

КИНЕТИКА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
 III. КРЕКИНГ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. Д. Тилмисев

Из соображений удобства расположения материала мы разбиваем все ароматические углеводороды на три группы: 1) ароматические углеводороды без боковых цепей, 2) алкилбензолы и 3) алкилированные полициклические ароматические углеводороды. Кинетику крекинга каждой из названных групп углеводородов мы рассмотрим в отдельности.

1. Ароматические углеводороды без боковых цепей

Из работ, относящихся к кинетике крекинга бензола, следует отметить работу Краснокутского и Немцова.¹

Указанные авторы изучали крекинг бензола под давлением в автоклаве при температурах 450—470° и пришли к следующим выводам. Крекинг бензола имеет гетерогенный характер и протекает на поверхности автоклава. Кинетический порядок реакции колеблется между нулевым и первым порядком; так, в железной бомбе порядок реакции оказался нулевым, а в хромированной бомбе с никелевыми пластинками — первым. Из исследованных металлов реакция крекинга бензола медленнее всего протекает на латуни и быстрее всего — на никеле, как это видно из табл. 1.

Для энергии активации крекинга бензола на различных поверхностях были найдены следующие величины (табл. 2):

ТАБЛИЦА 1

Металл	Средняя скорость реакции при 475° $k \cdot 10^3 \text{ мин.}^{-1}$
Латунь	3.8
Алюминий	5.1
Красная медь	6.3
Никель	7.3

ТАБЛИЦА 2

Катализатор	Температурный коэффициент для температур 450—460°	E, в кал.
Активированный уголь	2.63	102 000
Хром	2.02	74 000
Железо	1.98	72 000
Никель	1.84	64 000

Константа скорости крекинга бензола при 500° (после пересчета) найдена равной $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$ при неглубоком крекинге и допущении, что реакция подчиняется уравнению 1-го кинетического порядка.

Данные Краснокутского и Немцова по крекингу бензола представляют значительный интерес и дают возможность сделать ряд практических выводов. Так,

в случае крекинга бензола с целью получения дифенила желательно, чтобы внутренняя поверхность реактора была покрыта металлами, катализирующими реакцию конденсации, как железо, никель и т. д. Наоборот, в случае крекинга нефтяных продуктов с целью получения бензина, поверхность реак-

тора желательно покрывать такими веществами, которые в наименьшей степени катализируют реакции конденсации, как, напр., латунь.

Тиличев и Щитиков 2,3 изучали кинетику крекинга нафталина, дифенила, фенантрена и антрацена. Для нафталина и фенантрена (см. ниже рис. 1 и 2) кинетика крекинга лучше всего описывается при допущении 1-го кинетического порядка. Поэтому для крекинга всех перечисленных ароматических углеводородов принят 1-й кинетический порядок. Данные по кинетике крекинга указанных углеводородов приведены в табл. 3.



Рис. 1. Кинетика крекинга нафталина.

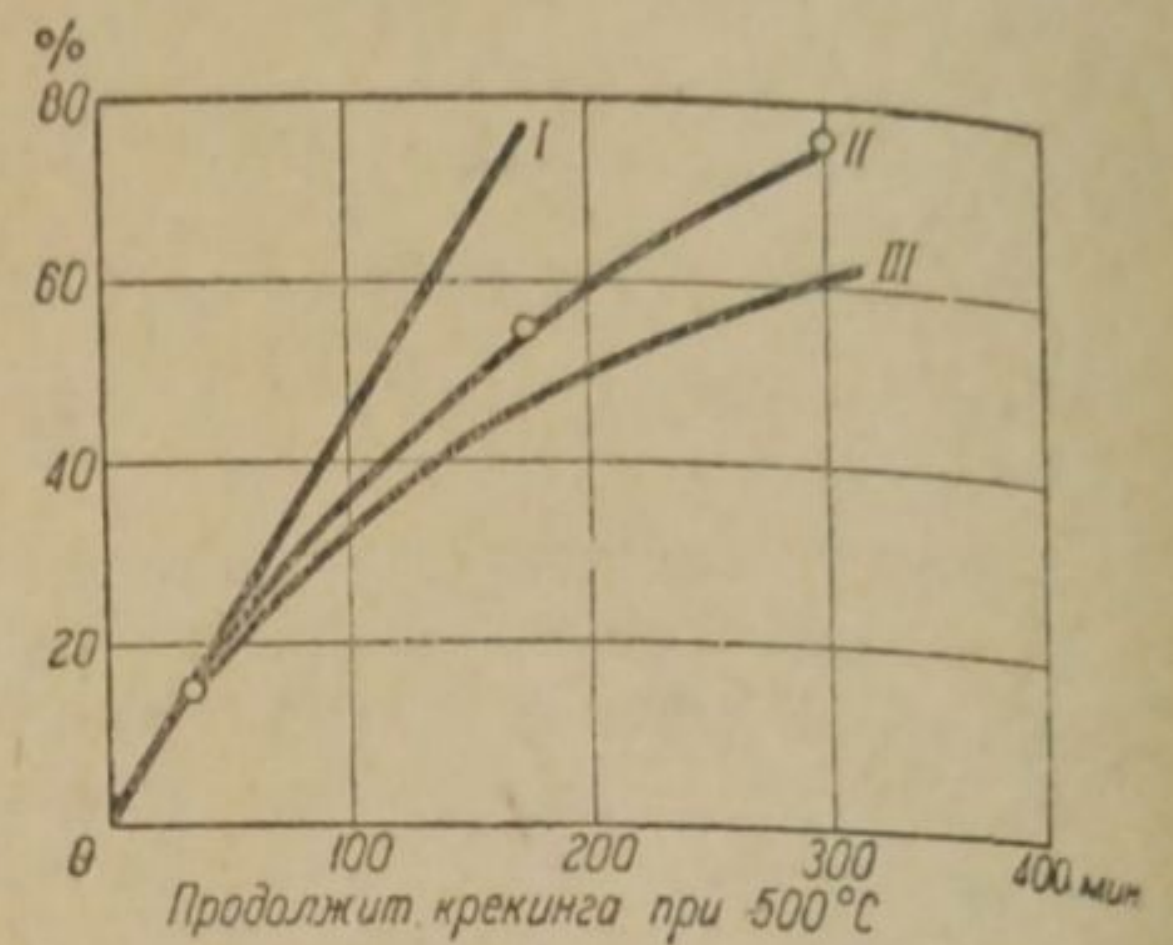


Рис. 2. Кинетика крекинга фенантрена.

