6%

№ опыта	Путь диффузии (x см)	Время (181 500 в сек.)
1	1.90	$\frac{x^2}{t} = 2.10 \cdot 10^{-5}$ $m = 3; 2m = 6$ Мол. вес = 432
2	2.00	
3	1.95	
	Среднее 1.95	Опытное число колец — 8

С изменением сольватации частиц меняется их масса, и поэтому изменяются величина константы периодичности и предельное число колец. С увеличением массы величина константы периодичности уменьшается и число колец увеличивается.

Выводы

1. Число колец в зависимости от соотношения компонентов реакции и среды изменяется. Когда константа периодичности уменьшается, то число колец возрастает, и обратно.
2. Поэтому формула Христиансена, которая не предусматривает изменения величины константы периодичности и числа колец, должна рассматриваться как первое приближение, в общем правильно предсказывающее порядок величины константы периодичности и числа колец.

3. Опыты Неймана и Костяну были проведены не в оптимальных условиях получения колец Лизеганга, а с 10% желатиной и в присутствии 0.002 н. лимонной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Christiansen u. J. Wulff. Z. Phys. Ch., 26, 187 (1934), Abt. B. — 2. П. Ф. Михайлов и Ф. М. Шемякин. Ж. О. Х., 4, 1117 (1934). — 3. Ф. М. Шемякин. Ж. О. Х., 5, 943 (1935). — 4. Ф. М. Шемякин. Диссертация, 1938. — 5. К. Неуманн u. V. Costeanu. Koll. Z., 84, 130 (1938).

Поступило в Редакцию
3 февраля 1939 г.

LE CALCUL DU NOMBRE LIMITE D'ANNEAUX DE LIESEGANG

P. F. Michalev et F. M. Šemjakin

1. Le nombre d'anneaux varie en dépendance de la proportion des composants de la réaction et du milieu. Quand la constante de périodicité diminue, le nombre d'anneaux croît, et inversement.

2. C'est pourquoi la formule de Christiansen qui n'envisage pas le changement de la grandeur de la constante de périodicité et le nombre d'anneaux, doit être considérée comme première approximation qui, en général, prédit correctement l'ordre de grandeur de la constante de périodicité et du nombre d'anneaux.

3. Les expériences de Neumann et de Costéanu ont été effectuées non pas dans des conditions optima de l'obtention des anneaux de Liesegang, mais avec la gélatine de 10% et en présence de 0.002 n d'acide citrique.

О ПРИМЕНЕНИИ РЕФРАКТОМЕТРИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

М. М. Самыгин

Коллоидо-электрохимический институт Академии Наук СССР

Согласно электромагнитной теории света явление преломления света объясняется тем, что внешние электроны атома вступают во взаимодействие с электромагнитным полем падающего света. Всякие, даже самые минимальные, изменения в строении молекулы неизбежно поведут к деформации ее электронной оболочки, а следовательно, будет меняться и светопреломляющая способность.

Таким образом по изменению светопреломляющей способности можно судить о происшедших изменениях в строении молекулы.

Отправным пунктом для большого числа работ, посвященных выяснению зависимости между строением молекулы и ее светопреломляющей способностью, явились законы Snellius'a; последний нашел, что различные вещества обладают способностью преломлять свет с различной силой, причем отношение синуса угла падения к синусу угла преломления, равное отношению скоростей света в той и другой среде, есть величина постоянная. Первой попыткой связать распространение света в различных веществах с другими свойствами этих веществ следует считать выводы, сделанные Ньютоном¹ в его работе „Трактат об отражениях, изгибах и цветах“, где он исследовал вопрос о зависимости светопреломления от плотности вещества. Дальнейшее развитие этот вопрос получил в работах Лапласа, Араго и Био, Глэдстона и Дале, Ландольта и Вюльнера.² Однако все эти работы устанавливали лишь эмпирические соотношения, часто дававшие хорошие совпадения с опытом.

В 1880 г. независимо друг от друга Г. А. Лоренц³ (из Лейдена) и Л. Лоренц⁴ (из Копенгагена), идя различными путями, вывели, на основании строгой теории, соотношение между плотностью и показателем преломления, являющееся постоянным для каждого данного вещества.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = RM,$$

где n — показатель преломления, d — плотность, RM — молекулярная рефракция.

Работами Ландольта,⁵ Ауверса и Эйзенлора⁶ было установлено, что молекулярная рефракция является приблизительно аддитивной функцией атомного состава, что дало возможность вычислить атомные рефракции. Аналогично атомным рефракциям были вычислены рефракции связей, показавшие также приблизительно аддитивность.⁷

Брюль⁸ в многочисленных работах исследовал молекулярную рефракцию ненасыщенных соединений и вычислил инкременты кратных связей. Им же было открыто и исследовано явление экзальтации,⁹ присущее конъюгированным двойным связям.

Ауверс¹⁰ показал возможность рефрактометрического разграничения кетоформы и энольной формы для соединений типа ацетоуксусного эфира.

Во многих работах, преимущественно Ауверса и Эйзенлора, были изучены многочисленные закономерности, касающиеся накопления карбонильных групп в конъюгированных системах и соединений с соприкасающимися двойными связями.

Чрезвычайно тщательные исследования изомеров жирных углеводов показали, что не вполне точная аддитивность молекулярной рефракции не является результатом ошибки опыта, а вытекает из конститутивных влияний. Были также исследованы молекулярные рефракции и экзальтации *o*-, *m*-, *p*-изомеров, а также *cis*- и *trans*-соединений.¹¹ Особый интерес представляют исследования Ауверса¹² и Брюля¹³ явлений депрессии при замыкании углеродных атомов в цикл, а также рефрактометрическое исследование строения молекулы нафталина.¹⁴

Из приведенного кратного перечня основных работ по рефрактометрии видно, какую существенную роль играет молекулярная рефракция в деле анализа и исследования органических соединений.

Кроме того, за последнее время появилось значительное число работ, посвященных установлению связи между молекулярной рефракцией и другими физическими константами. Вполне очевидно, что способность электронной оболочки молекулы к деформации, или поляризуемость, связана не только с молекулярной рефракцией, но, напротив, несомненно, что влияние ее должно сказываться и на другие физические константы. Однако публикуемые работы дают возможность лишь качественно понять существование зависимости между молекулярной рефракцией и другими физическими константами и еще не в силах установить количественных соотношений.¹⁵ Особенно интересны также не давние пока вполне определенных количественных соотношений многочисленных работ Шейбе,¹⁶ посвященные вскрытию взаимоотношений между явлениями поглощения и преломления света.

Настоящая работа ставит своей задачей не только расширить круг рефрактометрического анализа органических соединений путем введения нового метода, а также устанавливает ряд простых эмпирических соотношений, основанных на свойстве аддитивности молекулярной рефракции, позволяющих легко и точно вычислять различные физические константы органических соединений некоторых гомологических рядов.

Рефрактометрический анализ гомологических рядов

Если изобразить в осях координат отношение между показателем преломления и числом связей в молекуле (числом пар валентных электронов), то для каждого гомологического ряда получится своя плавная кривая. Такие же плавные кривые будут получаться, если по оси абсцисс откладывать вместо числа связей какую-либо другую физическую константу (температуру кипения, плотность и т. д.). Особенно интересными оказываются отношения между показателем преломления и плотностью. В то время как кривые зависимости показателя преломления от числа связей, молекулярного веса или температуры кипения мало отличаются друг от друга, кривые зависимости показателя преломления от плотности дают совершенно иную картину.

Ниже приведены кривые, показываю-

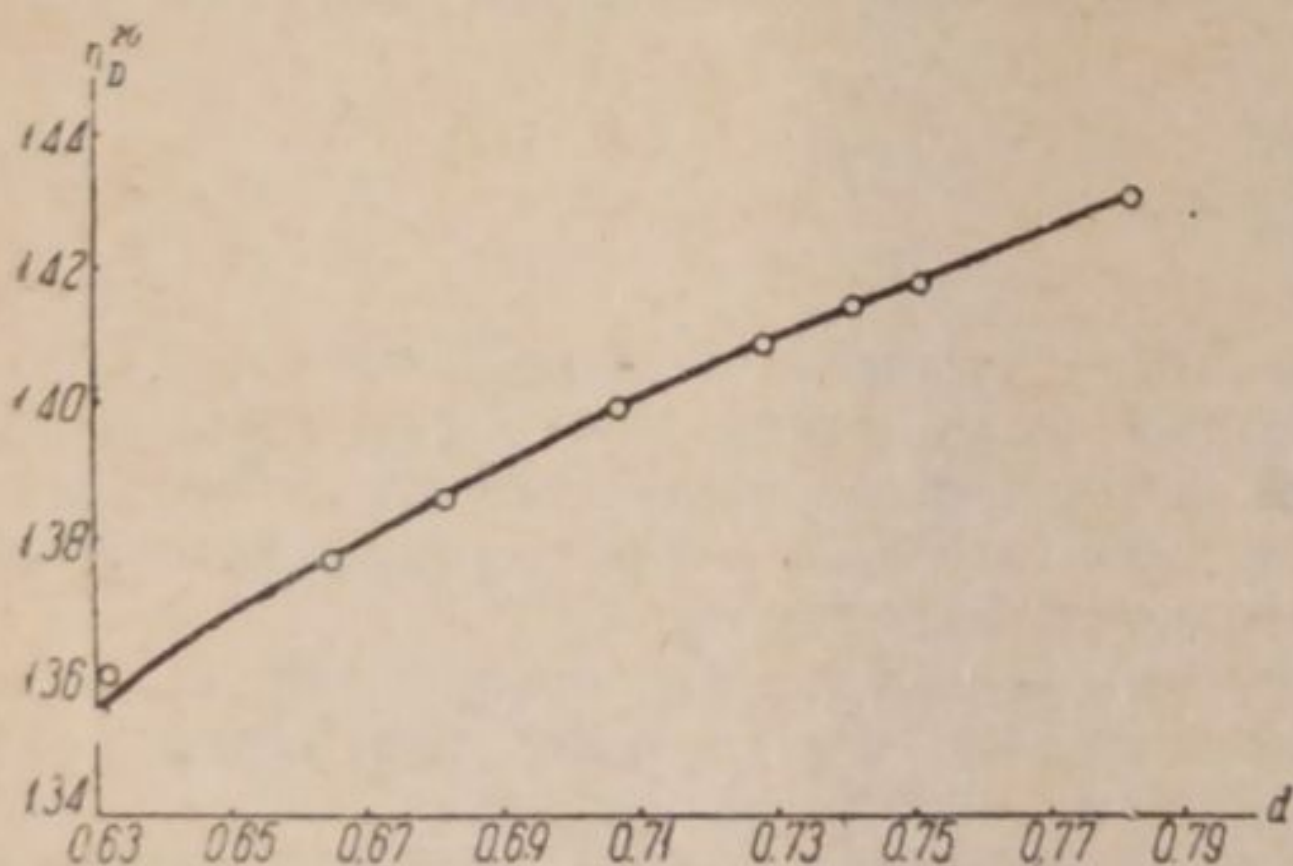


Рис. 1. Углеводороды.

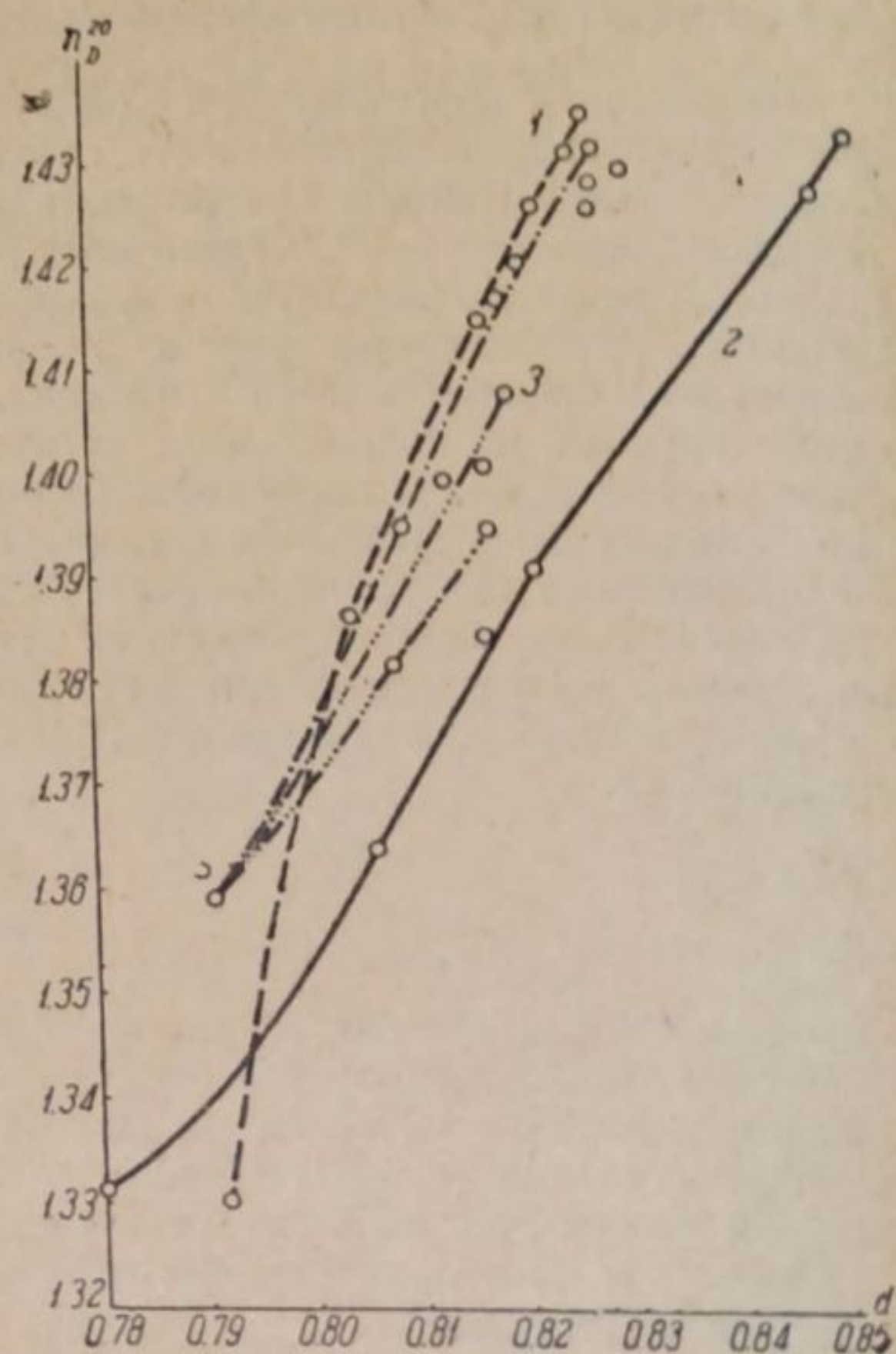


Рис. 2.

1— спирты; 2— альдегиды; 3 — кетоны.

щие отношения между показателем преломления и плотностью для предельных жирных углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров и галоидопроизводных (рис. 1, 2, 3 и 4).

Невозможность найти единую зависимость между плотностями и показателями преломления и наличие определенных кривых для каждого гомологического ряда говорят за то, что химический состав и строение молекулы являются моментами, определяющими величину показателя преломления, а резкое отличие кривых для различных гомологических рядов позволяет применить их для решения различных вопросов органического анализа.

Основные особенности кривых, показывающих зависимость показателя преломления от плотности для различных гомологических рядов, сводятся к следующему.

1. Близкие по структуре гомологические ряды имеют близкие по форме кривые, что лишней раз указывает на то, что значение показателей преломления определяется химической природой соединения.

2. Кривые изосоединений располагаются в непосредственной близости от соответствующих кривых соединений с нормальной цепью и идут, очевидно, параллельно последним. Имеющиеся пересечения следует отнести за счет неточности существующих цифр (рис. 5 и 6).

3. В большинстве случаев с увеличением плотности растут и показатели преломления, однако имеются гомологические ряды, которые дают резко выраженную обратную зависимость (основные жирные кислоты, сложные эфиры, монохлор- и монобромпроизводные).

4. В случае кетонов получается кривая, состоящая из ряда ветвей. (Однако вследствие недостаточного количества сведений невозможно было точно показать их ход.) Разветвление кривой в случае кетонов есть, очевидно, результат явления метомерии.

Строго говоря, правильнее было бы выражать кетоны системой кривых, разбив их на подгруппы:

1. Соединения типа $\text{CH}_3\text{CO R}$
2. Соединения типа $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO R}$
3. Соединения типа $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO R}$ и т. д.

Тогда, очевидно, можно надеяться получить систему параллельных кривых, аналогичную таковой для сложных эфиров различных кислот.

Нетрудно видеть, что на основании изложенного выше можно производить ряд чрезвычайно быстрых и интересных определений.

1. Зная плотность данного вещества (при помощи пикнометра или как-либо еще) и определив его показатель преломления, можно, пользуясь чертежами, определить, на какую кривую придется полученная точка. Таким образом чрезвычайно просто решается вопрос о принадлежности того или иного вещества к одному из гомологических рядов. В зависимости от того, насколько полученная точка удалена от начала кривой, можно приблизительно судить о числе углеродных атомов в молекуле.

Во многих случаях, по отклонению точки от нормальной кривой можно сделать вывод относительно разветвленности цепи.

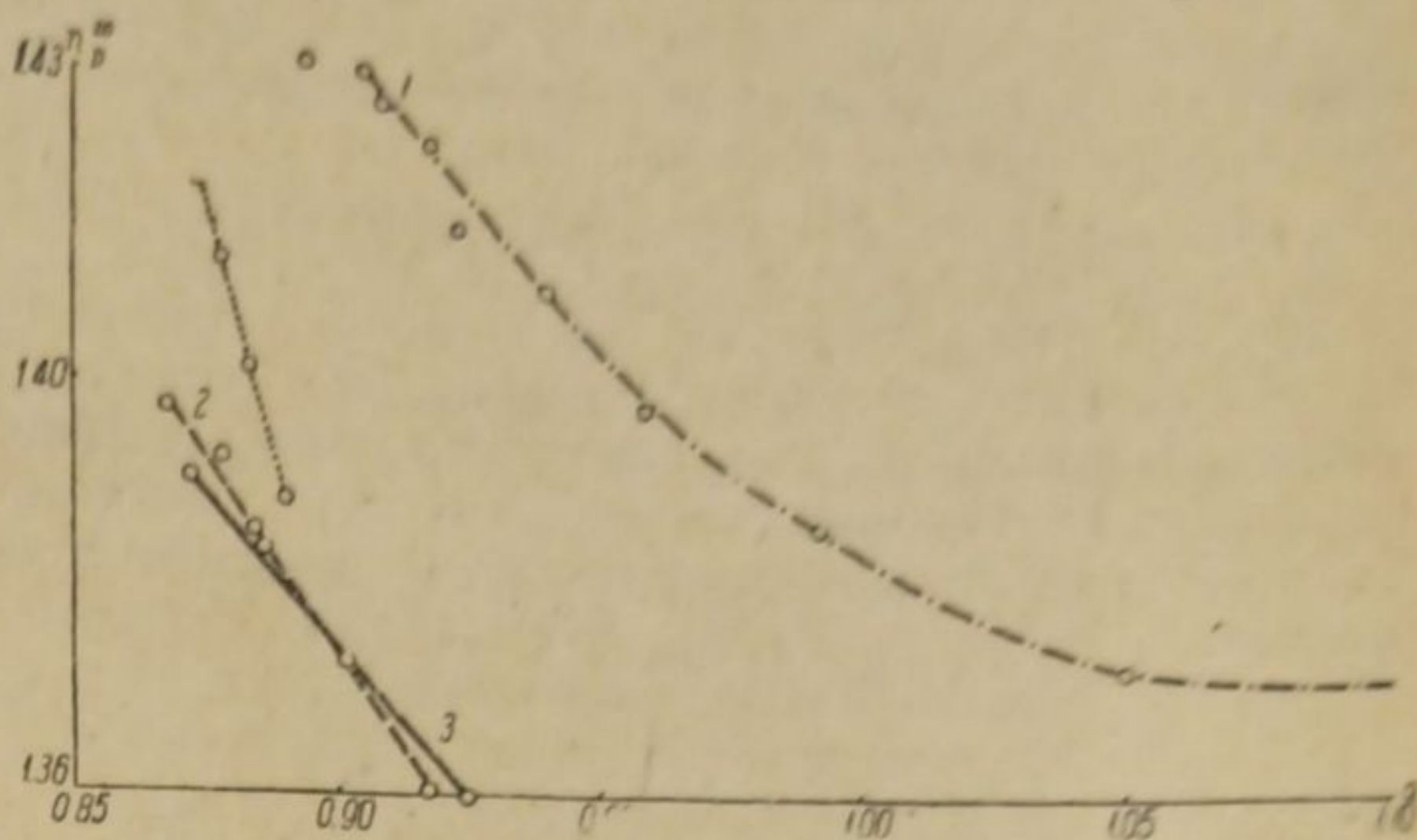


Рис. 3.