ТАБЛИЦА 3

Кинетика крекинга ароматических углеводородов

№ п/п.	Наименование углеводорода	Условия крекинга		Количество превращенного углеводорода (в %)	Константа скорости крекинга $k \cdot 10^5$ сек. ⁻¹
		t° (в $^\circ\text{C}$)	продолжительность (в мин.)		
1	Нафталин	500	361	2.1	0.098
2		525	360	11	0.54
3		550	299	40	2.8
4		550	360	52	3.4
5	Дифенил	500	720	51	1.7
6		475	301	15	0.9
7	Фенантрен	500	179	55	7.4
8		500	299	76	8.0
9	Антрацен	450	58	67	32
10	Бензол*	470	57	0.5	0.15

Примечание. По данным Краснокутского и Немцова.

Характерно отметить, что мономолекулярная константа скорости крекинга не уменьшается по мере углубления крекинга. Так, константа скорости крекинга нафталина при 550° равна: при 40% превращения — $2.8 \cdot 10^{-5}$, а при 52% превращения — $3.4 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Для фенантрена константа скорости крекинга при 500° равна: при глубине крекинга 55% — $7.4 \cdot 10^{-5}$, а при глубине крекинга 76% — $8.0 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Если вспомнить аналогичные данные по крекингу додекана,** то можно сделать вывод, что при крекинге под давлением

* Для сравнимости результатов константа скорости крекинга бензола также вычислена по уравнению для мономолекулярных реакций.

** См. статью I настоящей серии.⁴

некоторых парафиновых и ароматических углеводородов мономолекулярная константа скорости крекинга под давлением не меняется от глубины превращения. Необходимо, однако, накопить большее количество экспериментальных данных, чтобы можно было сделать выводы более общего характера.

Кинетика крекинга нафталина и фенантрена изображена графически на рис. 1 и 2. На указанных рисунках приведены также вычисленные кривые превращения углеводородов в случае реакции нулевого, первого и второго порядков. Константы скорости крекинга вычислялись на основании экспериментальных данных: для нафталина — оп. № 2, табл. 3, для фенантрена — оп. № 7 той же таблицы.

При рассмотрении графиков видно, что кривые превращения нафталина и фенантрена практически совпадают с теоретическими кривыми 1-го порядка, несмотря на значительную глубину превращения (до 76% для фенантрена).

Переходим к вычислению величин энергии активации реакции крекинга нафталина и фенантрена. Для нафталина наиболее надежными константами скорости крекинга следует считать величины, найденные при 525° ($5.4 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹) и 550° ($3.1 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ — среднее из двух опытов), так как при 500° общее количество превращенного нафталина составило всего 2.1% и небольшие ошибки в определении количества превращенного нафталина могли сильнее отразиться на константе скорости крекинга. Поэтому при вычерчивании прямой зависимости логарифма скорости крекинга нафталина от величины, обратной абсолютной температуре, т. е. от $\frac{1}{T}$, мы приняли во внимание главным образом две указанные величины (рис. 3).

Из наклона прямой рис. 3. вычисляем, что энергия активации реакции крекинга нафталина равна 92 900 или округленно 93 000 кал./моль.* Аналогичным образом вычисляем, что энергия активации реакции крекинга фенантрена равна 98 560 или, округленно, 98 500 кал./моль. Для реакции крекинга бензола, по Краснокутскому и Немцову,¹ величина энергии активации равна 72 000 кал./моль (на железе). Для дифенила величина энергии активации не могла быть вычислена за недостатком данных. По аналогии с нафталином, впредь до получения новых экспериментальных данных, мы условно принимаем ее равной 90 000 кал./моль. Антрацен, как это видно будет в дальнейшем, стоит особняком среди изученных углеводородов. Поэтому в настоящее время трудно даже ориентировочно предсказать величину энергии активации реакции крекинга указанного углеводорода, не рискуя впасть в большую ошибку. Можно только полагать, что величина энергии активации реакции крекинга антрацена значительно ниже, чем для остальных ароматических углеводородов.

Зависимость констант скорости крекинга (за единицу времени принята секунда) указанных углеводородов от температуры может быть выражена следующими уравнениями (в пределах температур 425—600°, допуская некоторую экстраполяцию):