1— кислоты; 2— сложные эфиры этилового спирта; 3— эфиры уксусной кислоты; 4— монохлорпроизводные.

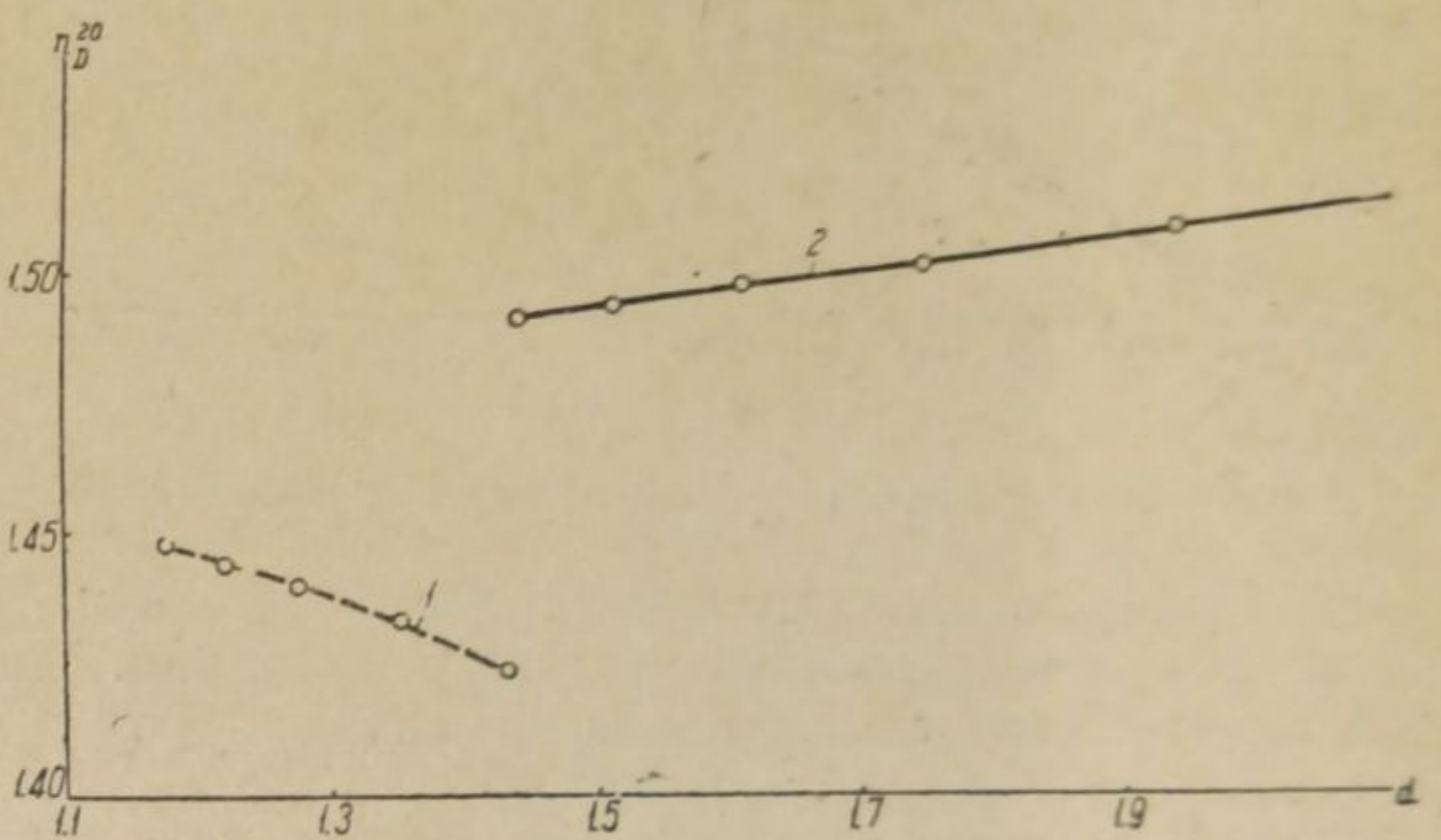


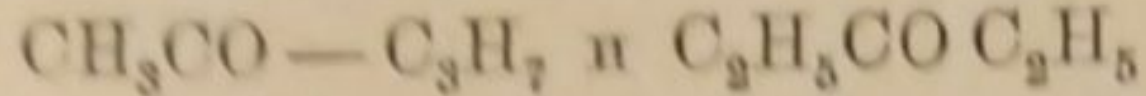
Рис. 4.

1— монобромпроизводные; 2— монохлорпроизводные.

2. Как видно из чертежей, чрезвычайно легко определить вид галоида в галоидопроизводном.

3. Наличие ряда параллельных кривых для эфиров различных органических кислот дает возможность быстро определять характер соединения этой группы.

4. В качестве очень вероятного предположения можно считать, что, не прибегая к громоздким приемам обычного анализа, можно будет различать такие соединения класса кетонов, как:



в случае, если удастся построить соответствующую систему кривых. Однако весь имеющийся экспериментальный материал по коэффициентам преломления говорит за то, что при достаточно точной постановке опыта это можно осуществить.

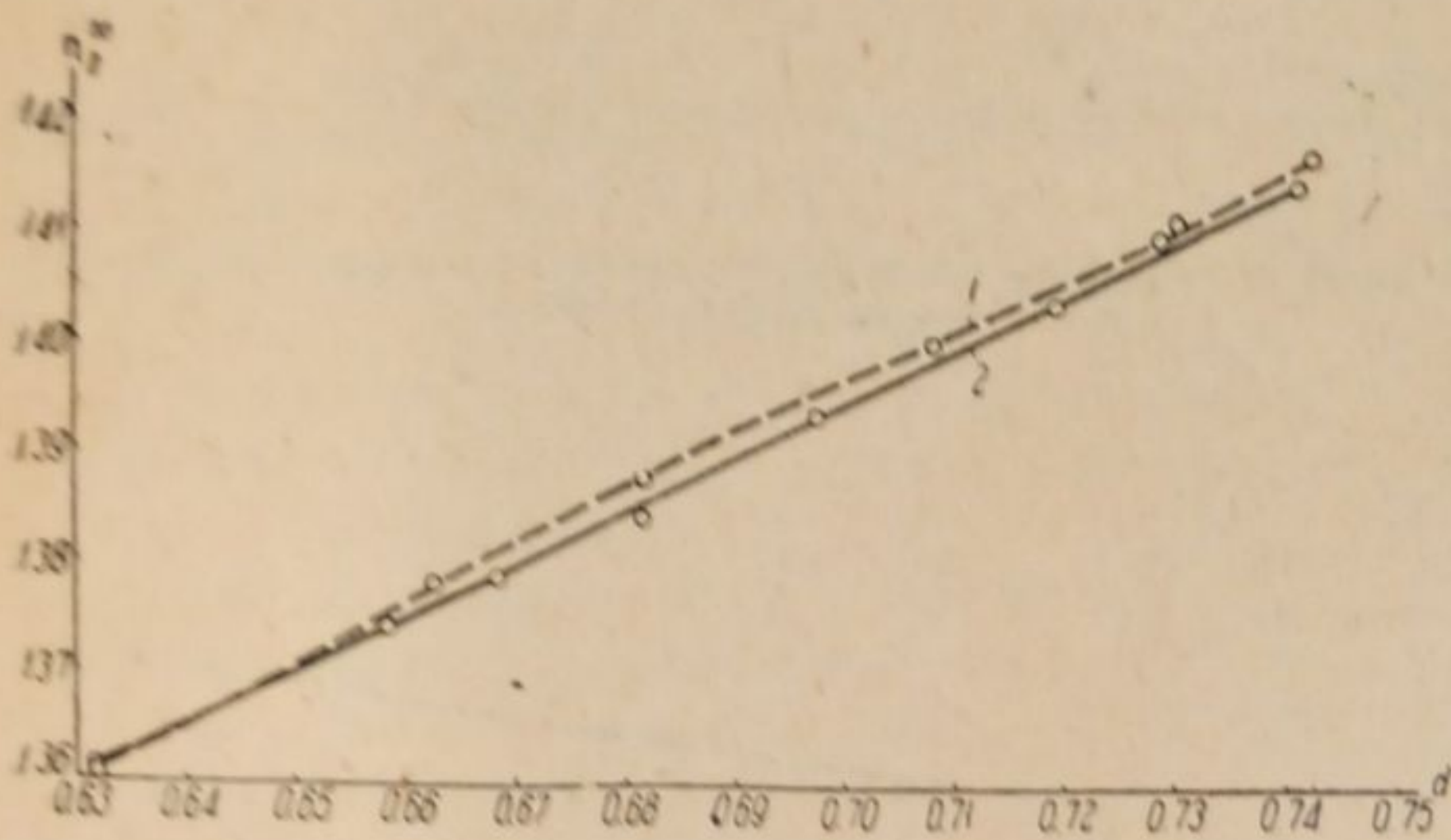


Рис. 5.

1 — нормальные углеводороды; 2 — углеводороды с разветвленной цепью.

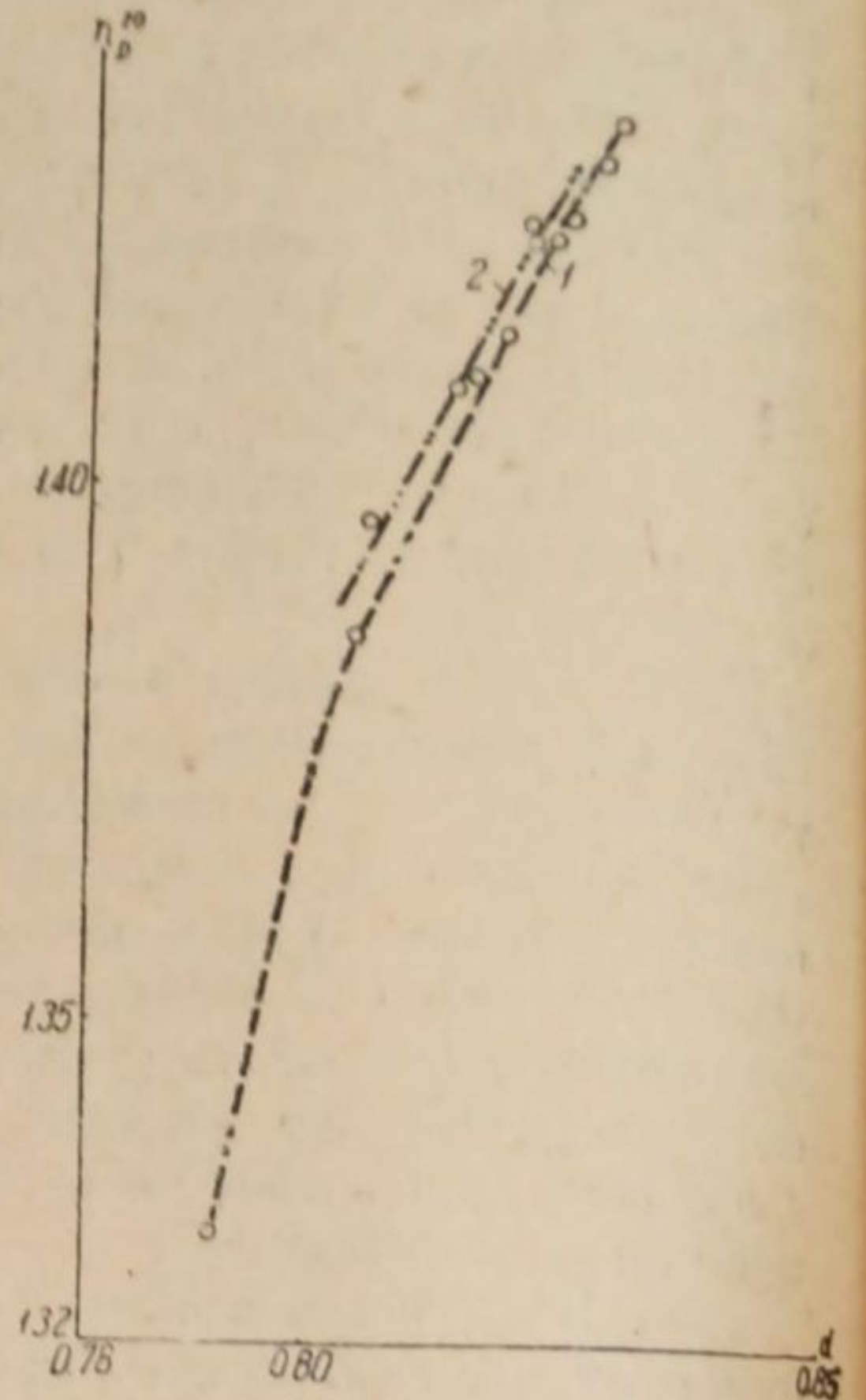


Рис. 6.

1 — нормальные спирты; 2 — изоалкоголы.

Понятно, что применение этого метода в органическом анализе не исчерпывается указанными несколькими случаями. Он широко варьирует в зависимости от стоящих перед аналитиками задач.

Соотношения между молекулярной рефракцией и другими физическими свойствами

Задачей теоретической органической химии В. Хюккель¹⁷ считает установление связи между особенностями строения молекул и физическими свойствами и тем самым связи между различными физическими свойствами. Роль аддитивной схемы в разрешении этой задачи невелика, если принять во внимание то, что вычисляемые по этой схеме атомные константы не обладают ясным физическим смыслом. Вследствие этого В. Хюккель предлагает даже развивать теорию независимо от аддитивной схемы. Не вдаваясь в обсуждение этой точки зрения, заметим, что использование аддитивных свойств не ограничивается применением предлагаемой Хюккелем аддитивной схемы. Пользуясь свойством аддитивности, можно очень легко написать ряд эмпирических соотношений между различными свойствами. Если теоретически смысл этих соотношений далеко не ясен, то с практической стороны они представляют значительный интерес.

Однако здесь же следует заметить, что эмпирические константы, имеющие место в приводимых ниже формулах, не всегда бывают голо-эмпирическими. Напротив, в ряде случаев некоторые „эмпирические“ константы приобретают неожиданно интересный физический смысл. Однако, как будет видно из даль-

нейшего, настоящая работа не претендует на столь радикальное изменение во взглядах на аддитивную схему, а лишь указывает на новые, чрезвычайно интересные ее особенности. Принцип этих эмпирических соотношений заключается в том, что если по обеим осям координат откладывать различные аддитивные свойства, то в пределах каждого гомологического ряда будем иметь прямолинейную зависимость. Написав уравнение прямой по двум данным точкам, получим уравнение, посредством которого можно из одного аддитивного свойства вычислить другое.

Исходя из указанных выше общих положений, можно легко определить молекулярный вес, зная показатель преломления и плотность соединения посредством уравнения

$$M = \frac{C}{1 - KK},^{18} \quad (1)$$

заимствуя необходимые значения для констант из приведенной ниже таблицы. Интересно отметить тот факт, что прямые, отвечающие более химически-активным гомологическим рядам, располагаются выше прямых, соответствующих менее химически-активным гомологическим рядам.

ТАБЛИЦА

Гомологический ряд	<i>C</i>	<i>K</i>
Углеводороды	4.67	3.03
Спирты	6.70	3.03
Альдегиды	9.30	3.03
Кетоны	9.30	3.03
Кислоты	20.70	3.03

Таким образом константа *C* есть как бы мера химической активности каждого гомологического ряда. Понятно, что в пределах гомологического ряда различные члены обладают различной химической активностью и *C* есть лишь средняя величина. Это положение находит себе некоторое количественное подтверждение. Так, напр., кислоты отличаются от альдегидов наличием гидроксильной группы. Та же самая разница имеется у спиртов и углеводородов, т. е. если справедливо высказанное выше предположение, то можно ожидать, что разности констант *C* для этих двух пар должны быть равны, так как обе они отвечают гидроксильной группе, а химическая активность того или иного гомологического ряда в основном определяется полярной группой. Действительно имеем:

$$C_{\text{кислота}} - C_{\text{альдегид}} = C_{\text{ОН}}$$

$$20.7 - 9.3 = 11.4$$

$$C_{\text{спирт}} - C_{\text{углеводород}} = C_{\text{ОН}}$$

$$6.7 - (-4.67) = 11.37$$

Такого рода аддитивность величины *C* указывает на то, что она как-то связана с полярной группой и в этом смысле не является голо-эмпирической.

Как было показано в ряде предыдущих работ, соотношения, аналогичные уравнению (1), легко найти и для ряда других физических свойств, что позволяет вычислять из рефрактометрических данных такие величины, как теплоты сгорания, теплоемкости, температуры кипения, поверхностное натяжение.¹⁹ В ряде случаев оказывается возможным экстраполировать в область твердого состояния найденные линейные соотношения и, заменяя экспериментально наблюдаемую рефракцию рассчитанной из атомных констант, можно вычислять соответствующие физические свойства с удовлетворительной точностью. Подобного рода метод, несомненно, должен иметь большое значение в тех случаях, где

имеются значительные трудности в определении тех или иных величин для веществ, находящихся в твердом состоянии.

Все изложенное выше говорит за то, что написанные, исходя из принципа аддитивности, эмпирические соотношения могут быть весьма полезны для решения различных вопросов анализа органических соединений.

Выводы

Показана возможность решения ряда вопросов органического анализа рефрактометрическим путем, а также предложен способ для написания ряда эмпирических соотношений, позволяющих вычислять различные, экспериментально трудно доступные величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ньютон. Оптика или трактат об отражениях, изгибах и цветах, кн. II, ч. 2, стр. 212.
2. Хорошую сводку этих работ можно найти в книге F. Henrich "Theorien der organischen Chemie" (Braunschweig, 1924), 5 Aufl.
3. H. A. Lorentz, Wied. Ann. d. Physik, 9, 641 (1880).
4. L. Lorenz, Wied. Ann. d. Physik, 11, 70 (1880).
5. Landolt, цит. по книге Henrich "Theorien d. org. Chem."
6. Auwers u. Eisenlohr, то же.
7. Fajans u. Knorr. Atomtheoretische Deutung d. Refraktionsdaten org. Verb. Ber., 59, 249 (1926).
8. Brühl, цит. по "Theorien d. org. Chem."
9. Brühl. Ber., 40, 883, 900 (1907).
10. Auwers. Ber., 43, 3530 (1911); Lieb. Ann., 415, 169 (1917); 426, 161 (1921).
11. Auwers. Lieb. Ann., 419, 108 (1919).
12. Auwers. Lieb. Ann., 408, 257 (1915).
13. Brühl. Ber., 40, 1157 (1907).
14. Auwers. Leib. Ann., 415, 98 (1917); 421 (1920).
15. Напр., Johnson, Ber., 65, 294 (1932).
16. Scheibe. Ber., 57, 1330 (1924); 58, 586 (1925); 59, 1321 (1926); 60, 1406 (1927).
17. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии, т. II, стр. 111, изд. 1-е.
18. М. Самыгин. Ж. Физ. X., VIII, вып. 6, 845 (1936).
19. М. Самыгин. Ж. Физ. X., IX, вып. 6, 929 (1937); XI, вып. 2, 228 (1938); X, вып. 3, 455 (1937); XI, вып. 3, 325 (1938).

Поступило в Редакцию
4 февраля 1939 г.

L'EMPLOI DE LA RÉFRACTOMÉTRIE DANS L'ANALYSE ORGANIQUE

M. M. Samygin

L'auteur démontre la possibilité de résoudre une série de problèmes de l'analyse organique par la méthode réfractométrique, et il propose aussi une méthode pour écrire quelques relations empiriques qui permettent de calculer les différentes grandeurs difficiles à traiter par une méthode expérimentale.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ И ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ
УГОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

I. БАРЗАСКИЙ САПРОМИКСИТ

М. К. Дьякова, А. В. Лозовой и В. П. Кардасевич

Институт горючих ископаемых Академии Наук СССР. Москва

Настоящее исследование предпринято с целью отыскания методов, упрощающих технически-сложный и трудно-освояемый в промышленных условиях процесс гидрогенизации твердого топлива в моторное горючее.

Простейшим методом ожижения углей и горючих сланцев представляется нам гидрогенизация органической массы их в виде коллоидального раствора, освобожденного от зольных частиц. Это свело бы сложный процесс гидрогенизации угля к сравнительно простому процессу гидрогенизации жидких топлив, сохраняя при этом все преимущества твердого топлива как объекта гидрогенизации (широкое распространение и неограниченность запасов угольных и сланцевых залежей, высокие антидетонационные качества получаемого при этом моторного горючего и др.). Упрощение процесса гидрогенизации твердого топлива путем комбинирования его с полукоксованием является лишь кажущимся, если учесть сложность и громоздкость процесса швелования и низкий процент достигаемого при этом превращения твердого органического вещества угля в моторное топливо.

Для приготовления угольных растворов в качестве растворителей должны применяться либо тяжелые масла гидрогенизации угля, либо другие промышленно-доступные, дешевые жидкие продукты (смолы, мазуты и др.).

Возможно, что растворы углей и сланцев в антраценовом масле, в первичных смолах и тому подобных органических растворителях могли бы найти применение не только как промежуточный продукт для гидрогенизации в моторное горючее, но и в качестве тяжелого жидкого топлива, материала для дорожного строительства, брикетирования угольной мелочи и т. п.

Несмотря на то, что попытки использования угольно-масляных смесей в качестве жидкого топлива были сделаны впервые еще около 60 лет тому назад, существующая в настоящее время научная и техническая литература по этому вопросу крайне бедна и в большинстве случаев носит рекламный, информационный и патентный характер.

Намечаются два принципиально различных метода превращения угля в жидкое состояние. 1) Приготовление суспензий мелко измельченного угля в минеральных маслах (угольно-масляные смеси, Fließkohle, Colloidal fuel); 2) приготовление растворов (истинных или коллоидальных) органического вещества углей.

Современная техника работает, главным образом, в первом направлении. Основным недостатком угольно-масляных смесей как жидкого топлива является внезапное и неконтролируемое выпадение из суспензии угольных частиц. Кроме того, для получения суспензии с удовлетворительной устойчивостью требуется чрезвычайно тонкое, дорогостоящее измельчение угля.

Исследованием термического растворения углей в органических растворителях под давлением, когда получаются угольные растворы, а не простые механические смеси, занимались очень мало.

В 1927 г. А. Pott и Н. Broche¹ предприняли обстоятельное исследование растворения ряда германских углей в смесях тетралина и фенолов на первичных смолах, тетралина, фенолов и нафталина и т. п. В результате шестилетней работы авторам удалось добиться глубокого растворения углей и несколько осветить этот процесс. Было показано, что органическая масса угля может быть на 80—94% переведена в растворимое состояние в этих смесях, причем важнейшим условием успешности процесса является приближение температуры растворения к температуре начального разложения исходного угля и нерастворившегося остаточного угля. Столь глубокого растворения Pott и Broche достигали путем многократных (до 9) экстракций угля при все более повышающихся температурах (от 290 до 410°). Авторами также было показано, что растворившийся уголь представляет прекрасный материал для гидрогенизации в жидкое горючее; гидрогенизация угольных растворов протекает гораздо легче и полнее, чем гидрогенизация непосредственно угля. Pott и Broche считают, что процесс растворения углей с одновременным расщеплением есть процесс деполимеризации органических соединений, составляющих уголь.

Испанский исследователь J. M. Pertierra² описывает результаты своих экспериментов по растворению каменных и бурых углей под давлением водорода в антраценовом масле и первичной смоле, а также в тетралине и в смеси тетралина с фенолом. По мнению Pertierra, скорость гидрогенизации угольных растворов повышается в связи с увеличением поверхности соприкосновения частиц угля с водородом. Растворяющая способность различных растворителей зависит от физико-химического взаимодействия между поверхностью углистых частиц и растворителем. При начальном давлении водорода 100 атм. и температуре 400—410° Pertierra добился 87—95% растворения органической массы бурого угля в антраценовом масле и в дистиллатах первичной смолы. Полученный коллоидальный раствор угля гидрогенизовался в непрерывно действующей установке с катализатором MoO₃ при давлении 200 атм. и температуре 400—430°. Растворившийся уголь был нацело превращен в жидкие масла, коксообразования не наблюдалось, катализатор легко отделялся фильтрованием.

Следует отметить, что растворение угля под давлением водорода в 100 атм., как это делал Pertierra, ничем по существу не отличается от обычной гидрогенизации угля (без катализаторов).

Поучительная работа по растворению каменного угля при атмосферном давлении в антраценовом масле и β-нафтоле была опубликована А. Gillet,³ занимавшимся этим вопросом в течение 7 лет. Этот исследователь сравнивает растворение угля в антраценовом масле с растворением желатина в воде. При температурах 260—350° происходит коллоидальное набухание угля, при более высоких температурах (350—410°)—расщепление ставшего гелеобразным гуминового остатка.

Интересное в теоретическом и в практическом отношении исследование о действии индивидуальных органических растворителей на каменный уголь Донбасса опубликовано недавно у нас в СССР М. И. Кузнецовым и Л. Л. Нестеренко.⁴ Названные ученые экстрагировали уголь марки ПЖ пиридином, фенолом, нафталином, антраценом, под давлением, при температурах 300, 350, 390°, в автоклаве-экстракторе специальной конструкции. В результате нескольких последовательных обработок, переходя от одного растворителя к другому и повышая температуру, авторы достигли 92% выхода экстракта. Экстрагирование продолжалось несколько десятков часов. 20-часовая обработка угля антраценом при 350° привела к 94.9% растворению органической массы.

Работа Кузнецова и Нестеренко позволяет сделать полезные в практическом отношении выводы о целесообразном режиме растворения углей.

Промышленное осуществление методов растворения углей при нагревании под давлением находится еще в самой начальной стадии. С 1921 г. в этом направлении работает Блюмнер. Разработанный им метод (так наз. „процесс Блюмнера“)⁵ представляет собой сочетание процессов суспендирования, швелования, растворения углей и крекирования угольных растворов.

Судя по возросшему за последние два года количеству патентов по экстрагированию углей, растворению их, использованию экстрактов, в настоящее время закладывается фундамент для промышленного развития этого метода переработки твердого топлива в жидкое.

Поскольку существующая литература не дает конкретных указаний ни для ориентировки при подборе углей, пригодных для растворения, ни для выбора условий и методов растворения, мы вынуждены были прежде всего заняться выяснением отношения к промышленным растворителям ряда типичных представителей твердого топлива, разрабатывая одновременно методы и условия процесса. Одним из наиболее пригодных для растворения оказался барзасский сапромиксит.

1. Растворение барзасского сапромиксита

Со времени открытия сапромиксового месторождения на р. Барзасс, на найденные здесь горючие ископаемые возлагались большие надежды, как на источник жидкого топлива для удаленной от нефти Сибири. Высокие выхода

ценной смолы при швелевании. Угачное географическое расположение — в Кузбассе, значительные запасы, нечисляемые по данным П. Дорофеева⁶ в 67 млн. т, делают такой взгляд достаточно обоснованным.

Поэтому нам кажется, что разработка простого, легко освоенного метода обжигания именно барзасских сапромикситов является задачей, заслуживающей внимания. Главнейшее преимущество гидрогенизации этих углей в виде растворов, по сравнению с другими методами их переработки, заключается в том, что здесь используется 90—95% органического вещества сапромиксита, вместо 25—35% утилизированных в результате швелевания с последующей гидрогенизацией смолы; одновременно устраняется серьезное препятствие, затрудняющее гидрогенизацию барзасского угля, связанное с высокой его волюстостью.

Сырье

Для растворения применялись два образца барзасского сапромиксита, измельченного до тонкости помола — 100 меш. Образец № 1, так наз. „Рогожка“, получен в лаборатории химии угля ИГИ. Он хранился в лаборатории в течение нескольких лет, не будучи герметически закупоренным. Влажность образца — W^a — 3.20%, зольность — A^c — 23.20%. Образец № 2 барзасского сапромиксита был получен во ВНИГИ. Он также хранился на воздухе в течение нескольких лет. Его анализ: W^a — 0.48; A^c — 19.81%; C^r — 85.58%; H^r — 9.26%.

В качестве растворителей были исследованы:

1. Первичная смола, полученная швелеванием черемховского угля (зумпфовый пласт) в печах Пинча на опытном заводе в Редькино. Для опытов растворения взята фракция, кипящая от 250° до пека. Ее уд. вес d_4^{20} — 0.977, содержание фенолов — 21.6% (объемных).

2. Антраценовое масло с коксохимического Новомакеевского завода (Донбасс). Оно имело: уд. вес d_4^{20} — 1.1305; E_{20} — 5.32, E_{50} — 1.6; содержание карбоидов — 3.0%; содержание асфальтенов — 21.9%. В виду очень высокого содержания асфальтенов полученное с завода масло было нами отогнано до пека. Этот дистиллат обычно и применялся для растворения углей. Он имел уд. вес d_4^{16} — 1.1305, вязкость E_{20} — 1.52. Данные разгонки в объемных процентах: начало кипения 230°, до 275° — 25%; 275—300° — 10%; 300—325° — 23%; 325—350° — 12%; остаток, кипящий выше 350° — 27%. Содержание асфальтенов после перегонки снизилось до 1.2%.

3. Продукт гидрогенизации первичной смолы гдовских сланцев, полученной перегонкой сланцев шахтной печи Редькинского опытного завода при температуре 550—600°. Для гидрогенизации взят остаток смолы, кипящий выше 275°. Гидрогенизация производилась при температуре 375—415°, начальном давлении водорода 100 атм., в присутствии $MoS_3 + Al_2O_3$ в качестве катализатора. Бензино-керосиновая фракция гидрогенизата была отогнана до 275°, а непереогнанное тяжелое масло гидрогенизации применялось как растворитель угля. Свойства этого масла: уд. вес d_4^{25} — 0.982, разгонка в вес. процентах: начало кипения от 240 до 275° — 1.2%; 275—300° — 5.0%; 300—325° — 13.0%; 325—350° — 13.8%; остаток выше 350° — 66.9%.

Растворимость барзасского угля в гидрогенизате интересовала нас в связи с изложенной выше схемой гидрогенизации угля, предполагающей предварительное растворение угля в тяжелых продуктах гидрогенизации, отделение полученного раствора от золы и гидрогенизацию раствора. Из-за отсутствия достаточного количества угля для приготовления гидрогенизата нам пришлось воспользоваться гидрогенизатом сланцевой смолы.

Методика экспериментов

Опыты растворения проводились в полулитровом вращающемся (40—50 оборотов в минуту) автоклаве, обогреваемом электрической печью сопротивления. Температура опыта измерялась термометром, введенным в карман автоклава. Температура колебалась в пределах $\pm 2^\circ$.

В автоклав закружалось взвешенное количество (200—300 г) угольно-масляной смеси, состоящей из измельченного до — 100 меш угля и растворителя в заданном соотношении. После окончания опыта и охлаждения автоклава, содержимое последнего тщательно выгружалось, и автоклав промывался бензолом. Угольный раствор отфильтровывался на горячей воронке под вакуумом от нерастворившегося угля и золы. Остаток на фильтре промывался сначала

растворителем, а затем бензолом до полного обесцвечивания последнего; в ряде случаев применялось экстрагирование бензолом в аппарате Сокслета.

Отфильтровывание растворов барзасского угля от остатков в ряде случаев чрезвычайно затруднительно вследствие высокой вязкости фильтруемой массы. Для ускорения фильтрования мы применяли специальные обогреваемые до 110—120° воронки Бюхнера с дном из мелкой металлической сетки, а также фильтрование под давлением, создаваемым гидравлическим прессом.

Промытый бензолом остаток высушивался при 100° и взвешивался, затем из него отбиралась средняя проба для определения зольности. Степень растворения угля вычислялась по зольности исходного угля и нерастворившегося остатка, по формуле:

$$x = 100 \left[1 - \frac{a(100 - b)}{b(100 - a)} \right],$$

где x — % растворившейся органической массы угля, a — % зольности исходного угля, b — % зольности остатка. Цифры, вычисленные по этой формуле, близки к тем, которые получаются при расчете степени растворения по разности между весами исходного угля и остатка.

При определении растворимости угля газообразование во внимание не принималось, так как оно обычно было весьма невелико (остаточное давление в автоклаве не превышало 3—5 атм., что соответствует 1—1.5 л газа).

Результаты опытов растворения барзасского сапромиксита

Большинство опытов проводилось с антраценовым маслом. Этот растворитель был выбран в качестве основного потому, что растворы угля в нем менее вязки и несколько легче фильтруются, чем растворы в других растворителях. Наиболее интересные результаты, полученные с антраценовым маслом, проверялись на остальных исследованных нами растворителях.

а) Влияние температуры. Смесь из 60 г сапромиксита и 140 г растворителя загружалась в автоклав и возможно быстрее нагревалась до заданной температуры, которая затем поддерживалась определенное время. Для нагревания до 275—350° требовалось 40—50 мин. до 375—410° — 55—65 мин. В опытах 148, 123 и 138 растворение производилось при медленно повышающейся от 275 до 400—410° температуре таким образом, чтобы за каждые 30 мин. температура возрастала на 25°. По окончании опыта автоклав извлекался из печи и быстро охлаждался. Результаты опыта приведены в табл. 1 и на рис. 1.

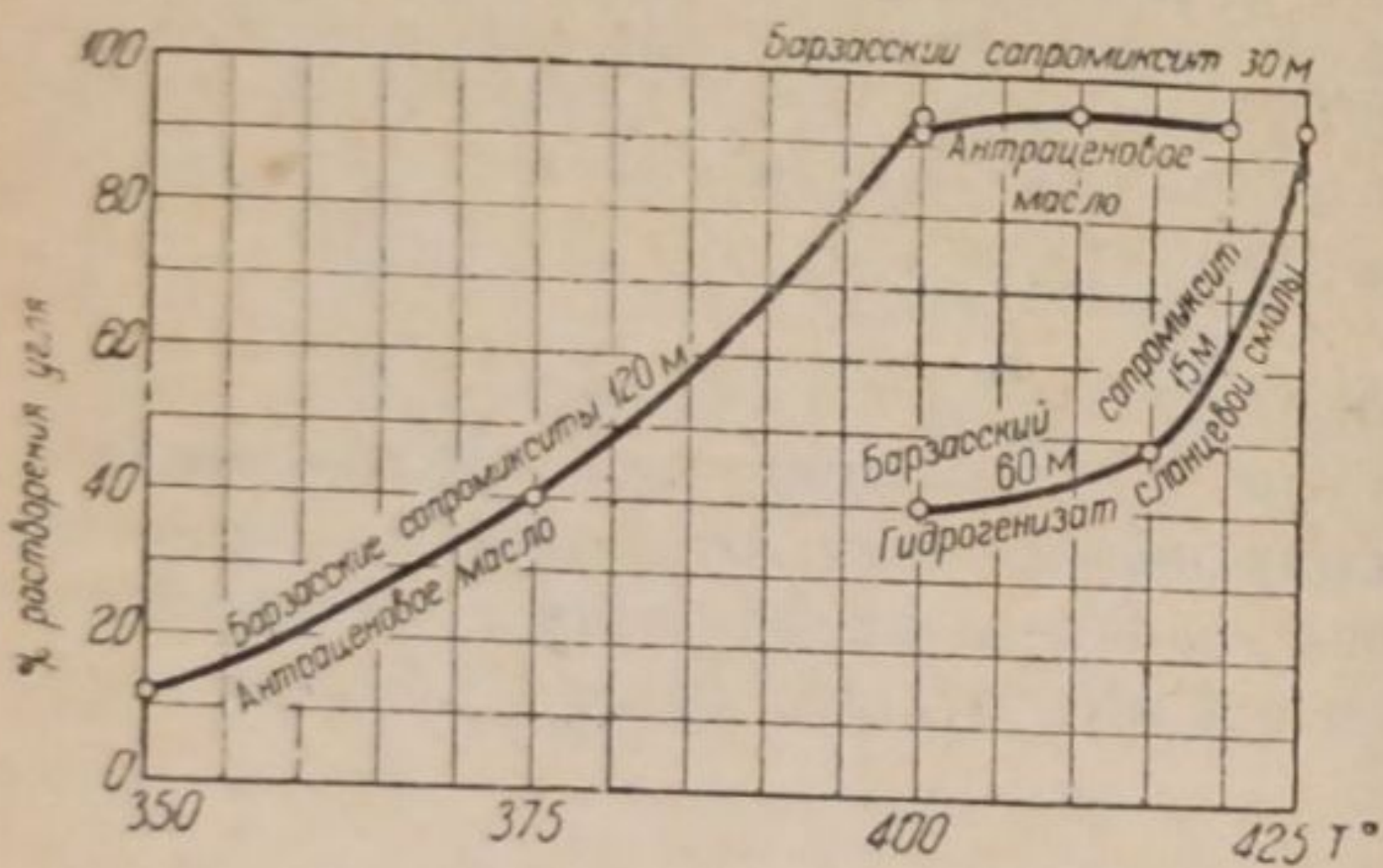


Рис. 1. Влияние температуры на растворимость барзасского сапромиксита.

дается повышение растворимости сапромиксита с 12.4 до 39.6%. Дальнейший подъем температуры до 400° сильно увеличивает процент растворения углей — до 94.2% от органической массы. Максимальная растворимость достигается при 410° (95.4%). Нагревание до 420° не повышает растворимости сапромиксита в антраценовом масле и даже несколько снижает ее (опыт 244). При растворении же в черемховской смоле наблюдается даже заметное снижение растворимости при 410°.

Для растворения сапромиксита в гидрогенизате сланцевой смолы требуется более высокая температура, чем в других растворителях. Даже при 415° раство-

ТАБЛИЦА 1
Влияние температуры на растворимость барзасского сапромиксита

№ опыта	Исходные объекты		Условия нагревания		Зола остатка (в %)	Растворилось угля в % от горючей массы
	барзасский сапромиксит, количество (в г)	растворитель, количество (в г)	время (в мин.)	t (в °C)		
176	Образец № 2—60	Антраценовое масло — 140	120	350	21.94	12.2
186			120	375	29.02	39.6
190			120	400	80.22	93.9
185			30	400	75.92	92.2
204			30	410	84.28	95.4
244			30	420	79.96	93.8
148	Образец № 1—60	Фракция черемховской смолы — 140	150	275—375	29.68	28.4
123			180	275—400	59.67	79.6
138			210	275—410	50.0	69.7
234	Образец № 2—60	Гидрогенизат смолы гдовских сланцев — 140	60	400	28.99	39.5
241			60	415	32.72	49.2
246			60	415	80.18	93.9
			15	415—425		

рывается лишь половина органического вещества. Повышение температуры до 425° вызывает резкое увеличение растворимости сапромиксита до 93.9% от органической массы.

Следовательно, существуют довольно узкие температурные границы максимальной растворимости угля, причем несколько различные для каждого растворителя: для антраценового масла — это интервал 400—410°, для гидрогенизата — 415—425°.

б) Влияние продолжительности нагревания. Барзасский сапромиксит (образец № 2) растворялся в антраценовом масле при температурах 375, 400, 410, 420° и длительности нагревания 1, 15, 30, 60 и 120 мин.