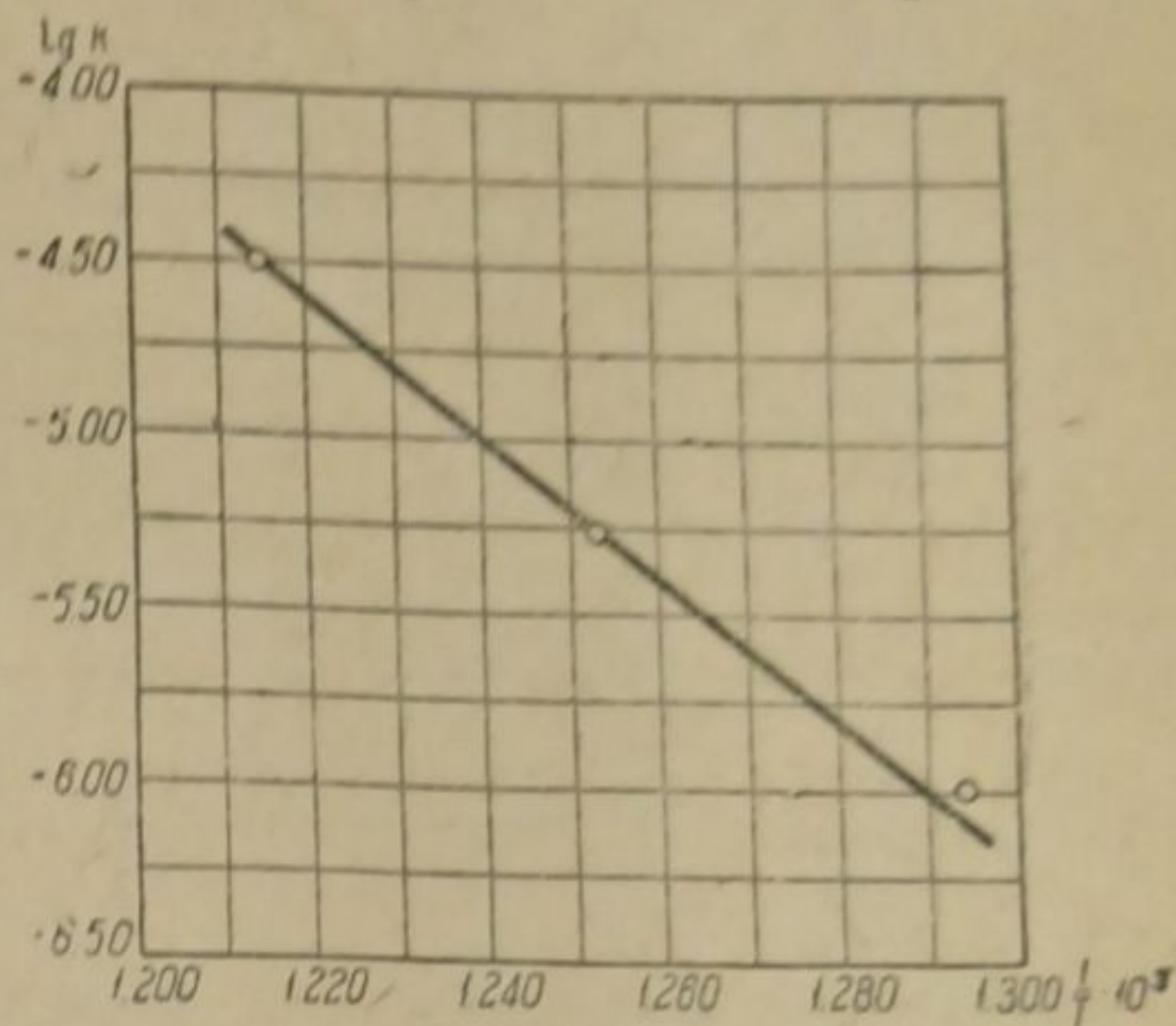


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости крекинга нафталина от $1/T$.

* В ранее опубликованной работе² мы нашли величину энергии активации реакции крекинга нафталина равной 87 000 кал. Однако последнюю величину следует считать менее надежной, так как при вычислении была использована константа скорости крекинга нафталина, найденная для глубины превращения 2.1% и являющаяся менее точной.

$$\begin{aligned} \text{Нафталин} \dots \lg k &= 20.23 - \frac{20340}{T}; \\ \text{Дифенил} \dots \lg k &= 20.67 - \frac{19690}{T}; \\ \text{Фенантрен} \dots \lg k &= 23.75 - \frac{21550}{T}; \\ \text{Бензол} \dots \lg k &= 15.37 - \frac{15750}{T}. \end{aligned} \quad \begin{matrix} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (4) \end{matrix}$$

С помощью приведенных уравнений вычислены константы скорости крекинга при различных температурах (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости крекинга ароматических углеводородов

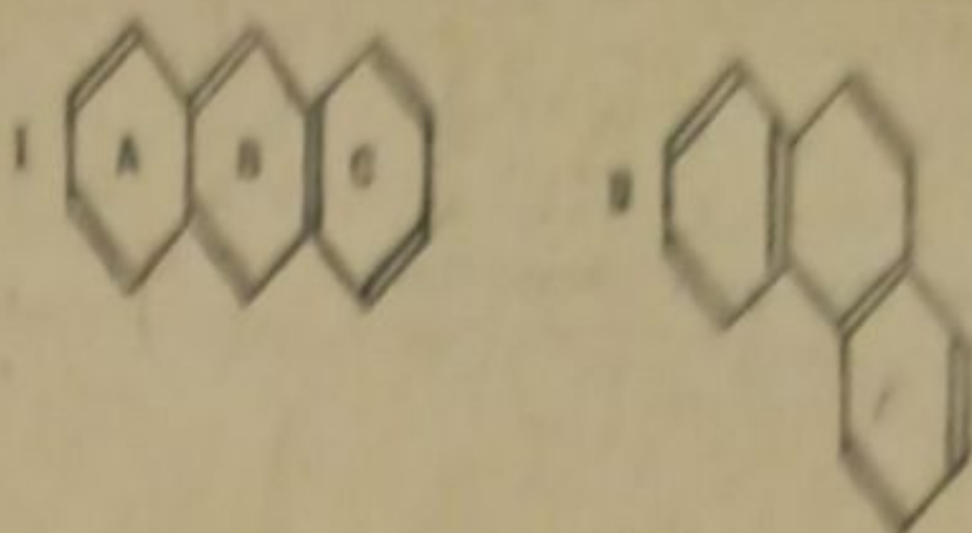
№ п/п	Наименование углеводорода	Константы скорости крекинга при температурах					
		425° $k \cdot 10^8 \text{ сек.}^{-1}$	450° $k \cdot 10^7 \text{ сек.}^{-1}$	500° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	550° $k \cdot 10^3 \text{ сек.}^{-1}$	575° $k \cdot 10^3 \text{ сек.}^{-1}$	600° $k \cdot 10^2 \text{ сек.}^{-1}$
1	Бензол	6.5	3.8	1.0	0.17	0.62	0.21
2	Нафталин	0.12	0.12	0.081	0.032	0.17	0.078
3	Дифенил	3.0	2.7	1.6	0.56	2.9	1.3
4	Фенантрен	7.6	8.7	7.6	3.7	22	12
5	Антрацен	—	3200	—	—	—	—

Разница между термической устойчивостью первых четырех углеводородов довольно значительна и на сегодняшний день трудно поддается объяснению.* Наилучшим устойчивым в термическом отношении из всех исследованных ароматических углеводородов является нафталин. Термическая стойкость его является исключительной. При 500° он остается почти без изменения. Для превращения нафталина на 10% при 500° требуется выдержать его при этой температуре в течение 36 час.

Если скорость крекинга нафталина при 500° принять за единицу, то скорости крекинга дифенила и фенантрена при этой же температуре выразятся соответственно цифрами 20 и 94. Бензол обладает, примерно, такой же термической стойкостью, как и дифенил. Несмотря на близость строения, фенантрен крекируется почти в 100 раз быстрее, чем нафталин. Это обстоятельство нельзя приписать только увеличению молекулярного веса, так как нафталин, несмотря на увеличение молекулярного веса, крекируется, примерно, в 12 раз медленнее бензола (при 500°).

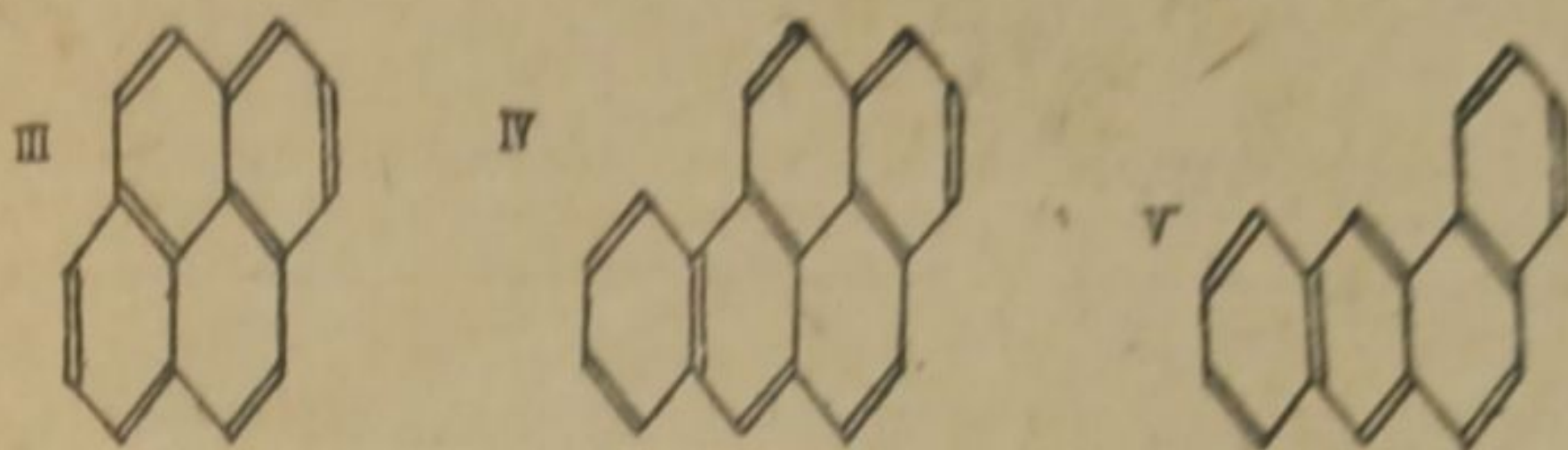
Особый интерес представляет кинетика крекинга антрацена, который крекируется (при 450°) в 370 раз быстрее изомерного углеводорода фенантрена. На первый взгляд подобное различие в термической устойчивости двух изомерных углеводородов кажется совершенно неожиданным. Однако это различие легко объясняется особенностью строения антрацена. Как известно, одно из колец (А) антрацена (I) имеет только две двойные связи и представляет собой дигидробензольную или диеновую группировку,⁵ которая, естественно, является значительно менее устойчивой, чем бензольная группировка с тремя двойными связями. Что же касается фенантрена (II), то в последнем все три кольца имеют по три двойные связи:

* Антрацен стоит особняком, и о нем мы поговорим несколько подробнее ниже.



С указанной точки зрения антрацен не может считаться типичным ароматическим углеводородом и должен считаться углеводородом со смешанными функциями. По скорости крекинга антрацен весьма приближается к нормальному додекану. Константы скорости крекинга указанных углеводородов при 450° равны соответственно $3.2 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹ и $5.0 \cdot 10^{-4}$ сек.⁻¹

По аналогии с антраценом можно ожидать малой термической устойчивости для ряда других ароматических углеводородов, имеющих, подобно антрацену, одно или несколько колец с двумя двойными связями, как, напр., пирен (III), бензпирен (IV), бензантрацен (V) и т. д.



Пирен и бензпирен содержат по два кольца с двумя двойными связями, а бензантрацен — одно.

В тех случаях, когда точная структурная формула ароматического углеводорода неизвестна, изучение кинетики крекинга может дать указание о наличии или отсутствии шестичленных колец с двумя двойными связями. Таким образом изучение кинетики крекинга ароматических углеводородов может явиться ценным подспорьем при изучении их строения.