Данные, приведенные в табл. 2 и представленные кривыми рис. 2, показывают, что максимальная скорость растворения барзасского сапромиксита

ТАБЛИЦА 2
Влияние длительности нагревания

№ опыта	Исходные объекты		Условия нагревания		Зола остатков после растворения (в %)	Растворилось угля в % от горючей массы
	барзасский сапромиксит (в г)	растворитель (в г)	время (в мин.)	t (в °C)		
189	Образец № 2—60	Антраценовое масло — 140	1	375	21.67	10.8
184			60	375	27.63	35.3
186			120	375	29.02	39.6
180			1	400	26.56	31.7
185			30	400	75.92	92.2
187			60	400	80.88	94.2
190			120	400	80.22	93.9
188			1	410	46.13	71.1
204			30	410	84.28	95.4
245			15	420	76.66	92.5
244			30	420	79.96	93.8

в антраценовом масле наблюдается при 410° ; уже в течение получасового нагревания растворяется 95,4% органической массы угля. Опыты 184, 186, 189, поставленные при 375° , показывают, что за первый час нагревания растворилось 24,5% органической массы угля, за второй — только 4,3%. Следовательно, процесс растворения угля при постоянной температуре характеризуется быстрым падением скорости растворения. Еще ярче это проявляется в опытах при 400° .

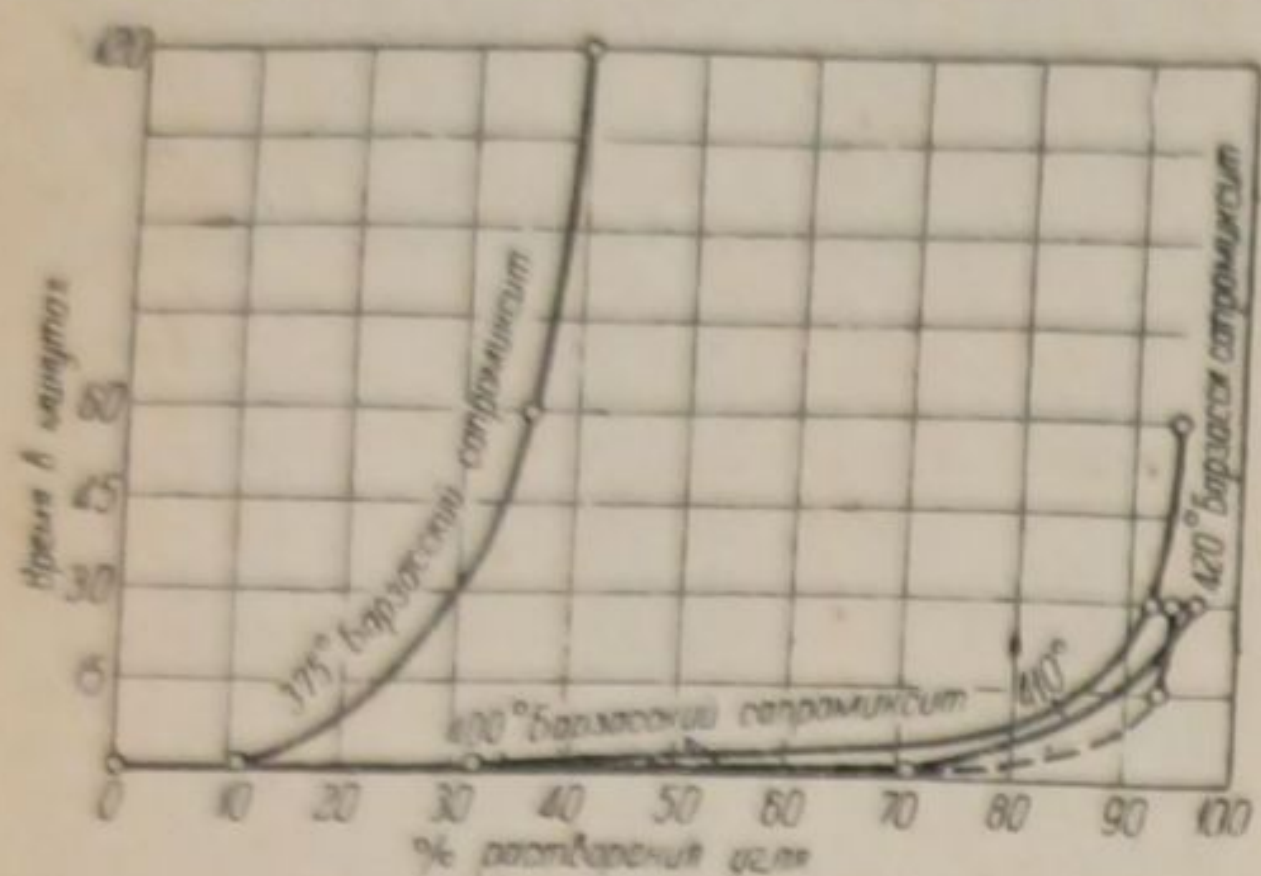


Рис. 2. Зависимость растворимости от длительности нагревания.

За первые полчаса растворилось 60% органической массы угля, за вторые — только 2%, а за следующий час ничего не перешло в раствор. Следует отметить, что процесс растворения протекает, повидимому, очень быстро, о чем можно заключить по высокой степени растворимости, достигаемой в результате кратковременного подогрева до 410° (растворилось 71,1%). Те конституэнты угля, которые могут перейти в раствор при данной температуре, растворяются довольно быстро, процесс затем сильно замедляется или совсем прекращается. Для дальнейшего растворения необходимо не удлинение процесса, а повышение температуры, которое вовлекает в процесс растворения новые соединения угля.

в) Нами было произведено в начальной стадии работы несколько опытов ступенчатого растворения сапромиксита в антраценовом масле и в первичной смоле. Отличие этих опытов от вышеописанных состоит в том, что остаток угля подвергался вторичному растворению в новой порции растворителя и при более высокой температуре. Общее количество растворений в свежих растворителях достигало трех. Результаты ступенчатого растворения не превосходят тех, которые были позже получены в более простых условиях однократного растворения, в связи с чем опыты ступенчатого растворения были оставлены.

г) Влияние рабочего давления. Сапромиксит, образец № 2, растворялся в антраценовом масле, причем в 0,5-литровый автоклав внесено было в одном случае 200 г угольно-масляной смеси, в другом 300 г. После 1-часового нагревания при 400° , причем в первом случае рабочее давление было 35 атм., во втором 45 атм., в обоих опытах растворилось одинаковое количество сапромиксита (94,2 и 94,5% органической массы). Следовательно, высокое давление не является необходимым условием для успешного хода процесса.

д) Влияние изменения пропорций угля и растворителя. Ряд опытов был проведен при различных соотношениях сапромиксита и растворителя, чтобы выяснить влияние этого фактора на растворимость угля. Исследована растворимость образца угля № 2 в антраценовом масле при соотношениях — уголь : растворитель = 20 : 80; 30 : 70; 40 : 60; 50 : 50. При тех же пропорциях изучена растворимость образца № 1 во фракции первичной смолы. Результаты этих опытов (рис. 3) оказались весьма интересными и несколько неожиданными. Естественно было бы ожидать падения процента перешедшего в раствор органического вещества по мере увеличения количества угля в исходной смеси. На самом же деле оказалось, что максимальная растворимость угля в антраценовом масле и в первичной смоле достигается не при наименьшем количестве угля по отношению к растворителю, а при оптимальном соотношении 30 : 70, выше и ниже которого уголь растворяется менее эффективно. Очевидно, в про-

цессе растворения протекает, повидимому, очень быстро, о чем можно заключить по высокой степени растворимости, достигаемой в результате кратковременного подогрева до 410° (растворилось 71,1%). Те конституэнты угля, которые могут перейти в раствор при данной температуре, растворяются довольно быстро, процесс затем сильно замедляется или совсем прекращается. Для дальнейшего растворения необходимо не удлинение процесса, а повышение температуры, которое вовлекает в процесс растворения новые соединения угля.

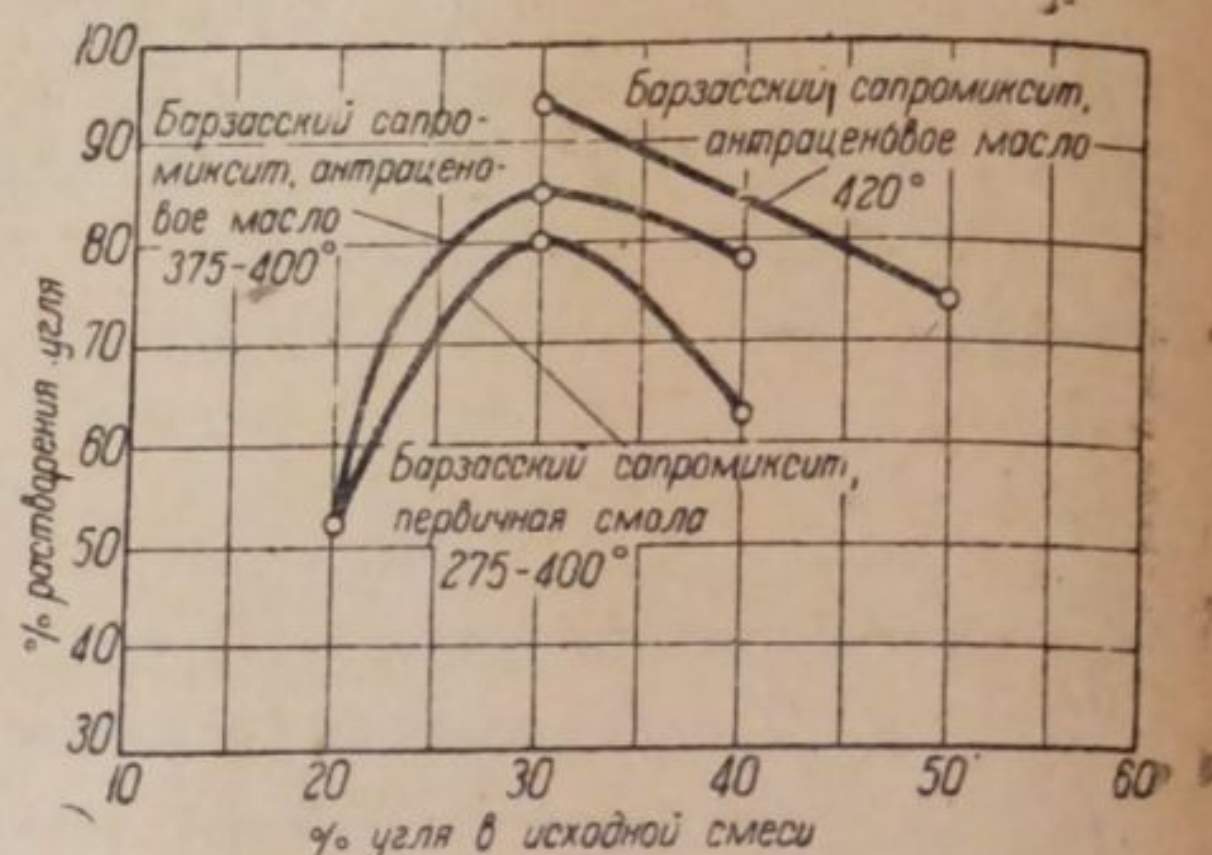


Рис. 3. Влияние концентрации смеси на растворение угля.

цессе растворения угля принимают участие сами компоненты его, в особенности те из них, которые экстрагируются в первую стадию процесса. Когда концентрация органического вещества сапромиксита достигает известного предела (примерно 23%), способность к дальнейшему растворению начинает ослабевать, и вследствие этого меньший процент органической массы угля переходит в раствор. Учитывая последнее обстоятельство, мы избегали работать с концентрированными угольно-масляными смесями, тем более, что по мере возрастания концентрации угля в растворе, увеличивается вязкость раствора и сильно затрудняется его отфильтровывание от золы. Задача получения высококонцентрированных угольных растворов легко разрешается отгонкой растворителя под вакуумом.

е) Растворимость различных образцов сапромиксита в различных растворителях. Как показывают опыты 187 и 201 (табл. 3), растворимость барзасского сапромиксита (образец № 2) в антраценовом масле и в дистиллате первичной смолы почти одинакова, тогда как в тех же условиях в гидрогенизате смолы гдовских сланцев растворяется значительно меньше угля (опыт 234). Увеличение температуры растворения до 415° только немного повысило растворимость сапромиксита в гидрогенизате. Лишь в результате дальнейшего подъема температуры до 425°, удается растворить 93.9% органической массы сапромиксита. Природа растворителя оказывает существенное влияние на растворимость угля в данных условиях. Как правило, ароматические углеводороды, фенолы и основания, входящие в состав первичных смол и антраценового масла, способствуют растворению углей.

Как следует из опытов 143, 181, 248 и 244, различные образцы барзасского сапромиксита растворяются не одинаково при одних и тех же условиях.

ТАБЛИЦА 3

Растворимость различных образцов сапромиксита в различных растворителях

№ опыта	Исходные объекты		Условия нагревания		Зола остатков после растворения (в %)	Растворилось угля в % от горючей массы
	барзасский сапромиксит (в г)	растворитель (в г)	время (в мин.)	t (в °C)		
187	Образец № 2—60	Антраценовое масло — 140	60	400	80.88	94.2
201		Фракция черемховской смолы—140	60	400	78.29	93.2
234		Гидрогенизат смолы гдовских сланцев—140	60	400	28.99	39.5
143	Образец № 1—60	Антраценовое масло—140	30	375	62.42	81.9
181	Образец № 2—60		30	400		
248	Образец № 1—60		30	420	66.84	85.0
244	Образец № 2—60		30	420	79.96	93.8

ж) Свойства угольных растворов. Консистенция и внешний вид растворов зависит от растворителей и условий растворения. Все растворы сапромиксита обладают высокой вязкостью, наименее вязок раствор в антраце-

новом масле, наиболее — в гидрогенизате. С повышением температуры растворения вязкость растворов понижается. Растворы с содержанием органического вещества сапромиксита 20—30%, которые нами получались обычно, жидки при комнатной температуре.

Путем отгонки растворителя в вакууме может быть получен раствор, содержащий до 50—60% органического вещества угля. Такие растворы напоминают пек. Так, после отгонки первичной смолы (растворителя) из 20% раствора был приготовлен 59% раствор сапромиксита, хрупкий, с блестящим изломом, плавящийся при температуре 62.5°, легко подвижный при температуре 80°, содержащий 0.7% воды. В результате отгонки было регенерировано около 80% вытото для растворения дистиллата первичной смолы, который, естественно, может быть вновь использован как растворитель.

2. Гидрогенизация растворов барзасского сапромиксита

Ожижению барзасского сапромиксита и гидрогенизационному облагораживанию его первичной смолы посвящено большое число исследований, главным образом И. Б. Рапопорта и его сотрудников, а также других авторов.

Лабораторные опыты показали, что барзасский уголь состава (в среднем) — C^r — 80%, H^r — 9%, A^o — 20—30% в присутствии катализаторов гидрата окиси олова, окиси молибдена и трехсернистого молибдена может быть превращен в бензин, керосин и дизельное горючее с суммарным выходом 80—85% от органической массы, при расходе водорода около 3%. Несмотря на столь благоприятные результаты научных работ, технология процесса для осуществления в промышленных масштабах остается недостаточно разработанной.

Первичная смола барзасских углей в состоянии дать, в результате дистилляции и деструктивной гидрогенизации остатков, около 90% (по весу) бензина и керосина при расходе водорода около 2%. Коксообразование практически отсутствует, если применяются активные катализаторы.

При выходе первичной смолы, в среднем, в 25% от органического вещества угля, можно, следовательно, получить в результате швелевания сапромиксита и гидрогенизации первичной смолы около 22.5% бензина и керосина, считая на горючую массу угля, т. е. примерно в 3—3.5 раза меньше, чем прямой гидрогенизацией угля.

Если принять во внимание специфичность поведения барзасского угля при швелевании — его сильную сплавляемость, крайне осложняющую процесс перегонки, высокую стоимость, громоздкость и неосвоенность у нас процесса швелевания, то заманчивая своей кажущейся простотой комбинированная швелевально-гидрогенизационная схема переработки барзасского угля начинает выглядеть более сложно, чем удачно оформленная схема гидрогенизации органического вещества угля.

Основной целью наших опытов гидрогенизации раствора барзасского сапромиксита являлось выяснение вопроса возможности максимального превращения органического вещества угля в тяжелые и средние масла при минимальном карбоидо- и газообразовании.

Гидрогенизация производилась в вышеописанном автоклаве, в присутствии 10% MoS₃ при начальном давлении водорода — 100 атм. и при температуре 300—440° в течение 9 час. Объектом гидрогенизации служил „концентрированный раствор“ сапромиксита в дистиллате первичной смолы, полученный отгонкой большей части растворителя в вакууме (при 6 мм до 260°). Концентрация органического вещества угля в таком растворе 59%, т. е. его 62.5%. В автоклав загружено 110 г. раствора.

В результате гидрогенизации получено: 90.0% жидких масел, 1.5% воды, 2.4% нерастворимого в бензоле органического статка (до гидрогенизации — 2.2%), газообразование 4.8%, потери 5.0%, расход водорода 3.7%.

Жидкий гидрогенизат содержал:

C — 89.89%; H — 8.95%; d_4^{20} — 1.021.

Разгонка (в весовых %):

Начало кип. 85°; до 200° — 6.3%; d_4^{20} — 0.830; $n_D^{18.5}$ — 1.4680

200 — 275° — 10.5%; d_4^{20} — 0.9076; $n_D^{18.5}$ — 1.5088

275 — 350° — 24.3%; d_4^{20} — 0.952; $n_D^{18.5}$ — 1.5435

Остатка с т. кип. выше 350° было 55.2%, с т. пл. + 27°.

Состав суммарного газа гидрогенизации:

CO — 1.8%; H₂ — 88.2%; C_nH_{2n+2} — 10.30%

Выводы

1. Исследована растворимость барзасского сапромиксита в антраценовом масле, первичной смоле и в гидрогенизате сланцевой смолы.

2. Найдены условия, при которых барзасский сапромиксит может быть растворен в указанных растворителях на 94—95% от органической массы.

3. Показано, что существуют узкие температурные границы максимальной растворимости угля, причем они несколько различны для разных растворителей. Заметное растворение начинается при 350°, оно идет наиболее эффективно при 400—425°.

4. Процесс растворения протекает быстро, если достигнута оптимальная температура растворения.

5. Для успешного растворения барзасского сапромиксита не требуется рабочее давление выше 20—30 атм.

6. Показано, что существует оптимальная пропорция угля и растворителя в исходной смеси. Лучшие результаты растворения достигаются при соотношении уголь : растворитель = 30 : 70.

7. Все исследованные нами растворители приводят к одинаковой степени растворения сапромиксита, но при несколько различных температурных условиях. Наиболее эффективно действие антраценового масла.

8. Получаемые растворы содержат до 30% органической массы угля; отгонкой в вакууме может быть регенерирована большая часть растворителя и получен раствор с содержанием угля в 60% и выше.

9. Концентрированные растворы барзасского сапромиксита являются хорошим объектом для гидрогенизации. В результате жидкофазной гидрогенизации может быть получено 90—95% различных масел и остается неочиженным не более 2.4% угля.