ТАБЛИЦА 5

t°	Продолжительности, необходимые для превращения 10% дифенила (в сутках)
375	6000
400	460
425	40

С практической точки зрения большой интерес представляет кинетика крекинга дифенила, в связи с применением его в качестве нагревательного агента. В табл. 5 приведены продолжительности крекинга дифенила при различных температурах, необходимые для превращения 10% углеводорода. Эти продолжительности найдены на основании данных табл. 4 с помощью уравнения (5):

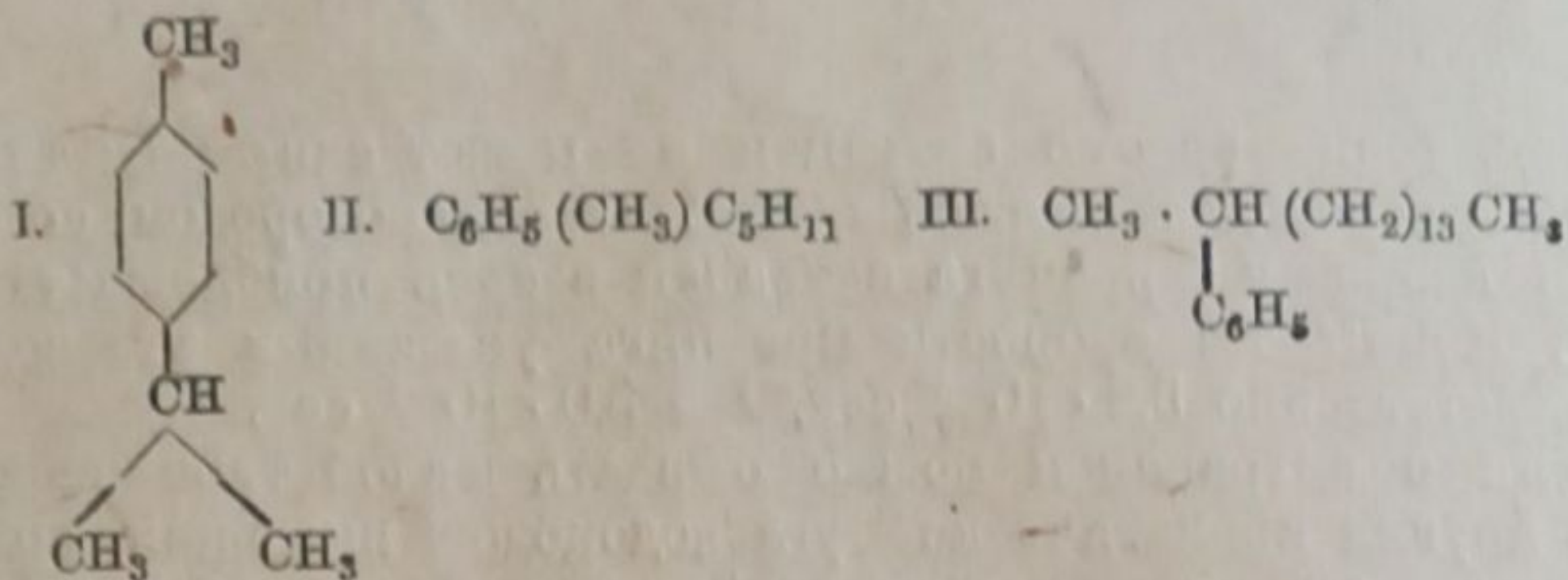
$$t = \frac{2.303}{k} \cdot \lg \frac{100}{90} = \frac{0.105}{k} \quad (5)$$

Примечание. Выведенные продолжительности предполагают гомогенный характер реакции крекинга дифенила. В случае гетерогенного характера реакции приведенные в таблице продолжительности могут несколько меняться в зависимости от концентрации (давления) паров дифенила и от соотношения между поверхностью и объемом нагревателя. Однако порядок величин останется, примерно, прежним.

Отсюда видно, что предельной температурой, при которой можно выдерживать дифенил в качестве нагревательного агента, является практически 425°. Выше 425° применение дифенила вряд ли будет рентабельным в виду слишком большого расхода его за счет разложения.

2. Алкилбензолы

Саханов и Тиличев⁶ изучали крекинг под давлением цимола (I). На основании опубликованных ими данных мы вычислили константу скорости крекинга цимола при 425°. Тиличев изучил кинетику крекинга под давлением изоамилтолуола (II) и гексадецил-бензола (III) при температуре 425°.*



Полученные основные данные по кинетике крекинга указанных углеводородов приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

Экспериментальные данные по кинетике крекинга гомологов бензола

№ п/п.	Наименование углеводорода	Условия крекинга			Количество превращенного водорода (в %)	Константа скорости крекинга $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$
		t°	давление (в атм.)	Продолжительность (в мин.)		
1	Цимол (метил-изопронил бензол)	425	90	180	16	1.6
2	Изоамилтолуол	425	70	180	38	4.4
3	Гексадецилбензол (2-фенилгексадекан)	425	30	60	66	30

Алкилбензолы можно рассматривать как парафины, один водородный атом в которых замещен на фенильную группу. Подобное увеличение молекулы вызывает повышение константы скорости крекинга, однако в меньшей мере, чем замещение водородного атома на открытую гексильную группу. Таким образом по скорости крекинга алкилбензолы занимают промежуточное положение между парафинами с числом молекул, равным соответственно числу молекул боковой цепи и всей молекулы алкилбензола. Так, константы скорости при 425° равны: цимола $1.6 \cdot 10^{-5}$, бутана — $0.19 \cdot 10^{-5}$ и декана — $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$. Для изоамилтолуола, нормального гексана и нормального додекана константы скорости крекинга соответственно равны: $4.4 \cdot 10^{-5}$, $1.1 \cdot 10^{-5}$ и $11.5 \cdot 10^{-5} \text{ сек.}^{-1}$. Особый интерес представляет кинетика крекинга гексадецилбензола, как представителя алкилбензолов с одной боковой цепью. Константа скорости крекинга при 425° гексадецилбензола равна $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}^{-1}$, а гексадекана и докована ($C_{22}H_{46}$) — соответственно $2.1 \cdot 10^{-4}$ и $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}^{-1}$.

Иными словами, константа скорости крекинга гексадецилбензола ($C_6H_5 \cdot C_{16}H_{31}$) является средним арифметическим между константами скорости крекинга нормальных парафиновых углеводородов $C_{16}H_{34}$ и $C_{22}H_{46}$.