10. Полученные результаты приводят нас к выводу о возможности упрощения метода гидрогенизации барзасского угля путем его растворения и гидрогенизации растворов, с достижением при этом 80% превращения вещества угля в жидкое топливо.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Pott u. H. Broche. Glückauf (1933) 303. — 2. J. M. Pertierra. Fuel, 13, 23 (1934); Ann. Soc. Espanola Fisica Quim., 32, 702—26 (1934); Zbl. 1934, II, 3875. — 3. A. Gillet. Brennstoffchemie, 17, 421—40 (1936). — 4. М. И. Кузнецов и Л. Л. Нестеренко. Хим. тверд. топл., 8, 222 (1937). — 5. D. Brownlie. Iron Coal trades Review, 133, 415—16 (1936). — Brennstoffchemie, 17, № 19, 361—366 (1936); 18, № 23, 454—456 (1937). — 6. Дорофеев. Сборник „Барзасские сапромикситы“, стр. 19, Госхимтехиздат, 1933. — 7. Ж. Пр. Х., 3, 629 (1930); Изв. теплотехн. ин-та (1930), № 3, 59, Хим. тверд. топл., 2, № 3, 22 (1931); 3, 389 (1923); 5, 83 (1934); 5, 175 (1934); 6, 331 (1935); 6, 40—66 (1935); 7, 346—599 (1936); 7, 48—55 (1936); 6, 842 (1935); Сборник „Деструктивная гидрогенизация топлив“ (1934).

Поступило в Редакцию

8 февраля 1939 г.

Журнал прикладной химии, том XII, вып. 4.

LA DISSOLUTION THERMIQUE DES CHARBONS,
ET L'HYDROGÉNATION DES SOLUTIONS DE CHARBON

Communication I

M. K. Dijkova, A. V. Lozovoj et V. P. Kardasevič

1. On a étudié la solubilité de la sapromixite de Barzas dans l'huile d'anthracène, l'huile primaire et l'hydrogénate de la résine de schiste.
 2. On a trouvé des conditions qui permettent de dissoudre la sapromixite de Barzas dans les dissolvants sus-mentionnés en quantité de 94—95% de la masse organique.
 3. On a démontré l'existence des limites de température étroites de la solubilité maximum du charbon qui varient quelque peu pour les différents dissolvants. Une dissolution visible commence à 350°; elle se produit le plus effectivement à 400—425°.
 4. Le procès de la dissolution s'opère vite, si la température optimum est atteinte.
 5. Pour une dissolution réussie de la sapromixite de Barzas il n'y a pas besoin d'une pression de service au-dessus de 20—30 atm.
 6. On a démontré qu'il existe une proportion optimum de charbon et de dissolvant dans le mélange initial. Les meilleurs résultats de la dissolution sont obtenus avec un rapport charbon:dissolvant = 30:70.
 7. Tous les dissolvants étudiés déterminent le même degré de dissolution de la sapromixite, mais dans des conditions de température quelque peu différentes. L'action de l'huile d'anthracène est la plus effective.
 8. Les solutions obtenues contiennent jusqu'à 30% de masse organique de charbon: au moyen de la distillation dans le vide on peut régénérer une grande partie du dissolvant et obtenir une solution à teneur en charbon de 60% et plus.
 9. Les solutions concentrées de la sapromixite de Barzas sont un bon objet pour l'hydrogénation. En résultat de l'hydrogénation à phase liquide on peut obtenir 90—95% de différentes huiles.
 10. Les résultats obtenus fond conclure qu'il est possible de simplifier la méthode de l'hydrogénation du charbon de Barzas au moyen de sa dissolution et de l'hydrogénation des solutions, en obtenant dans ce cas 80% de transformation de la matière charbonneuse en combustible liquide.
-

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ И ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ
УГОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

II. УКРАИНСКИЙ БУРЫЙ УГОЛЬ АЛЕКСАНДРИЙСКОГО РАЙОНА

М. К. Дьякова и С. А. Сенявин

Институт горючих ископаемых Академии Наук СССР, Москва

Целью настоящей работы является исследование вопроса о возможности упрощения метода ожижения украинского бурого угля путем гидрогенизации его в виде угольного раствора.

Изложенные в сообщении I преимущества гидрогенизации углей в виде растворов по сравнению с гидрогенизацией угольной пасты проявляются с особенной яркостью на примере александрийского бурого угля.

Этот уголь является весьма неблагоприятным объектом для гидрогенизации вследствие высокой влажности (до 50%), высокой зольности (до 30%), высокого содержания кислорода в органическом веществе угля (свыше 20%) и неоднородности угля по простиранию пласта. Сырой бурый уголь, поступающий на гидрогенизацию, таким образом может содержать до 80% балласта. Органическая масса в свою очередь лишь, примерно, на 75% состоит из элементов С и Н, являющихся полезными составляющими топлива. Кислород органического вещества представляет не только энергетический балласт, но еще требует для своего удаления в процессе гидрогенизации непроизводительной затраты водорода.

Значительные запасы украинских бурых углей (около 500 млн. т),¹ обширные исследования по их ожижению, предпринятые Харьковским УХИН, и внимание, уделяемое в последние годы научными и техническими кругами вопросам разработки способа промышленной гидрогенизации александрийского угля, побудили нас предпринять поиски методов, с помощью которых кажущаяся нам нерациональной, из-за больших технических трудностей и малого эффекта, прямая гидрогенизация александрийского угля сделалась бы более простой и технически более приемлемой.

Александрийский бурый уголь является молодым, стоящим на низкой стадии обуглероживания горючим ископаемым. Состав его органической массы, по данным К. Б. Вайсельберга,² характеризуется следующими цифрами: С — 68.75%, Н — 6.17%, S — 3.14%, N — 0.51%, O — 21.43%. Экстрагирование спиртобензолом дает 18.9% экстракта, считая на органическую массу. Извлеченный битум имеет число омыления 138.2, число кислотности 34.7. Щелочи извлекают из органического вещества углей 67.4% гуминовых кислот. При полукоксовании в алюминиевой реторте получается 22.9% первичной смолы, считая на горючую массу. В виду неоднородности угля в различных точках месторождения приведенные данные могут колебаться, и притом в довольно широких пределах.³

Первые исследования, посвященные гидрогенизации украинского бурого угля (Пантаевского месторождения) были опубликованы в 1932 г. Трефилевым и сотрудниками.⁴ Опыты гидрогенизации проводились во вращающемся автоклаве, при начальном давлении водорода до 120 атм., температурах 380—475° и длительности нагревания до 10 часов. В качестве катализаторов применялись $\text{NiCl}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_2\text{O}_3$. Авторы обнаружили, что в наиболее благоприятных условиях удается достигнуть ожижения угля на 93.0%, считая на сумму С + Н, или на 61.7% в расчете на органическую массу.

Деструктивная гидрогенизация первичной смолы этих же углей, проведенная в автоклаве при температуре 430—460° без применения гидрирующих катализаторов, дала неудовлетворительные результаты: наблюдалось сильнейшее коксообразование, газообразование

и выход жидких малоценных продуктов был невысок. При гидрогенизации дистиллата этой смолы были достигнуты несколько лучшие результаты.⁵

Ф. Э. Штралер, Г. М. Мах и Ф. Г. Гахтель¹ добились хороших результатов гидрогенизации полукоксовальной смолы александрийских бурых углей на маленькой непрерывно действующей установке. Отбензиненная смола была превращена на 89% в жидкие продукты, в том числе 60% бензина. Оптимальные условия процесса: температура 475°, рабочее давление 200 атм., катализатор $\text{MoS}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Авторы считают возможным получать путем разгонки смолы и гидрогенизации отбензиненного остатка 72% выход бензина, что соответствует 16.6% превращению органической массы* александрийского бурого угля в моторное горючее.

Интересное исследование по деструктивной гидрогенизации александрийского бурого угля опубликовано К. Б. Вайсельбергом.² Автор разложил уголь на битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь и изучал их поведение при гидрогенизации под начальным давлением водорода 100 атм. и температуре 350—450°, в присутствии катализаторов Fe_2O_3 и MoS_2 или без катализатора. Параллельно ставились опыты гидрогенизации исходного угля и обеззоленного угля.

На основании большого экспериментального материала автор сделал ряд важных выводов о поведении компонентов угля в процессе деструктивной гидрогенизации, о влиянии катализаторов, золы и о химическом составе продуктов гидрогенизации этих компонентов. Вайсельберг приходит к заключению, что гидрогенизация александрийского бурого угля является процессом, результирующим гидрогенизацию его компонентов.

Изложенные литературные данные показывают, что комбинирование полукоксования украинских бурых углей с гидрогенизацией их первичной смолы приводит к очень низкому проценту превращения органического вещества угля в моторное горючее. Прямая гидрогенизация угля, судя по опытам Треффилева, может обеспечить значительно лучшее использование органического вещества, однако из-за высокой зольности технологическое оформление процесса неизбежно наталкивается на большие трудности.

Гидрогенизация александрийского бурого угля в виде раствора органического вещества в подходящих растворителях могла бы устранить эти затруднения и упростить процесс. Согласно нижеприводимым данным процесс мог бы проводиться по следующей схеме: мелкоизмельченный, несколько подсушенный уголь растворяется в антраценовом масле, дистиллате первичной смолы или в тяжелом масле гидрогенизации угля. В процессе растворения происходит полное обезвоживание угля, частичное обескислороживание органического вещества за счет выделения CO_2 , CO и пирогенетической воды, полное его обеззоливание, а также, возможно, и отделение наиболее трудно гидрируемых фракций угля, остающихся нерастворенными вместе с золой. Полученный угольно-масляный раствор, отфильтрованный от золы и нерастворившегося угля, поступает на гидрогенизацию в жидкой фазе (1 ступень) в аппаратуре, применяемой для гидрогенизации жидкого топлива (смол, мазутов и др.), и превращается в среднее масло, которое затем в паровой фазе расщепляется до бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье

Для растворения был взят уголь александрийского месторождения, шахты № 2, пролежавший около 1½ лет на складе института. Для опытов применялись образцы угля, измельченного до 100 меш с содержанием влаги от 0.7 до 19.4%; A^c — 17.7—20.9%; C^2 — 68.95%; H^2 — 5.77%.

В качестве растворителей применялись: а) антраценовое масло d_4^{15} 1.1305, E_{20} — 1.52°, содержание асфальтенов 1.17%, выкипающее до 275° на 25%, 275—300° — 10%; 300—325° — 23%; 325—350° — 12%, остаток, кипящий выше 350°, — 27% (по объему); б) дистиллат первичной смолы черемховских бурых углей с т. кип. 220—330°, d_4^{20} — 0.9653, с содержанием фенолов 24.2%; в) отбензиненный до 220° остаток гидрогенизата александрийского угля, полученный

* Выход первичной смолы принят равным 23% от органического вещества угля на основании данных Вайсельберга, проводившего полукоксование в алюминиевой реторте Фишера, в которой обычно получают результаты выше, чем в производственных условиях.

путем деструктивной гидрогенизации угля во вращающемся автоклаве при температуре 290—390°, в присутствии катализатора и при начальном давлении водорода 90 атм. Вязкий в качестве растворителя продукт плавился при 47.2°, до 260° отгонялось 7.9%, до 300° — 24.6%, до 350° — 58.5% по весу; остатка, кипящего выше 350°, — 36%.

Методика экспериментов

Нами применялась та же методика, которой мы пользовались в опытах растворения барзасского сапромиксита, подробно описанная в предыдущем сообщении⁷. Опыты проводились в 0.5-литровом вращающемся автоклаве. Полученный угольный раствор отфильтровывался от остатка, последний промывался растворителем и бензолом, высушивался, и в нем определялась зольность. Степень растворения органического вещества угля, включая сюда и разложение его до газа и пирогенетической воды, вычислялась по формуле:

$$x = 100 \cdot \left[1 - \frac{a(100 - b)}{b(100 - a)} \right],$$

где x — процент растворившейся органической массы угля, a — зольность (А^с) исходного угля, b — зольность (А^с) остатка.

При растворении угля наблюдается выделение газов и пирогенетической воды. Например в опыте 46 при растворении александрийского угля в антраценовом масле (при 380—400° в течение 40 мин.) было собрано 2.1 л газа и 4 мл воды и 72.3 г органического вещества угля. Газ имел состав CO₂ (+H₂S) 72.1%; CO — 1.4%; H₂ — 13.0%; C_nH_{2n+2} — 16.0% (определено как метан). Это соответствует разложению органической массы угля на 5.5% за счет пирогенетической воды и на 4.5% за счет газообразования; из них 4.1% приходится на CO₂. С газами и водой удалено при растворении около 35% общего количества кислорода, содержавшегося в органическом веществе угля. Таким образом в связи с задачами гидрогенизации, газообразование и выделение пирогенетической влаги нельзя рассматривать как потерю органического вещества угля.

Результаты опытов растворения александрийского бурого угля

Большая часть опытов растворения проведена в дестиллате черемховской смолы и в антраценовом масле. Изучалось влияние на растворение: а) температуры, б) предварительного подогрева, в) концентрации угля в исходной угольно-масляной смеси, г) влажности, д) различных растворителей. Для достижения максимального растворения были проведены также опыты многократной обработки угля растворителем.

ТАБЛИЦА 1
Влияние температуры на растворение

№ опыта	Концентрация угля в исходной угольно-масляной смеси (в %)	Растворитель	t° (в °C)	Продолжительность нагревания (в мин.)	А ^с исходного угля (в %)	А ^с остатка (в %)	Растворилось угля (% от горючей массы)
1	24	Антраценовое масло	275—350	160	20.06	33.45	50.1
3	24.0		275—380	155	20.06	47.14	71.9
44	24.0		275—410	155	18.8	44.5	71.1
40	30.0		300	100	18.6	25.8	32.5
38	30.0	Дестиллат черемховской смолы	350	100	18.6	36.6	60.6
36	30.0		350—380	100	18.6	37.25	61.5
43	30.0		350—390	100	18.6	38.56	63.6
34	30.0		350—400	100	18.6	40.45	66.4
33	30.0		350—410	100	18.6	41.30	67.5

а) Влияние температуры. В автоклав загружалось 300 г угольно-масляной смеси, с содержанием 24—30% сухого угля. В опытах с антраценовым маслом смесь нагревалась за 25—30 мин. до 275°, а затем в течение 115—120 мин. температура медленно поднималась до определенного уровня — 350, 380 и 410° и поддерживалась на этом уровне 35—40 мин. В опытах с первичной смолой температура быстро (за 40—45 мин.) поднималась до намеченного уровня и выдерживалась при заданной температуре 100 мин. Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Растворение александрийского угля в первичной смоле протекает в значительной степени уже при 300°: в течение 100 мин. растворяется 32,5% органического вещества угля. Повышение температуры до 350° почти вдвое увеличивает растворимость угля, но дальнейший подъем температуры уже мало сказывается на результатах растворения: при 410° переходит в раствор 67,5% органического вещества угля. Нагревание выше 410° вызывает частичное коксование угля.

В антраценовом масле при 350° растворяется половина органической массы угля. Повышение температуры опыта до 380° заметно увеличивает растворимость угля (до 72%); дальнейший подъем температуры до 410° не оказывает заметного влияния. Таким образом для растворения молодого бурого угля как в антраценовом масле, так и в первичной смоле, достаточны сравнительно низкие температуры порядка 370—380°.

б) Влияние предварительного нагревания. Поскольку в литературе имеются указания о необходимости постепенного подъема температуры для достижения максимального растворения угля, мы, для проверки этих данных, произвели опыты, в которых изменялась длительность предварительного подогрева до 350—380°, т. е. до температур активного растворения. Исследование этого вопроса представлялось, по нашему мнению, важным с точки зрения технического оформления процесса, так как длительный подогрев сильно усложнил бы процесс.

В автоклав загружалось 300 г угольно-масляной смеси и производились параллельные опыты растворения угля при температурах 350—380° (или 350—400°) с предварительным медленным подъемом температуры в интервале 275—350° и без такового.

ТАБЛИЦА 2

Влияние предварительного нагревания

№ опыта	Концентрация угля в исходной угольно-масляной смеси (в %)	Растворитель	t° (в °C)	Продолжительность нагревания (в мин.)	A ^c исходного угля (в %)	A ^c остатка (в %)	Растворилось угля (% от горючей массы)
14	28.5	Антраценовое масло	275—350	100	20.06	42.6	66.2
31	28.8		350—400	95			
46	29.7		275—350	15			
25	30.0		350—400	100			
		Дестиллат черемховской смолы	380—400	40	18.6	40.05	65.8
			275—350	80	18.72	36.75	60.4
36	30.0		350—380	100	18.6	38.05	62.8
42	30.0		275—350	15	18.6	37.25	61.5
		350—380	100	31.5		50.3	
			380—400	40	18.6		

Результаты опытов (табл. 2) показывают, что предварительный постепенный подъем температуры до 350 не нужен для растворения ни в антраценовом масле, ни в первичной смоле. Это находится в полном согласии с наблюдениями М. И. Кузнецова и Л. Л. Нестеренко,⁶ которые показали, что при растворении донецкого каменного угля в пиридине очень длительное экстрагирование с по-

степенным подъемом температуры не дает лучших результатов, чем получаемые при высокой — порядка 390° — температуре без предварительного экстрагирования при более низких температурах.

в) Влияние многократной обработки угля растворителем. Согласно литературным данным, максимальное растворение угля может быть достигнуто в результате многократных смен растворителя, причем указывается на рациональность повышения температуры при каждой последующей обработке нерастворившегося угольного остатка новой порцией растворителя.

В соответствии с этим нами были поставлены опыты ступенчатого растворения со сменой растворителей. Нерастворившийся остаток угля, после первичного растворения, подвергался вторичной обработке свежей порцией растворителя при более высокой температуре и т. д. Данные табл. 3 показывают, что при ступенчатом растворении в несколько ступеней не удается достигнуть результатов, существенно превосходящих получаемые при однократном растворении. Максимально достигнутая степень растворения александрийского бурого угля при двукратном растворении в антраценовом масле — 75.2%, а при однократном — 71.9%

ТАБЛИЦА 3

Влияние многократной обработки угля растворителями

№ опыта	№ ступени	Концентрация угля в исходной угольно-масляной смеси (в %)	Растворитель	t° (в °C)	Продолжительность нагревания (в мин.)	A ^c исходного угля (в %)	A ^c остатка (в %)	Растворилось угля (% от горючей массы)
3	1	24.0	Антраценовое масло	275—380	155	20.06	47.14	71.9
5	2	24.0		380—410	90	20.06	50.32	75.2
44	1	24.0		275—410	155	18.8	44.5	71.1
25	1	30.0	Дестиллат черемховской смолы	275—380	180	18.60	38.05	62.8
29	2	30.0		380—410	90	18.60	Растворение не происходит	

г) Влияние изменения концентрации угля в угольно-масляной смеси. Для выяснения влияния концентрации угля в исходной угольно-масляной смеси был проведен ряд опытов при различных соотношениях угля и растворителя. Исследована растворимость угля при концентрации его в антраценовом масле: 24, 32 и 38%, в первичной смоле 20, 30 и 40%, считая

ТАБЛИЦА 4

Влияние изменения концентрации угля в угольно-масляной смеси

№ опыта	Концентрация угля в исходной угольно-масляной смеси (в %)	Растворитель	t° (в °C)	Продолжительность нагревания (в мин.)	A ^c исходного угля (в %)	A ^c остатка (в %)	Растворилось угля (% от горючей массы)	Количество растворившегося угля в растворе (в %)
3	24.0	Антраценовое масло	275—380	155	20.06	47.14	71.9	16.6
8	32.0		270—380	160	20.06	41.77	65.0	21.4
9	38.0		275—380	160	20.06	38.93	60.6	23.4
32	20.0	Фракция черемховской смолы	275—380	180	18.6	42.45	68.9	12.2
25	30.0		275—380	180	18.6	38.05	62.8	17.8
26	40.0		275—380	180	18.6	35.6	58.7	24.1

на сухой уголь. Температуры опытов 275—380°, длительность нагревания 150—180 мин.

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением пропорции угля в угольно-масляной смеси растворимость органического вещества угля постепенно падает, а процент угля в растворе увеличивается. Повидимому, целесообразнее исходить из угольно-масляных смесей, с содержанием угля 20—25%, чтобы перевести в раствор максимальное количество органической массы угля и перевести при этом угольные растворы затем концентрировать отгонкой растворителя в вакууме.

д) Растворение александрийского бурого угля в различных растворителях. Опыты проводились при температуре 350—400° и длительности 100 мин.; подогрев до 350° производился за 40—45 мин. В автоклав загружалось 300 г 30% угольно-масляной смеси.

ТАБЛИЦА 5
Растворение в различных растворителях

№ опыта	Концентрация угля в исходной угольно-масляной смеси (в %)	Растворитель	t° (в °C)	Продолжительность нагревания (в мин.)	Ас исходного угля (в %)	Ас остатка (в %)	Растворилось угля (% от горючей массы)
31	20	Антраценовое масло	350—400	100	18.6	40.05	65.8
34	30	Дестиллат черемховской смолы	350—400	100	18.6	40.45	66.4
37	30	Гидрогенизат угля	350—400	100	17.72	30.8	51.6

Результаты опытов (табл. 5) показывают, что в антраценовом масле и в дестиллате черемховской смолы растворимость александрийского угля практически одинакова, тогда как в тех же условиях гидрогенизат украинского угля дает несколько худшие результаты. Возможно, что и в данном случае, как это уже было нами обнаружено при растворении барзасского угля в гидрогенизате сланцевой смолы, удастся повысить растворимость угля, несколько изменив условия растворения.

е) Влияние влажности угля. Для выяснения влияния влажности угля на растворимость его в антраценовом масле были поставлены два параллельных опыта растворения угля с влажностью 11.35 и 1.01% при температуре 380—400° в течение 40 мин. В первом случае растворилось 56.6%, во втором 60.4% органического вещества угля. Следовательно, большое количество влаги в угле несколько снижает его растворимость.

Свойства угольных растворов

В зависимости от растворителя и количества растворившегося угля находится концентрация раствора. При концентрации угля в растворе ниже 25% получаются жидкие при комнатной температуре дегтеобразные продукты, однородные по внешнему виду. Они вязки и трудно фильтруются, в особенности растворы в гидрогенизате. Отгонкой большей части растворителя в вакууме были получены концентрированные растворы с содержанием угля от 53 до 60%. Температуры плавления таких растворов: 43% (в антраценовом масле)—32.8°, 48.4% (в первичной смоле)—42.2°, 60.5% (в первичной смоле)—96.5°. Концентрированные растворы хрупки, имеют блестящий излом.

Гидрогенизация угольных растворов

Гидрогенизации были подвергнуты два концентрированных раствора александрийского угля в дистиллате первичной смолы с содержанием органической массы угля 48.4 и 60.5% полученные путем отгонки растворителя (в вакууме 12—20 мм до 220—235°). Эти твердые растворы совершенно цекоподобные, плавятся при 42.2 и 96.5°.

Опыт № 1. В 0.5-литровый вращающийся автоклав вносилось 100 г 48.4% раствора угля и 10 г MoS_2 . Автоклав закрывался, и в него вводился водород до давления 100 атм. Нагревание при температуре 300—400° велось три часа с постепенным подъемом температуры. После остывания автоклава остаточный газ выпускался и вводился свежий водород до 100 атм., затем автоклав вновь нагревался 3 часа при 380—420°. После вторичной замены остаточного газа свежим водородом (100 атм.) автоклав вновь нагревался при температуре 400—430° в течение 3 час. После окончания гидрогенизации жидкий продукт выгружался и отфильтровывался от катализатора; автоклав тщательно промывался бензолом для возможно полного извлечения катализатора. Весь катализатор промывался на фильтре от гидрогенизата и после просушивания подвергался элементарному анализу для определения органического вещества, не растворимого в бензоле.

В результате гидрогенизации получено жидких продуктов — 88.7%, неочищенного угля, отложившегося на катализаторе, — 1.8%, воды — 2%, газа и потери 8% от загруженного продукта. Удельный вес гидрогенизата $d_4^{20} = 0.962$. Его разгонка: до 200° — 19.9%; до 250° — 29.8%; до 300° — 49.0%; до 350° — 72.8% по объему.

Опыт № 2. Гидрогенизация 60.5% раствора угля проведена в несколько измененных условиях. В тот же автоклав загружалось 140 г раствора и 5% катализатора MoS_2 . Нагревание автоклава при температурах 300—450° проводилось в течение 12 час. с постепенным подъемом температуры (300—400° — 3 часа; 400—420° — 2 часа; 420—450° — 2 часа; 420—450° — 2 часа), начальное давление водорода 100 атм.; после каждого такого нагревания остаточный газ выпускался и вновь накачивался водород до 100 атм.

В результате пятикратной гидрогенизации было поглощено 7.54 г водорода, а суммарный остаточный газ состоял из: CO_2 — 0.75%, CO — 1.8%; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ — 11.8%, H_2 — 85.7%. Жидких продуктов гидрогенизации, без воды, получено 121, 2 г или 86.6%, неочищенного угля — 70%, газообразование — 9%, расход водорода — 5.4%, потери и вода — 9.1% от загруженного продукта.

Жидкий гидрогенизат имеет $d_4^{20} = 0.9265$, до 200° отгоняется 33.2%, до 275° — 56.9%, до 350° — 74.6% по объему. Остаток, кипящий выше 350°, плавился при 22.5°.

Данные этих двух опытов гидрогенизации показывают, что при повышении температуры гидрогенизации до 450°, удлинении времени нагревания и увеличении парциального давления водорода удается увеличить выход легких фракций и свести до минимума процент нерастворимого в бензоле твердого остатка.

Таким образом гидрогенизация растворов украинского бурого угля приводит к таким же результатам, как гидрогенизация отбензиненных первичных смол. 65% растворение органической массы и 90% превращение ее путем гидрогенизации в жидкое горючее, вполне достижимые, как выше показано, соответствуют 58% превращению органического вещества александрийского бурого угля в жидкое топливо, что в 3.5 раза превышает процент использования, достигаемый в результате комбинирования процесса полукоксования угля и гидрогенизации первичной смолы.

Выводы

1. Описаны опыты растворения украинского бурого угля Александрийского района в антраценовом масле, дистиллате первичной смолы и тяжелом масле гидрогенизации угля.

2. Найдены условия, при которых в раствор может быть переведено 65% органического вещества угля, 10% разлагается в процессе растворения в воду и газообразные продукты, а 25% остается неочищенным.

3. Показано, что растворение идет довольно интенсивно уже при 300°, но оптимальной температурой является 360—380°. Предварительное нагревание до температур ниже 350° излишне, многократная обработка свежим растворителем не повышает существенно растворимость угля.

4. Растворимость александрийского угля в антраценовом масле и в первичной смоле практически одинакова, тогда как в тех же условиях гидрогенизатов украинского угля дает несколько худшие результаты.
5. Полученные растворы содержали 12—20% органического вещества угля. Отгонкой растворителя в вакууме концентрация повышалась до 42—60%.
6. Гидрогенизация концентрированных растворов угля в первичной смоле приводит к 85—90% (по весу) превращению растворов в жидкие масла, причем остается 0.7—1.3% нерастворимого в бензоле остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Э. Штрагер, Г. М. Мах и Ф. Г. Гахтель. Ж. Пр. Х., VIII, 1288 (1935). — 2. К. Б. Вайсельберг. Химия тв. топл., VIII вып. 3, 232 (1937). — 3. Самойлов и др. Химия тв. топл., № 9, 62 (1931). — 4. И. А. Трефилев, К. А. Бушман и Р. А. Петренко. Горный журн., № 8, 8—13 (1932). — 5. В. В. Тищенко, Н. Д. Дихачев. Ж. Пр. Х., 3, 699—719 (1930). — 6. М. И. Кузнецов и Л. Л. Нестеренко. Химия тв. топл., 8, 222 (1937). — 7. М. К. Дьякова, А. В. Лозовой и В. П. Кардасевич. Ж. Пр. Х., т. XII, вып. 4.

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939 г.

LA DISSOLUTION THERMIQUE DES CHARBONS ET L'HYDROGÉNATION DES SOLUTIONS DE CHARBON

II. LA LIGNITE UKRAÏNIENNE DE LA RÉGION D'ALEXANDRIE

M. K. Djakova et S. A. Senjavin

1. Les auteurs décrivent les expériences de la dissolution de la lignite ukrainienne de la région d'Alexandrie dans l'huile d'anthracène, l'huile primaire distillée et l'huile lourde de l'hydrogénation de la lignite.
2. On a trouvé des conditions qui permettent de faire passer dans la solution 65% de substance organique de la lignite; 10% sont décomposés dans le processus de la dissolution en eau et en substances gazeuses, et 25% restent non-liquéfiés.
3. On a démontré que la dissolution se produit d'une manière assez intense déjà à 300°, mais la température optimum est 360—380°. La chauffe préalable jusqu'à une température au-dessous de 350° est inutile; un traitement réitéré par un dissolvant frais ne rehausse pas considérablement la solubilité de la lignite. Une grande humidité baisse quelque peu sa solubilité.
4. La solubilité de la lignite d'Alexandrie dans l'huile d'anthracène et dans l'huile primaire est pratiquement la même, tandis que dans les mêmes conditions l'hydrogénate de la lignite ukrainienne donne des résultats un peu moins bons.
5. Les solutions obtenues contenaient de 12 à 20% de matière organique de la lignite. La distillation du dissolvant dans le vide rehausse la concentration jusqu'à 42—60%.
6. L'hydrogénation des solutions concentrées de la lignite dans l'huile primaire détermine une transformation des solutions de 35—90% (par poids) en huiles liquides, mais il reste un précipité de 0.7—1.3% insoluble dans le benzène.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НЕФТЕЙ СССР

Г. Д. Гальперн и И. А. Мусаев

I. НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СВЯЗИ МЕЖДУ СВОЙСТВАМИ БЕНЗИНОВ И СОДЕРЖАНИЕМ НЕУГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТ НЕФТЕЙ РАЗЛИЧНОГО ВОЗРАСТА

Лаборатория химии нефти Института горючих ископаемых Академии Наук СССР

Введение

Нефти представляют собой сложную систему, образуемую различными типами углеводородов и смол с более или менее значительной примесью органических оснований, фенолов, кислот, асфальтенов и карбенов.

Проведившиеся до сих пор и опубликованные в литературе химические исследования природы нефтей СССР в большинстве своем относятся к образцам без определенной геологической характеристики, представляющим, обычно, довольно сложные резервуарные смеси нефтей из различных пластов и скважин.

Господствующие у нас товарные и чисто-химические классификации либо чрезмерно сложны, как товарно-производственная классификация нефтей А. М. Плотко, либо излишне схематичны, как химическая классификация нефтей Грозненского нефтяного института.

Все предложенные классификации вовсе не увязываются с генезисом нефти, между тем содержание тех или иных товарных ценностей, тот или иной химический состав нефти являются следствием целого комплекса естественно-исторических условий образования этого интереснейшего каустобиолита.

По мере развития техники все более и более четко обозначается необходимость возможно дифференцированной переработки нефтей. Все более четко выявляется необходимость познания тех законов, согласно которым изменяется природа нефти в отдельных месторождениях, встает задача геолого-химического картирования нефтеносных площадей.

Таким образом сама жизнь диктует необходимость создания геолого-химической, генетической классификации нефтей. Если в этой связи обратиться к тому экспериментальному материалу, которым мы располагаем, то сразу выясняется полная невозможность построения подобной классификации без организации планомерных и широких комплексных работ химиков и геологов, с привлечением микробиологов, палеогеографов, палеонтологов и т. д.

Мы надеемся, что в комплексной работе Лаборатории генезиса нефти и нефтяных месторождений Института горючих ископаемых начинаемое нами систематическое исследование состава нефтей Советского Союза поможет подойти в будущем к решению поставленной проблемы.

Первый вопрос, встающий перед исследователем нефти, это — что такое нефть? Есть ли это определенная закономерно образовавшаяся система, где содержание отдельных компонент определяет содержание и природу всех или большинства остальных? Нет ли в этой системе отдельных, более или менее независимых друг от друга рядов?

В первоначальной практической классификации нефтей, долгие годы господствовавшей как у нас, так и в Америке, заложен положительный ответ на поставленные вопросы. Сводя все нефти на три типа: нефти с парафиновым основанием, нефти с асфальтовым основанием и нефти со смешанным основанием, молчаливо допускали, что содержание твер-

лого парафина и смол, взаимно-независимое, может характеризовать, по крайней мере, основные свойства всей нефти, ее бензиновой и масляной продукции.

По мере накопления знаний о природе нефтей, параллельно с количественным и качественным ростом нефтеперерабатывающей промышленности, выявилась недостаточность подобной классификации. В Америке класс асфальтовых нефтей заменяется классом нефтей с нефтяным основанием и вводятся промежуточные классы. При этом отдельно определяется природа легкой и отдельно тяжелой углеводородных частей всей нефти по свойствам двух, сравнительно узких, фракций (250—275°, отобранной при атмосферном давлении, и 275—300°, отобранной при 40 мм остаточного давления). Эта новая практическая классификация признает таким образом, что углеводороды, составляющие основу большинства нефтей и являющиеся основным целевым продуктом нефтепереработки, для каждой индивидуальной нефти представляют собою закономерную систему, в достаточной мере характеризующую двумя основными точками.

Предложенная Грозненским нефтяным институтом и широко известная химическая классификация нефтей, в своем первоначальном варианте, давала разделение нефтей по суммарному содержанию представителей различных углеводородных рядов во всей нефти. Это было несомненным шагом назад в сравнении с американской классификацией, тем более странным, что общий состав нефтей определялся нашими соотечественниками гораздо точнее и для большего количества фракций, чем американцами. Здесь с самого начала уже было видно, что химическая природа легких и тяжелых фракций различна так же, как различны переходы от первых к последним. Это учтено во втором издании „Химии нефти“ С. С. Наметкина, дающем новейшую химическую классификацию нефтей.

Общей отрицательной стороной новых классификаций является игнорирование углеводородных компонент; последние же являются весьма характерными спутниками всех нефтей, весьма важными с точки зрения их генезиса и в большой мере существенными при переработке и добыче. Естественно поэтому, что практики-переработчики и товароведы включают в число обязательных характеристик нефти как содержание смол, так и содержание твердых парафинов.

Мы своей работой надеемся вновь привлечь внимание химиков-нефтяников к вопросам связи между свойствами углеводородных компонент нефти и характеристикой углеводородной системы, лежащей в основе последней.

ТАБЛИЦА 1

Геологическая (возрастная) характеристика нефтей

Месторождение	№ скважины	Возраст нефтесодержащих свит
Пирсагат (Аляты)	27	Плиоцен, продуктивная толща, 2-я пирсагатская свита (пески)
Нефтедаг	—	Плиоцен, красноцвет (аналог продуктивной толщи) (пески)
Сураханы	—	Плиоцен, продуктивная толща (КС ?) (пески)
Лок-батаи	189	Плиоцен, продуктивная толща, нижний отдел. Пласт VIII (пески)
Новогрозненская площадь	—	Миоцен, чокракско-спирялисовый горизонт (пески)
Старогрозненская площадь	2/29	Миоцен, чокракско-спирялисовый горизонт, пласт XVI (пески)
Шор-су	1	Олигоцен, горизонт „п“ (известняки)
Майкоп	171	Олигоцен, майкопская свита (горизонт легкой нефти). Пласт С ₂ (пески со вскипающими глинами)
Краснокамск	7	Карбон, мартьяновский ярус (С ₂ ¹). Горизонт А (органогенно-обломочные известняки с тонкослоистыми черными глинами)
Сызрань	10 (?)	Карбон, турнейский ярус (С ₁ ¹). Горизонт В (черная глина с прослоями песков)

ТАБЛИЦА 2

Выходы пятиградусных фракций в объемных процентах (получены при разгонке 500 ма с сорокасантиметровой колонкой Видмер-Добранского)

№ отбора фракций	Н е ф т ь									
	Пирсагат (Алаты)	Нефтегаз	Суражани	Лок-Батан	Новогоро- пенская	Старогоро- пенская	Шор-ст	Майкоп	Красно- камск	Сызрань
До — 40°	—	—	—	—	0.72	1.16	—	1.72	—	—
40—45	—	—	—	—	0.12	0.12	—	0.40	0.22	—
45—50	—	До 60	—	—	0.12	0.24	—	0.80	0.20	—
50—55	—	—	—	До 60	0.16	0.24	До 60	0.56	0.20	До 60
55—60	До 60	1.16	—	0.1	0.44	0.38	0.06	0.66	0.40	0.20
60—65	0.48	—	—	0.16	0.60	0.48	0.04	0.84	1.02	0.38
65—70	0.24	—	—	—	0.32	0.56	0.06	0.72	0.24	0.12
70—75	0.18	—	—	65—80	0.40	0.60	0.06	0.48	0.22	0.04
75—80	0.20	60—85	До 85	0.16	0.48	1.08	0.12	1.12	0.26	0.14
80—85	0.26	1.48	0.12	0.08	0.60	1.08	0.10	1.06	0.44	0.40
85—90	0.34	0.76	0.20	0.10	0.64	0.90	0.48	1.30	0.84	0.14
90—95	0.96	0.84	0.76	0.24	0.80	1.14	0.30	1.48	1.42	0.22
95—100	0.32	1.12	0.28	0.36	1.16	1.48	0.28	1.22	1.16	0.22
100—105	0.56	0.60	0.30	0.28	0.82	1.08	0.06	1.48	0.22	0.22
105—110	0.56	0.80	0.34	0.36	0.88	0.90	0.34	1.40	0.72	0.20
110—115	0.28	0.92	0.48	0.56	0.72	0.94	0.08	1.20	1.12	0.18
115—120	1.04	0.56	0.60	0.48	0.84	0.40	0.12	1.20	0.68	0.26
120—125	0.48	0.54	0.68	0.52	0.84	0.76	0.24	1.50	0.76	0.22
125—130	0.68	1.00	0.56	0.38	0.90	1.40	0.30	1.30	1.40	0.76
130—135	0.54	0.54	0.64	0.48	1.08	1.52	0.56	1.26	1.14	0.18
135—140	0.62	0.52	0.60	0.50	1.08	1.32	0.92	1.48	1.28	0.26
140—145	1.22	0.92	0.98	0.32	0.70	1.38	0.54	1.20	1.20	0.54
145—150	0.70	0.52	0.82	0.40	0.96	1.42	0.72	1.38	1.18	0.26
150—155	0.46	0.68	0.88	0.56	0.96	1.02	0.76	1.00	1.30	1.06
155—160	0.86	1.04	0.98	1.08	0.76	0.98	0.62	1.20	1.64	0.28
160—165	1.16	0.66	0.84	1.08	0.76	0.96	0.74	1.28	0.22	0.28
165—170	0.28	1.62	1.00	0.72	0.76	0.86	0.70	0.96	0.46	0.22
170—175	0.48	0.34	1.48	0.76	1.16	0.66	1.06	1.26	0.80	0.28
175—180	1.40	0.48	0.36	0.52	0.92	1.20	0.84	0.74	1.64	0.28
180—185	0.52	0.66	0.56	1.14	0.96	1.48	0.54	1.58	2.38	0.34
185—190	0.96	0.72	0.84	0.82	0.76	1.24	0.40	1.56	0.22	0.44
190—195	0.70	0.94	0.50	0.58	0.72	0.66	0.58	1.26	0.36	0.20
195—200	0.90	0.40	0.48	0.60	0.78	0.82	0.20	0.20	0.21	1.20
200—205	1.08	0.72	0.72	0.58	1.08	0.96	0.20	1.20	0.20	0.26
205—210	1.20	0.90	1.04	1.00	1.22	0.84	1.06	1.30	1.16	0.48
210—215	0.88	0.76	0.78	0.66	0.50	0.76	1.12	0.28	0.68	0.22
215—220	1.04	1.22	1.88	0.96	0.60	0.80	1.18	0.28	1.44	0.84
220—225	1.44	1.30	0.60	1.40	1.24	1.18	0.28	1.20	1.36	2.26
225—230	1.36	1.00	1.32	1.60	0.96	1.12	0.82	1.04	1.04	0.46
230—235	1.36	0.78	0.60	1.68	1.04	0.12	0.44	0.78	0.96	0.28
235—240	1.20	1.04	1.36	1.20	1.16	0.84	0.66	1.46	1.76	0.56
240—245	1.28	1.12	0.94	0.92	1.56	0.78	1.42	0.88	0.60	0.20
245—250	2.04	1.42	1.14	1.80	1.20	1.66	2.00	1.48	1.16	1.32
Остаток	71.9	68.4	70.0	73.0	63.6	58.1	76.0	48.0	61.0	76.8
Потери	1.5	2.0	1.1	1.9	2.0	1.6	1.8	2.0	0.3	1.8