Поэтому может быть высказано положение, что константа скорости крекинга алкилбензолов занимает промежуточное положение между кон-

* Данные публикуются впервые.

стантами скорости крекинга нормальных парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов, равных соответственно числу углеродных атомов боковой цепи и всей молекулы алкилбензола.

Выше было показано, что для нормальных парафиновых углеводородов влияние числа углеродных атомов на скорость крекинга выражается линейной зависимостью, причем увеличению молекулы парафина на одну группу CH_2 соответствует увеличение константы скорости крекинга на $2.3 \cdot 10^{-5}$ (при 425°). Интересно выяснить, подчиняются ли алкилированные гомологи бензола аналогичной зависимости. Для изоамилтолуола константа скорости крекинга при 425° равна $4.4 \cdot 10^{-5}$, а для гексадецилбензола — $30 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹ Увеличение молекулы алкилбензола на 10 углеродных атомов сопровождается увеличением константы скорости крекинга на $(30 \cdot 10^{-5} - 4.4 \cdot 10^{-5}) = 25.6 \cdot 10^{-5}$, или увеличение молекулы алкилбензола на одну CH_2 -группу вызывает в среднем увеличение константы скорости крекинга на $(25.6 \cdot 10^{-5} : 10) = 2.6 \cdot 10^{-5}$. Аналогия с парафиновыми углеводородами является поразительной. Поэтому, несмотря на крайнюю ограниченность данных по кинетике крекинга алкилбензолов, можно сделать предварительный вывод, что, начиная от гексилбензола, зависимость константы скорости крекинга при 425° моноалкилбензолов от числа углеродных атомов выражается следующим уравнением:

$$k = (2.6n - 24.4) \cdot 10^{-5}, \quad (6)$$

где n — число углеродных атомов молекулы алкилбензола, начиная от 12 и выше. Принимая для реакции крекинга всех алкилбензолов (от $\text{C}_{21}\text{H}_{17}$ и выше) величину энергии активации равной 60 000 кал./моль, нетрудно вычислить константы скорости крекинга алкилбензолов и при других температурах.

Как известно, зависимость константы скорости крекинга углеводородов может быть выражена, по Аррениусу, следующим уравнением:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}. \quad (7)$$

Здесь „ A “ является константой, характерной для отдельных углеводородов и не зависящей от температуры. Только что было показано, что константа скорости крекинга при 425° алкилбензолов подчиняется следующей зависимости от числа углеродных атомов алкилбензолов:

$$k = 2.6 \cdot 10^{-5}(n - 9.4).$$

Следовательно, аналогичной зависимости должна подчиняться и величина „ A “, которую, поэтому, можно выразить следующим образом:

$$A = a(n - 9.4).$$

В этом случае величина „ a “ является константой, не зависящей ни от температуры, ни от числа углеродных атомов. После подстановки в уравнение (7) вместо „ A “ найденного выражения уравнение Аррениуса приобретает следующий вид:

$$k = a(n - 9.4)e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (8)$$

Вычислим значение константы a . Примем число углеродных атомов равным 12 (изоамилтолуол), $E = 60\,000$ кал. (см. выше), а $T = 698^\circ$. Так как k нам известно и равно $4.4 \cdot 10^{-5}$ (табл. 6, № 2), то, подставляя в уравнение (8) приведенные значения, находим, что $\lg a = 14.04$. После логарифмирования и подстановки значения a уравнение (8) приобретает следующий вид:

$$\lg k = \lg(n - 9.4) + 14.04 - \frac{13130}{T}. \quad (9)$$

Формула (9) дает возможность вычислить ориентировочную величину константы скорости крекинга для любого моноалкилбензола с общим числом углеродных атомов выше 12 и при любой температуре в пределах 400—600°.

Экспериментальные данные по кинетике крекинга толуола отсутствуют. Поэтому косвенным путем (см. ниже) мы вычислили ориентировочную константу скорости крекинга толуола при 450° и нашли ее равной $4.3 \cdot 10^{-6}$ сек.⁻¹

Величины энергии активации для реакции крекинга алкилбензолов экспериментально не определялись. Для реакции крекинга 2,6-диметилнафталина энергия активации найдена равной, как подробнее показано ниже, 69000 кал./моль.⁷ Можно полагать, что для реакции крекинга метилированных гомологов бензола энергия активации будет иметь, примерно, такую же величину. Поэтому для реакции крекинга толуола величину энергии активации мы условно принимаем равной 70000 кал./моль. По аналогии с парафиновыми углеводородами, для величин энергии активации реакции крекинга остальных алкилбензолов мы условно принимаем следующие значения: для алкилбензолов с общим числом углеродных атомов менее 11 — 65000, для более высокомолекулярных алкилбензолов — 60000 кал./моль.

ТАБЛИЦА 7

Данные по кинетике крекинга алкилбензола

№ п/п.	Наименование алкилбензола	Принятые температурные пределы (в °С)	<i>B</i>	Принятые значения „ <i>E</i> “
1	Толуол	425—600	15.82	70 000
2	Пимол	425—550	15.57	65 000
3	Изоамилтолуол	425—550	14.44	60 000
4	Гексадецилбензол (2-фенилгексадекан)	425—550	15.28	60 000

На основании приведенных выше констант скорости крекинга и принятых значений энергии активации мы вычислили для перечисленных алкилбензолов значения константы „*B*“ уравнения Аррениуса:

$$\lg k = B - \frac{E}{4.571 \cdot T} \quad (10)$$

Данные по кинетике крекинга алкилбензолов мы приводим в табл. 7.

Данные табл. 7 дали возможность вычислить константы скорости крекинга указанных алкилбензолов при различных температурах (табл. 8).