ТАБЛИЦА 3

Объемные проценты отгона легких фракций от сырой нефти, через 5°

% отгона до температуры	Н е ф т ь									
	Пирсагат (Аляты)	Нефтедаг	Сураханы	Лок-Батан	Новогроз- ненская	Старогроз- ненская	Шор-су	Майкоп	Красно- камск	Сызрань
40°	—	—	—	—	0.72	1.16	—	1.72	—	—
45	—	—	—	—	0.84	1.28	—	2.12	—	—
50	—	—	—	—	0.96	1.52	—	2.42	0.92	—
55	—	—	—	—	1.12	1.76	—	2.98	1.12	—
60	0.2	1.16	—	—	1.56	2.14	—	2.98	1.32	—
65	0.48	—	—	0.1	2.16	2.62	0.06	3.64	1.72	0.20
70	0.72	—	—	0.16	2.48	3.18	0.10	4.48	2.74	0.28
75	0.90	—	—	—	2.88	3.78	0.16	5.20	2.98	0.40
80	1.10	—	—	—	3.36	4.86	0.22	5.68	3.20	0.44
85	1.36	2.64	0.12	0.32	3.96	5.94	0.34	6.80	3.46	0.58
90	1.70	3.40	0.32	0.40	4.60	6.84	0.44	7.86	3.90	0.98
95	2.66	4.24	1.08	0.60	5.40	7.98	0.92	9.16	4.74	1.12
100	2.98	5.36	1.36	0.84	6.56	9.46	1.22	10.64	6.16	1.40
105	3.54	5.96	1.66	1.20	7.38	10.54	1.50	12.56	7.32	1.62
110	4.10	6.26	2.00	1.48	8.26	11.44	1.56	14.04	8.24	1.94
115	4.38	7.18	2.48	1.84	8.98	12.38	1.90	15.44	8.96	2.44
120	5.42	7.74	3.08	2.40	9.82	12.78	1.98	17.24	10.08	2.62
125	6.00	8.28	3.76	3.40	10.66	13.54	2.10	18.44	10.74	2.88
130	6.68	9.28	4.32	3.78	11.56	14.94	2.34	19.94	11.50	3.50
135	7.22	9.82	4.96	4.26	12.64	16.46	2.64	21.24	12.90	4.26
140	7.84	10.34	5.56	4.75	13.72	17.78	3.20	22.50	14.04	4.44
145	9.06	11.26	6.54	5.06	14.42	19.16	4.12	23.98	15.32	4.70
150	9.76	11.78	7.36	5.48	15.38	20.58	4.66	25.58	16.52	5.24
155	10.22	12.46	8.24	6.04	16.24	21.60	5.38	27.46	17.70	5.62
160	11.08	13.50	9.20	7.12	17.00	22.58	6.14	28.46	19.00	6.68
165	12.24	14.16	10.04	8.20	17.76	23.54	6.76	29.66	20.64	6.96
170	12.52	15.78	11.04	8.92	18.52	24.40	7.50	31.44	20.96	7.22
175	13.00	16.12	12.52	9.68	19.68	25.06	8.20	32.40	21.42	7.84
180	14.40	16.60	12.88	10.20	20.60	26.26	9.26	33.86	22.22	8.70
185	14.92	17.26	13.44	11.34	21.56	27.74	10.10	34.60	23.86	9.08
190	15.76	17.98	14.40	12.16	22.32	28.98	10.64	35.18	26.24	9.42
195	16.26	18.92	15.10	12.74	23.04	29.64	11.04	36.74	26.56	9.86
200	16.74	19.32	16.00	13.34	23.82	30.46	11.62	38.00	26.92	10.66
205	17.46	20.04	17.08	13.92	24.90	31.42	12.42	38.80	27.73	12.26
210	18.50	20.94	18.28	14.92	26.12	32.26	13.22	40.00	28.53	12.84
215	19.28	21.70	19.16	15.58	26.62	33.02	14.28	41.30	29.69	13.52
220	20.66	22.92	20.20	16.54	27.22	33.82	15.40	42.18	30.37	14.04
225	21.26	24.22	21.64	17.94	28.44	35.00	16.58	43.06	31.81	14.88
230	22.58	25.22	23.00	19.54	29.40	36.12	16.86	44.36	33.17	17.44
235	23.18	26.00	24.36	21.22	30.44	37.04	17.68	45.40	34.21	17.90
240	24.54	27.04	25.56	22.42	31.60	37.88	18.12	46.18	35.17	18.48
245	25.48	28.16	26.84	23.34	33.16	38.66	18.78	47.64	36.93	19.04
250	26.62	29.58	28.88	25.14	34.36	40.32	20.20	48.52	37.53	19.84
							22.20	50.00	38.69	21.36
Отгон + остаток	98.52	97.98	98.88	98.14	97.96	98.42	98.20	98.00	99.69	98.16
Потери	1.48	2.02	1.12	1.86	2.04	1.58	1.80	2.00	0.31	1.84

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованию были подвергнуты десять образцов индивидуальных нефтей, изучаемых научным сотрудником К. Е. Зинченко (в лаборатории нефтяного пласта нашего института) с точки зрения их полярных свойств. Полученные нами данные частично использованы как материал к его диссертационной работе.

Общая геологическая характеристика взятых нефтей дана в табл. 1. Нефти из мела, юры и пермотриаса будут исследоваться в 1939 г., в связи с солянокупольными структурами Эмбы.

Для общей характеристики легкой углеводородной части по 500 мл нефти разгонялось с сорокасантиметровой колонкой Видмер-Добрянского¹, с отметкой объемных выходов через каждые 5° и с учетом весовых выходов фракций до 60°, 60—95°, 95—120°, 120—150°, 150—175°, 175—200°, 200—225° и 225—250°. Исследование химической природы последней нами продолжается.

ТАБЛИЦА 4

Выходы фракций (весовые %), при разгонке 500 мл нефти с колонкой Видмер-Добрянского

Нефть	Начало кипения (в °С)	t° отбора фракций								Остаток	Потери
		до 60°	60—95°	95—120°	120—150°	150—175°	175—200°	200—225°	225—250°		
Пирсагат (Аляты)	16	—	2.05	2.16	3.69	2.86	3.38	4.16	5.47	76.02	0.21
Нефтедаг	25	0.74	2.41	2.98	3.45	3.89	2.92	4.53	5.10	72.07	1.91
Сураханы	80	—	0.89	1.72	4.02	4.72	3.28	5.37	6.95	71.74	1.31
Лок-Батан	55	—	0.60	1.72	2.25	3.71	3.32	4.26	6.78	79.90	1.46
Новогрозненская площадь	16	1.10	3.15	3.77	5.09	3.99	3.82	4.32	5.62	67.69	1.45
Старогрозненская площадь	15	1.54	4.88	4.37	6.95	4.12	5.07	4.35	3.11	64.68	0.93
Шор-су*	55	0.03	0.89	0.69	2.74	3.37	2.81	3.99	3.99	79.89	1.70
Майкоп	15	2.71	6.03	7.03	8.41	6.09	4.75	5.46	5.78	51.75	1.99
Краснокамск	25	1.18	3.57	3.85	6.05	4.03	5.02	5.04	5.01	65.19	1.06
Сызрань*	42	0.08	0.09	0.12	2.44	2.63	3.13	4.28	3.54	82.19	1.50

Полученные данные сведены в табл. 2, 3, и 4. Для общей характеристики химической природы легких фракций мы приводим в табл. 5 их показатели преломления. В этой же таблице указаны удельные веса сырых нефтей, определенные в стокубиковых пикнометрах.

Нефти сызранская и шорсинская, сильно эмульсионные, перед перегонкой подвергались двухнедельному прогреву с твердым хлористым кальцием, с обратным холодильником на кипящей водяной бане, а затем отстаивались и брались на разгонку.

Эти же образцы содержали заметное количество сероводорода и других сернистых соединений, дающих при перегонке некоторое количество элементарной серы. Количество сернистых соединений пока ближе не определялось.

В табл. 6 приведены данные по процентному содержанию в исследованных нефтях твердых парафинов и ряда неуглеводородных компонент.

Свободные основания извлекались из 100 г сырой нефти двукратной промывкой 20 мл 10% раствора серной кислоты. Кислотная вытяжка нейтрализовалась 10% раствором едкого натра, и выделившиеся основания экстрагировались

* Легкие фракции частично утеряны при обезвоживании (эмульсионные нефти).

ТАБЛИЦА 5

Показатели преломления нефтяных фракций (n_D^{20}) и удельные веса сырых нефтей (d_4^{20})

Нефть	1 ^o отбора фракций								d_4^{20} сырой нефти
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Пирсагат (Аляты) . . .	—	1.3938	1.4139	1.4250	1.4354	1.4429	1.4500	1.4554	0.8678
Нефтедаг	1.3774	1.3990	1.4157	1.4285	1.4394	1.4477	1.4550	1.4623	0.8732
Сураханы	—	1.4118	1.4178	1.4276	1.4411	1.4505	1.4560	1.4611	0.8743
Лок-Батаи	—	1.4081	1.4228	1.4320	1.4402	1.4484	1.4573	1.4633	0.8813
Новогрозненская площадь	1.3637	1.3937	1.4091	1.4203	1.4310	1.4382	1.4452	1.4534	0.8470
Старогрозненская площадь	1.3620	1.3941	1.4091	1.4209	1.4310	1.4388	1.4484	1.4600	0.8360
Шор-су	1.3880	1.4001	1.4098	1.4272	1.4396	1.4486	1.4576	1.4674	0.8933
Майкоп	1.3732	1.4010	1.4116	1.4296	1.4402	1.4485	1.4577	1.4705	0.8253
Краснокамск	1.3644	1.3922	1.4070	1.4189	1.4296	1.4380	1.4470	1.4556	0.8572
Сызрань	1.3765	1.3956	1.4083	1.4023	1.4324	1.4452	1.4542	1.4602	0.8973

ТАБЛИЦА 6

Содержание неуглеводородных компонент и твердого парафина в индивидуальных нефтях

Нефть	В е с о в ы е %							Твердый парафин
	Основания		Сильные кислоты	Фенолы и слабые кислоты	Карбены	Асфальтены	Смоли силикагелевые	
	свободные	связанные						
Пирсагат (Аляты)	0.005	0.002	0.001	0.006	0.018	1.296	15.41	12.30
Нефтедаг	0.015	0.008	0.008	0.539	0.071	1.340	10.90	1.94
Сураханы	0.020	0.007	0.019	0.011	0.000	0.000	2.14	6.35
Лок-Батаи	0.033	0.009	0.017	0.022	0.029	0.036	4.86	10.35
Новогрозненская площадь	0.015	0.003	0.005	0.009	0.035	0.434	3.10	12.15
Старогрозненская площадь	0.022	0.004	0.021	0.615	0.043	1.129	3.18	4.85
Шор-су	0.002	0.002	0.008	0.001	0.102	2.312	9.42	6.75
Майкоп	0.053	0.010	0.043	0.062	0.024	0.154	3.51	1.95
Краснокамск	0.008	0.006	0.004	0.005	0.025	2.098	15.02	4.96
Сызрань	0.005	0.008	0.001	0.011	0.026	3.079	16.08	4.36

диэтиловым эфиром. После подсушки вытяжки эфир отгонялся из тарированной колбы, второе взвешивание которой сразу давало содержание оснований в процентах на нефть. После выделения кислот и фенолов освобождается еще некоторое количество оснований, в сырой нефти солеобразно связанных с нефтяными кислотами. Эти „связанные основания“ извлекались таким же образом, как и свободные. Очевидно, при этом извлекаются только те из оснований, которые образуют воднорастворимые сульфаты.

Сильные кислоты (карбоновые кислоты) извлекались двукратной обработкой 20 мл 3% раствора двууглекислого натрия. После извлечения бикарбонных растворов нейтрализовались (по конго) 10% серной кислотой, и выделившиеся кислоты экстрагировались и определялись так же, как это описано для оснований. Аналогично обработкой 5% раствором едкого натра выделялись фенолы и слабые кислоты, за исключением старогрозненской и нефтедагской нефтей. Эти нефти дали столь интенсивно окрашенные щелочные вытяжки, что для полноты извлечения мы во второй экстракции взяли 10% раствор щелочи и провели третье извлечение, вновь 5% раствором. Последняя вытяжка была почти бесцветной. Аналогично вышеописанному об основаниях нужно указать, что извлекались только те фенолы и кислоты, которые образуют воднорастворимые натриевые соли и феноляты.

Содержание смол, асфальтенов, карбенов и твердого парафина определялось в нефтях, лишенных кислот, фенолов и оснований (после промывки до нейтральной реакции). Так как в ряде случаев водные растворы давали стойкие эмульсии с нефтью, приходилось для их разложения добавлять несколько мл диэтилового эфира, а в некоторых случаях и сульфата натрия. Перед дальнейшими определениями эфир и легкие бензиновые фракции отгонялись на водяной бане. От остатков бралась по объему одна пятая, что отвечало 20 г исходной нефти, и разбавлялась 400 мл легкого петролейного эфира. В оставшихся через ночь образцах выделялись асфальтены и карбены (за исключением сураханской нефти, не давшей никакого осадка). После фильтрования, асфальтены и карбены вместе с фильтром были помещены в гильзу малого экстрактора Цунц („горячий соклет“), где от них петролейным эфиром отмылись масла и твердый парафин, бензолом извлекались асфальтены и, наконец, хлороформом экстрагировались карбены. В результате последней операции гильза оставалась совершенно чистой.

После отгонки бензола и хлороформа из тарированных колбочек, вторичного взвешивания и умножения результата на 5 получаем процентное содержание асфальтенов и карбенов в сырой нефти. Параллельно с определением асфальтенов и карбенов проводилось определение силикагелевых смол. Для этого по одной десятой „обесфеноленных“ и отбензиненных остатков смешивалось с силикагелем до образования буроватой и совершенно рассыпчатой массы, которая вносилась в гильзу экстрактора Цунц. В экстракторе масла и парафин извлекались петролейным эфиром, а сумма асфальтенов, карбенов и силикагелевых смол вытягивалась хлороформом. После отгонки хлороформа, взвешивания и умножения результата на 10 получаем процентное содержание суммы асфальтенов, карбенов и смол в исходной нефти. Вычитая из этой суммы ранее найденные проценты асфальтенов и карбенов, мы находим содержание силикагелевых смол в сырой нефти.

Петролейно-эфирный фильтрат от осажденных асфальтенов и карбенов, вместе с соответствующим экстрактом, выпаривался на водяной бане, после чего в вакууме (10 мм остаточного давления) отгонялись легкие фракции, и затем осторожным, но быстрым нагревом на голем огне температура доводилась до 110° в отходящих парах. Остатки от вакуумной разгонки разбавлялись 75 мл смеси бензола с ацетоном (в смеси на 3 части бензола взято 2 части ацетона). Полученные растворы выдерживались около часа при температуре —28—30° (денатурированный спирт с твердой углекислотой), после чего отфильтровывались при этой же температуре от выпавших парафинов. Промытые чистым (охлажденным!) бензол-ацетоном парафины вместе с фильтрами переносились в весовые стаканчики. Остатки растворителей отгонялись нагревом в сушильном шкафу до 110°. Разность веса стаканчика с фильтром и парафином относительно первоначальных весов давала по умножению на 5 процентное содержание твердых парафинов в сырых нефтях.

Как видно из всего вышеизложенного, мы несколько видоизменили общепринятый ход анализа. Сущность внесенного нами изменения заключается в замене последовательного анализа асфальтенов и карбенов, смол и парафи-

нов их параллельным определением. Этим достигается значительное ускорение анализа без заметного изменения его точности. Так как мы парафин определяли без предварительного удаления смол, то в качестве растворителя, вместо спирта-эфирной смеси Гольде, была взята смесь бензола с ацетоном, находящая последнее время применение в промышленной депарафинизации масел и гораздо лучше растворяющая смолы и возможные полициклические углеводороды. В смеси, применявшейся нами, взято на 3 части бензола 2 части ацетона (по объему). Оба растворителя (чистые для анализа реагенты „Лабор-реактивсбыта“) перед употреблением не подвергались никакой дополнительной обработке. Предложенное соотношение компонент (3:2) и навеска нефти в 20 г на 75 мл растворителя оказываются оптимальными: повышение содержания ацетона резко снижает растворимость большинства нефтей; повышение содержания бензола требует снижения температуры разделения. Последнее, конечно, легко достижимо, однако при этом начинает выкристаллизовываться бензол, чем автоматически снижается его концентрация в растворе.

Все навески брались нами с таким расчетом, чтоб свести до минимума вычислительную работу.

Обсуждение результатов

Количество исследованных образцов не позволяет нам делать окончательных заключений, общих для всех нефтей. Можно указать, что для исследованных нами образцов имеется соответствие между содержанием оснований, сильных кислот и свойствами легких фракций нефти. Именно, для нефтей близкого геологического возраста, повышение содержания оснований сопряжено с увеличением содержания карбоновых кислот и возрастанием показателей преломления почти всех фракций, выкипающих до 250° . Так как имеющиеся в исследованных образцах количества оснований и кислот ничтожно малы, содержание же их во фракциях бензина, очевидно, еще меньше, то повышение показателей преломления последних безусловно является следствием обогащения фракций углеродом. Иначе говоря, во фракциях возрастает либо содержание ароматических, либо нафтеновых углеводородов. Дальнейшие исследования покажут, какая из двух возможностей имеет место в действительности.

В общем в том же направлении изменяется и содержание фенолов. Совершенно выделяются здесь из ряда старогрозненская и нефтедагская нефти, где содержание „фенолов“, примерно в сорок раз выше среднего для всех остальных образцов. Природа этих „фенолов“ и причины особого их скопления в данных нефтях должны послужить предметом дальнейшего изучения.

Содержание твердых парафинов, силикагелевых смол, асфальтенов и карбенов не находится в такой явной связи со свойствами бензиново-лигроиновых фракций и с содержанием оснований, кислот и фенолов в нефтях.

Если в составе нефтей одинакового возраста удастся подметить некоторые закономерности, то сравнение между собой нефтей разного возраста пока не дает никаких данных для обобщения.

Резюмируя все вышеизложенное, мы приходим к предположению, что (вероятно), по крайней мере, три основные группы веществ, независимые друг от друга, были материнским веществом нефти, причем только одна из них связана с бензинами.

Первая группа дает в результате геохимических превращений легкие, а возможно — и тяжелые, углеводороды, основания, кислоты и, частично, фенолы. Вторая группа дает нефтяные смолы и, возможно, находится в связи с тяжелыми, полициклическими углеводородами. Третья группа дает твердые парафины, высшие парафиновые углеводороды.

В последующих работах нам придется еще неоднократно возвращаться к этим вопросам, вовлекая в круг их обсуждения новый экспериментальный материал, в частности материал, освещающий возможные изменения нефти при миграции и фильтрации ее через горные породы.

Выводы

Генетическая классификация нефтей, это — классификация будущего. Она должна осветить взаимную связь компонент нефти, их историю, источники и превращения на протяжении геологических периодов.

На основе экспериментальных данных, продвигающих нас на пути к созданию подобной классификации, является ближайшей задачей публикуемого исследования четырех плиоценовых нефтей (пирсагатской, нефтедагской, сураханской и локбатанской), двух миоценовых (старо- и новогрозненских), двух олигоценовых (шорсинской и майкопской) и двух карбоновых нефтей (краснокамской и сызранской). Здесь указывается на связь, существующую между свойствами бензиново-лигроиновых фракций и содержанием в сырых нефтях основных и кислых компонент. Подобной связи не отмечается для содержания твердых парафинов и асфальто-смолистых веществ. Не обнаруживается закономерных отношений их ни друг с другом, ни со свойствами бензиново-лигроиновых фракций.

В заключение считаем приятным долгом выразить признательность акад. Н. Д. Зелинскому за внимательное отношение к нашей работе.