ТАБЛИЦА 8

Константы скорости крекинга алкилбензолов

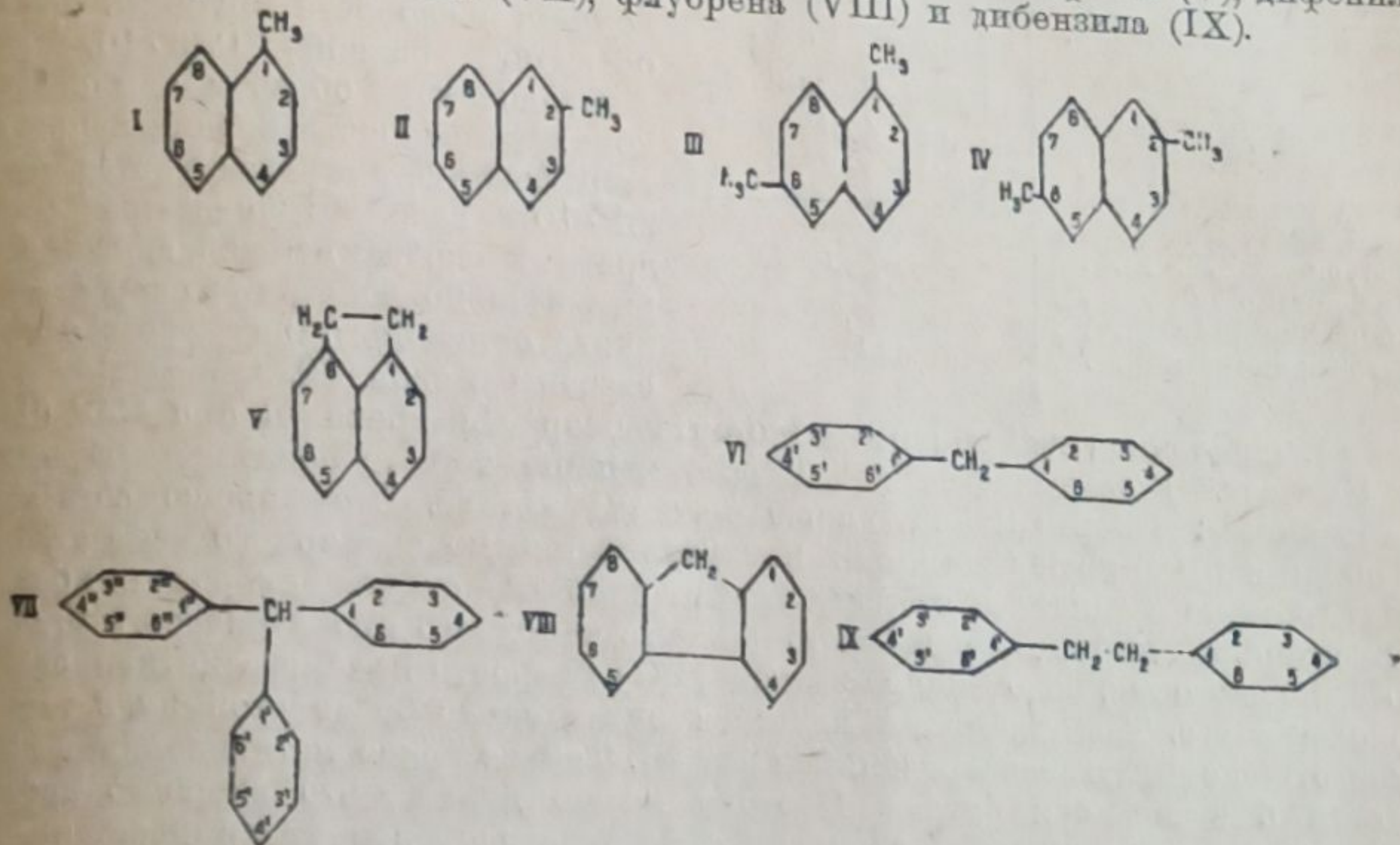
№ п/п.	Наименование алкилбензола	Константы скорости крекинга при температурах					
		425° <i>k</i> ·10 ⁵ сек. ⁻¹	450° <i>k</i> ·10 ⁴ сек. ⁻¹	500° <i>k</i> ·10 ³ сек. ⁻¹	550° <i>k</i> ·10 ² сек. ⁻¹	575° <i>k</i> ·10 ² сек. ⁻¹	600° <i>k</i> ·10 сек. ⁻¹
1	Толуол	0.08	0.04	0.1	0.16	0.6	0.19
2	Цимол	1.6	0.79	1.5	2.0	—	—
3	Изоамилтолуол	4.4	1.9	2.9	3.1	—	—
4	Гексадецилбензол (2-фенилгексадекан)	30	13	20	21	—	—

Цимол крекируется в 15 раз быстрее толуола (при 500°), что вполне понятно, так как цимол обладает связью С_{алиф.}—С_{алиф.}, значительно более сла-

бой, чем связь $C_{аром.} - C_{алиф.}$ у толуола. По скорости крекинга этил- и пропилбензол должны занимать промежуточное положение между толуолом и цимолом, располагаясь ближе к цимолу.*

3. Полициклические алкилированные ароматические углеводороды

Тиличев и Щитиков^{3, 7, 10} изучили кинетику крекинга следующих ароматических углеводородов: альфа-метилнафталина (I), бета-метилнафталина (II), 1,6-диметилнафталина (III), 2,6-диметилнафталина (IV), аценафтена (V), дифенилметана (VI), трифенилметана (VII), флуорена (VIII) и дибензила (IX).