Поступило в Редакцию
1-го февраля 1939 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Гальперн. Известия АН, серия хим. (1937), 959.

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939 г.

ÉTUDE COMPARATIVE DES HUILES DE NAPhte
INDIVIDUELLES DE L'URSS. I

G. D. Halpern et I. A. Musajev

La classification génétique des huiles de naphte est une classification de l'avenir. Elle devra éclairer le rapport réciproque des constituants de l'huile de naphte, leur histoire, les sources et les transformations au cours des périodes géologiques.

L'accumulation des données expérimentales qui nous poussent plus avant sur la voie de la création d'une pareille classification est la tâche principale de l'expérimentation publiée de quatre huiles de naphte pliocènes (celles de Pirsagat, de Néphtédag, de Surakhany et de Lokbatany), de deux huiles de naphte miocènes (de Stary-Grozny et de Novy-Grozny), deux huiles de naphte oligocènes (de Shor-sinsk et de Maïkop) et deux huiles phényliques (de Krasnokamsk et de Syzran). On signale ici le rapport qui existe entre les propriétés des fractions de benzines et de ligroïnes et la teneur des huiles de naphte brutes en constituants basiques et acides. Un pareil rapport n'est pas noté pour la teneur en paraffines solides et en substances bitumeuses et résineuses.

On ne découvre aucun rapport régulier ni entre ces substances ni avec les propriétés des fractions de benzines et de ligroïnes.

ГИДРИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперн

Лаборатория химии нефти Института горючих ископаемых Академии Наук СССР

Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов нашло чрезвычайно широкое применение в органическом синтезе. Применение его в аналитической практике значительно уже, так как обычно встречающиеся здесь смеси в большинстве случаев, помимо непредельных углеводородов, содержат заметные количества ароматических.

Раздельное определение непредельных и ароматических углеводородов путем селективного каталитического гидрирования осуществлено в коллоидальных растворах палладия и платины с различными защитными коллоидами и рядом химиков достаточно подробно разработано. Однако применение этого способа для исследования нефтяных потоков дорого, в большой степени затруднительно, а в ряде случаев просто невозможно.

За последние годы все более широкое признание в практике химического анализа нефтепродуктов получает изящный гидрогенизационный метод Влюгтера-Уотермана.¹ Гидрирование непредельных углеводородов названными авторами в должной мере не разработано.

Продолжая исследование химической природы узких фракций нефти Кос-Чагыл,² мы остановились на методе „кольцевого анализа“ Влюгтера-Уотермана, как на одном из подлежащих экспериментальному опробованию и дальнейшему усовершенствованию в наших целях.

Предметом настоящего сообщения являются некоторые данные, полученные на отдельных индивидуальных непредельных и ароматических углеводородах, позволяющие вести селективное гидрирование двойных связей алифатических и алициклических соединений в присутствии ароматических.

Гидрирование нами производилось при 100—120 атм. начального давления водорода и при температуре около 300°, в специально сконструированной аппаратуре, подробно описываемой ниже в экспериментальной части.

В литературе имеется весьма большое количество предложений относительно контактных веществ для каталитического гидрирования непредельных углеводородов и их производных. Все эти вещества можно разделить, в первую очередь, на катализаторы металлические и катализаторы окисные. Первая группа включает в себя большинство катализаторов, гидрирующих одновременно как непредельные, так и ароматические углеводороды. Лишь относительно металлической меди, в ее красной молификации, имеются указания на селективное действие: по ряду данных гидрирование ароматических углеводородов над металлической медью не имеет места. Среди окисных катализаторов большинство при температурах до 400° почти не влияет на скорость гидрирования ароматических углеводородов. Однако как окись меди, так и окись никеля, особо подходящие для гидрирования непредельных углеводородов, оказывают сильно полимеризующее влияние на отдельные группы ненасыщенных соединений. Так, напр., оба эти катализатора при гидрировании индена ведут к более или менее обильному смолообразованию.

Критический обзор ряда литературных данных привел нас к необходимости экспериментальной проверки различных типов медных катализаторов. Последние, помимо своего селективного гидрирующего действия на непредельные углеводороды, представляют еще тот интерес, что одновременно с гидрированием ненасыщенных они связывают серу большинства тех сернистых соединений, которые являются почти постоянными спутниками многих

сырых нефтяных погонов. Удаление сернистых соединений в первой фазе гидрирования катализатора является одним из существенных условий успешности дальнейшего гидрирования ароматических компонент анализируемых смесей. В противном случае, содержание ароматических колец, даваемое при анализе по Влюгтеру-Уотерману, будет повышенным, так как разность констант, на основе которой производится вычисление, будет определяться не только переводом ароматических углеводородов в гексаметиленовые, но и удельным содержанием сернистых соединений.

Убедившись в сильном полимеризующем и слабом гидрирующем эффекте обычной продажной окиси меди, мы перешли к работам с металлической красной медью, получаемой восстановлением продажной окиси. Металлическая медь оказалась гораздо активнее окиси, однако, благодаря своему большому удельному весу, она весьма плохо перемещивалась с гидрируемыми продуктами, что лишило ее применение практической ценности.

В конце концов мы остановились на особом образом приготовленном купрированном асбесте. Полученный катализатор обладал большой удельной поверхностью, малым удельным весом и каталитической активностью, вполне удовлетворявшей нашим требованиям. На этом катализаторе нами были совершенно гладко осуществлены следующие превращения: 1) инден → гидринден; 2) стильбен → 1,2-дифенилэтан; 3) н.-додецилен → н.-додекан; 4) смесь: октен-1 → н.-октан и 2-метилгептен-2 → 2-метилгептан; 5) лимонен → ментаи. Гидрирования ароматических колец ни в случае стильбена, ни в случае индена не обнаружено. Специально поставленная проверка пассивности нашего катализатора в случае чистых ароматических соединений, проведенная на тетралине, нафталине и изооктилбензоле,* подтвердила предыдущие результаты: ни в одном из названных углеводородов не обнаружено никаких изменений при длительном нагреве под высоким давлением водорода в контакте с купрированным асбестом. Найденный таким образом способ вполне может быть рекомендован для селективного гидрирования непредельных углеводородов в присутствии ароматических. В отдельных случаях он явится отличным препаративным методом, как, напр., при гидрировании индена до дигидро-индена, протекающим здесь совершенно гладко, без каких-либо следов осмоления, столь неприятного спутника большинства других методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для гидрирования малых количеств вещества под высокими давлениями Влюгтер и Уотерман применяли вращающийся автоклав, представляющий собою уменьшенную модификацию автоклава Бергюса. Эта аппаратура нас не удовлетворяла как вследствие своей громоздкости, так и в виду неудобств, связанных при данной конструкции с отбором проб и добавлением газа в процессе гидрирования. Немаловажным ее недостатком является затрудненность серийных анализов, столь обычных в практике химика-нефтяника.

Совместно с конструктором Л. Р. Зомбе нами была разработана конструкция аппаратуры, изображенная на схеме (рис. 1). Основу ее составляют "пробирочные автоклавы" емкостью в 50 мл, весьма простой конструкции. Четыре автоклава одновременно помещаются в двоякую трубчатую печь, помещенную на каретке качалки, и гибкими переводными спиралями (из красной меди) соединяются с неподвижно закрепленными крестовинами, снабженными двумя игольчатыми вентилями и небольшими манометрами на 250 атм.

Для гидрирования в каждый из четырех автоклавов помещалось по 10—20 мл исследуемого продукта и 2—3 г купрированного асбеста (или 5 г красной меди или ее окиси).

* Препарат любезно предоставлен в наше распоряжение Е. А. Робинзон.

Закрытые конусом автоклавы помещаются с открытыми игольчатыми вентилями в электропечь и через переводные спирали соединяются с манометрами. Перед началом опыта автоклавы 2—3 раза промываются водородом, подающимся в систему из баллона через открытый игольчатый вентиль *2a*, при закрытом вентиле *2б*. Смесь водорода с воздухом выпускают через открытый вентиль *2б*, при закрытом вентиле *2a*.

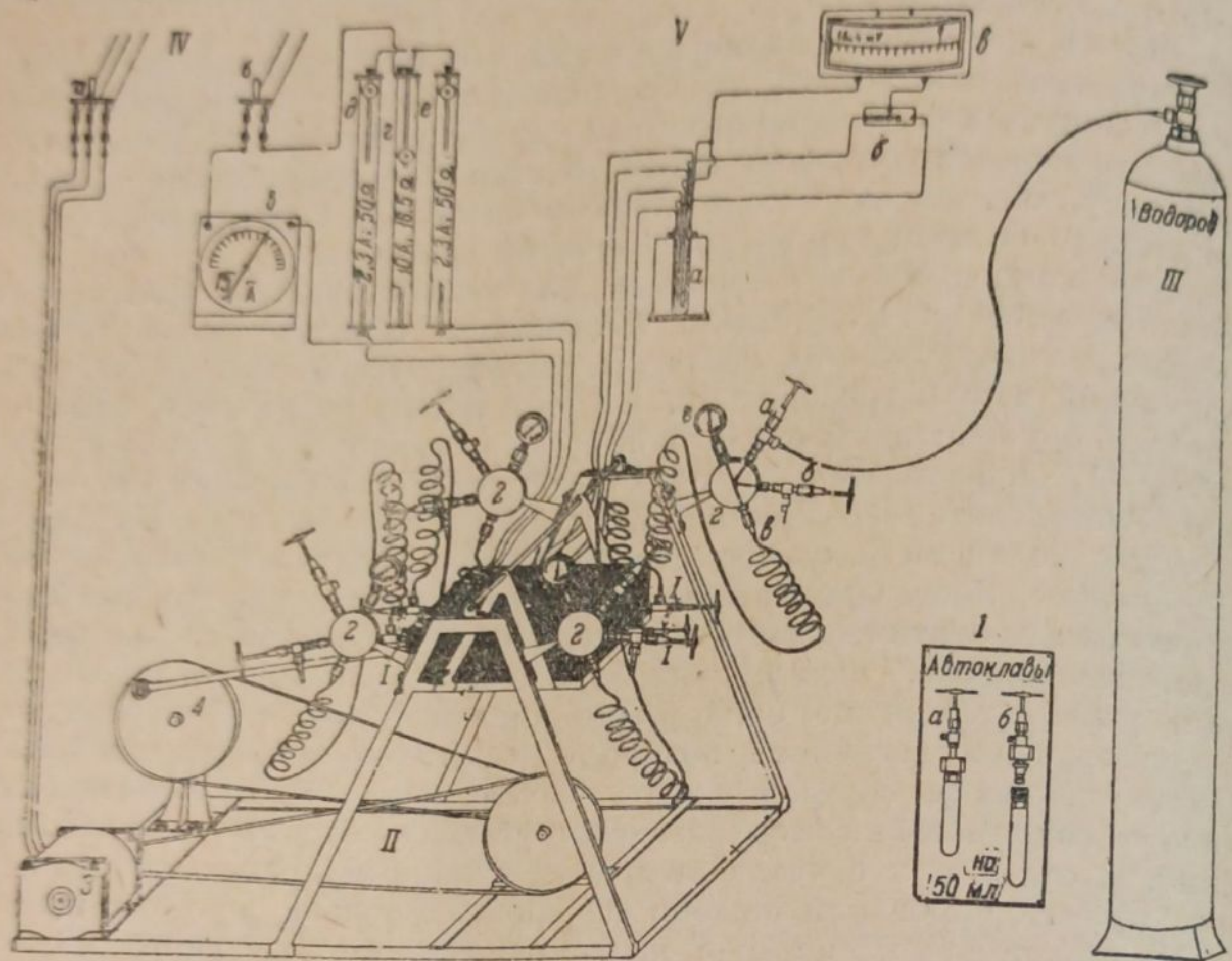


Рис. 1. Схема лабораторной установки для автоклавного гидрирования.

I — Пробирочные автоклавы емкостью в 50 мл. на 200 атм. давления (*Ia* — собранный, *Iб* — разобранный), изготовленные механическим заводом ИГи Академии Наук СССР; *II* — Качалка, изготовленная механическим заводом ИГи Академии Наук СССР; *1* — электропечь, двухтрубчатая, подвешенная на каретке к оси качалки; *2* — крестовина с игольчатым вентилем (*a*) в водородном баллоне, с игольчатым вентилем (*б*) для спуска азотного давления, с ниппелем для переводной спирали (*в*) и с малым манометром на 250 атм. (*г*); *3* — электромотор, мощностью в 0,25 кВт; *4* — кривошипный механизм с трансмиссией, дающий 100—150 качаний в минуту; *III* — водородный баллон, с медным шлангом и крестовине; *IV* — электрооборудование: *a* — включение мотора (трехполюсный рубильник); *б* — включение электропечи (двухполюсный рубильник); *в* — амперметр на 15—20 А; *г* — движковый реостат (на 10 А, 16,5 ом), одновременно регулирующий температуру обеих секций электропечи; *д* — движковый реостат (на 2,3 А, 50 ом), регулирующий нагрев задней трубы электропечи; *е* — такой же реостат, регулирующий нагрев передней трубы электропечи; *V* — термоизмерительные приборы. *a* — холодные спай двух термопар (горячие спай помещены в карманах труб электропечи, каждый между днищами двух автоклавов), из нихромкобальтанина. *б* — двухточечный переключатель для термопар. *в* — гальванометр П. Г. У., на 16,4 мВ ленинградского завода «Термоэлектронприбор» (с нашими термопарами вся шкала перебивается при 340°).

После промывки давление в автоклавах доводится до 100 атм., оба вентиля на крестовине перекрываются, и включается электропечь, а по достижении 200° — качалка. Температура доводится до 300°, причем давление в системе может подняться до 150 атм. В случае сильного гидрирования давление вскоре падает до 80—100 атм. Добавлением водорода мы в таких случаях вновь довели давление до 120—150 атм. Гидрирование нами прекращалось через 1½—2 часа по достижении постоянного давления — в случае гидрирующихся продуктов, через 3—4 часа от начала опыта (достижение 300°) — в случае негидрирующихся.

По окончании опыта выключалась печь, после охлаждения до 100—150° выключалась качалка, и автоклавы (без разъединения спиралей) вынимались из печи и подвешивались вентилем вверх до окончательного охлаждения.

Продукт частично сливался из автоклава, в большей же своей части задерживался на купрированном асбесте, из которого извлекался экстракцией серным эфиром в маленьких аппаратах Сокслета или Цунца (емкостью около 30—50 мл). После тщательной отгонки эфира (под конец — в вакууме) экстракт соединялся со свободно слитым гидрогенизатом и подвергался дальнейшему исследованию.

Испытанная в качестве катализатора окись меди нами получена от «Лаборреактивсбыта»; металлическая медь получена из окиси меди восстановлением в токе электролитического водорода в трубчатой электропечи, под атмосферным давлением, при 180°; купрированный асбест получен осаждением гидроокиси меди на волокнистый асбест с последующим восстановлением образовавшейся массы.

Индан взят от Кальбаума и перед опытом перегонялся. Стильбен взят от Шухардта и перед опытом никакой обработке не подвергался. Додецилен получен из додецилового спирта Кальбаум, дегидратацией при перегонке над фосфорным ангидридом. Октен был получен дегидратацией вторичного октилового спирта Кальбаум в паровой фазе над глиноземом и представляет собою смесь октена-1 и 2-метилгептена-2, обычно получающуюся при этом методе дегидратации. Изооктилбензол, изготовленный конденсацией бензола с октенем, получен от Е. А. Робинзон.

Очищенный тетралин Харьковского углехимического института и лимонен Кальбаум, содержащий некоторое количество полимеров, любезно предоставлены в наше распоряжение Д. М. Розенберг. Чистейший нафталин был получен одним из нас совместно с Н. А. Щеголевой путем тщательной ресублимации чистого препарата «Лаборреактивсбыта».

После гидрирования исследуемые продукты сливались с катализатора, остаток вымывался диэтиловым эфиром и, по отгонке последнего, присоединялся к основному гидрогенизату.

Как для исходных, так и для полученных продуктов проверялись основные константы, показавшие полное отсутствие изменений ароматических колец и почти исчерпывающее гидрирование всех остальных непредельных соедине-

ТАБЛИЦА 1

Однократное гидрирование индивидуальных углеводородов над купрированным асбестом

Исходные продукты			Сырые гидрогенизаты		Конечные продукты		
Название и температура кипения	d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	20 4	n_D^{20}	Название и температура кипения
Изооктилбензол 239—241°	0.855	1.4804	0.855	1.4804	—	—	Изооктилбензол; 239—241°
1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин	0.970	1.5441	0.970	1.5441	—	—	Тетрагидронафталин
Индан	0.9920	1.5765	0.9620	1.5414	0.9570	1.5370	Индан; 173.5—174.0°
Лимонен 175—176°	0.8461	1.4734	—	1.4495	0.8023	1.4395	p-ментан; 166—172°
Октен 118—121°	0.7526	1.4137	—	1.3990	0.7026	1.3980	Октан; 121—124°
Додецилен 210—214°	0.7839	1.4336	0.7561	1.4258	0.7509	1.4222	n.-додекан; * 212—216°

Температуры плавления

Нафталин	80.0°	80.0°	—	—	—	Нафталин
Стильбен	121.5—123.5°	47—50°	—	—	—	1.2-дифенилэтан; 51.6—52.4° **

* Найденная анилиновая точка 83.6° (1:1).

** После перекристаллизации из диэтилового эфира.

ний, за исключением лимонена. Последнее, очевидно, является следствием применения недостаточно чистого препарата. Основные из полученных данных сведены в табл. 1, где для сравнения приводятся константы жидких гидрирователей после сульфирования и перегонки над металлическим гидроксидом натрия. Изменение объемов при сульфировании не превышало 1—2% и только для лимонена достигло 20,0%.

Выводы

1. Купрированный асбест, специальным образом изготовленный, проверен как хороший катализатор в реакции гидрирования непредельных углеводородов. Получаемые гидрогенизаты на 98—99% состоят из насыщенных углеводородов.

2. Ароматические углеводороды в этих условиях (300° и 100—120 атм.) не испытывают никаких изменений.

3. Испытаны были октен и додецилен, давшие при гидрировании соответствующие парафины; лимонен, давший ментан (нафтен); инден, давший лигндринден (ароматический с нафтеновым кольцом); стильбен, давший дифенилэтан и изооктилбензол, тетралин, нафталин, не испытывавшие никаких изменений.

4. Найденный катализатор позволяет вести селективное гидрирование непредельных углеводородов в присутствии ароматических и может быть использован для кольцевого анализа нефтепродуктов, содержащих непредельные соединения (по методу Влюгтера-Уотермана).

5. Купрированный асбест в значительной мере обессеривает нефтяные потоки, чем облегчается последующее гидрирование находящихся в них ароматических углеводородов.

6. Сконструирована удобная аппаратура для серийного выполнения кольцевого анализа.

Акад. Н. Д. Зелинскому за внимание к проведенной работе выражаем свою глубокую благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. C. Vlugter, H. Waterman, H. A. Vesten. J. Inst. Petrol. Techn., 18, 1007 (1932); 21, 661 (1935). — 2. Зелинский, Гальперн. Изв. АН, серия хим. (1936), 1017; Зелинский, Мусаяев, Гальперн. Там же (1937), 467.

Поступило в Редакцию
8 февраля 1939 г.

L'HYDROGÉNATION DES HYDROCARBURES NON-LIMITES

I. A. Musajev et G. D. Galpern

L'analyse des produits du pétrole dans le but de déterminer leur teneur en radicaux d'hydrocarbure de différentes classes („L'analyse circulaire“ de Waterman-Vlugter) n'est possible que pour les distillats exempts d'hydrocarbures non-limites et de soufre.

La méthode élaborée permet de réaliser l'hydrogénation sélective des hydrocarbures non-limites en présence d'hydrocarbures aromatiques, partiellement avec désulfuration parallèle des distillats.

Les appareils proposés permettent de faire des analyses en série avec de très petites quantités de produit (10—20 ml). Le catalyseur employé est simple par sa composition, ne coûte pas cher et garantit un travail sûr.