Полученные указанными авторами экспериментальные данные по кинетике крекинга названных углеводородов приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Экспериментальные данные по кинетике крекинга полициклических ароматических углеводородов

№ п/п	Наименование углеводорода	Условия крекинга			Количество превращенного углеводорода (в %)	Константа скорости крекинга $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$
		Температура t (в °C)	Максимальное давление (в атм.)	Продолжительность (в мин.)		
1	Дифенилметан	450	20	480	19	0.73
2	Трифенилметан	450	—	389	25	1.23
3	Флуорен	450	5	209	25	2.3
4	Альфа-метилнафталин	450	29	600	70	3.8
5	Бета-метилнафталин	450	25	1321	51	0.90
6	1,6-диметилнафталин	450	22	301	33	2.2
7	2,6-диметилнафталин	450	48	360	18	0.64
8		475	37	241	87	3.2
9	Аценафтен	425	11	60	11	3.2
10	Дибензил	450	60	30	>80	90

* Пиз и Мортон⁸ изучили экспериментально кинетику крекинга этилбензола в пределах температур 600—850°, но их данные следует считать мало надежными. Критику их метода см. в другом месте.⁹

Дифенилметан и трифенилметан можно рассматривать как фенилированные толуолы, т. е. как толуол, в котором водородные атомы метильной группы подвергаются последовательному замещению фенильными группами. Из сравнения констант скорости крекинга дифенилметана и трифенилметана (соответственно $0.73 \cdot 10^{-5}$ и $1.23 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹) видно, что замещение фенильной группы водородным атомом вызывает уменьшение константы скорости крекинга углеводорода в 1.7 раза. Если допустить, что дальнейшее замещение в дифенилметане еще одной фенильной группы водородным атомом вызовет аналогичное

ТАБЛИЦА 10

	Константы скорости крекинга при 450° $k \cdot 10^5$ сек. ⁻¹
Толуол	[0.43]
Дифенилметан	0.73
Трифенилметан	1.23
Тетрафенилметан	[2.1]

уменьшение константы скорости крекинга, то для толуола вычисленная константа скорости крекинга при 450° окажется равной $0.43 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Аналогичным образом вычисленная константа скорости крекинга при 450° тетрафенилметана оказывается равной $2.1 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹. Вычисленные (в квадратных скобках) и найденные экспериментально константы скорости крекинга описанного ряда углеводородов сведены в табл. 10.

Вычисленная для толуола константа скорости крекинга при 450° (0.43×10^{-5} сек.⁻¹) оказывается в 2.1 раза меньше той же константы бета-метилнафталина и в 8 раз меньше альфа-метилнафталина. Это хорошо согласуется с общими представлениями, так как увеличение молекулярного веса углеводорода обычно влияет в сторону увеличения константы скорости крекинга. Характерно, что термическая устойчивость исходного ароматического углеводорода, повидимому, мало влияет на константу скорости крекинга метилированных гомологов его. Так, нафталин является значительно более стойким в термическом отношении углеводородом, чем бензол. Тем не менее метилнафталин крекируется быстрее, чем бензол. Поэтому можно думать, что скорость крекинга метилированных гомологов ароматических углеводородов увеличивается вместе с увеличением молекулярного веса арила. Следует, напр., полагать, что метилфенантрен будет крекироваться быстрее метилнафталина, метилхризен — еще быстрее и т. д. Нетрудно составить себе приближенное представление и о кинетике крекинга таких углеводородов, как динaftилметан, тринaftилметан и т. д.

Переходя к рассмотрению кинетики крекинга метилированных гомологов нафталина, следует обратить внимание на разницу в скоростях крекинга между

ТАБЛИЦА 11

Значения констант „В“ и „Е“ уравнения Аррениуса — $V = \frac{E}{4.571 \cdot T}$

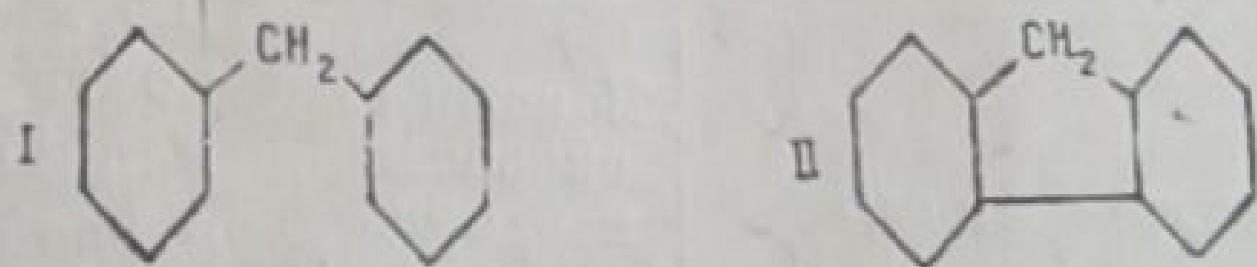
№ п/п.	Наименование углеводорода	Принятые температурные пределы (в °С)	В	Е	$\frac{E}{4.571}$		
1	Дифенилметан	425—600	18.04	[70 000]	15 810		
2	Трифенилметан		16.26				
3	Флуорен		16.54				
4	Альфа-метилнафталин		16.70				
5	Бета-метилнафталин		16.18				
6	1,6-диметилнафталин		16.52				
7	2,6-диметилнафталин		15.68				
8	Аценафтен		14.81			[60 000]	18 120
9	Дибензид		15.11				

изомерными метилнафталинами. Скорость крекинга альфа-метилнафталина примерно в 3—4 раза больше скорости крекинга бета-метилнафталина. Это наблюдение вполне согласуется с хорошо известным фактом, что атом водорода нафталина в альфа-положении и замещающие его группы обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с водородом (или замещающими группами) в бета-положении. В таком же соотношении находятся между собой скорости крекинга 1,6- и 2,6-диметилнафталинов.

Из сравнения констант скорости крекинга 1,6-диметилнафталина при двух различных температурах (450 и 475°) вычисляем, что энергия активации реакции крекинга указанного углеводорода равна 69 000 кал./моль. Временно, до получения дополнительных экспериментальных данных, мы принимаем, что для всех ароматических углеводородов, содержащих связь $C_{аром.} - C_{алиф.}$ (толуол, дифенилметан, трифенилметан, флуорен и т. д.), энергия активации реакции крекинга равна 70 000 кал./моль.

Углеводороды аценафтен и дибензил обладают против других исследованных ароматических углеводородов резко повышенной термической устойчивостью. Этого и следовало ожидать как из наличия в них наиболее слабой связи $C_{алиф.} - C_{алиф.}$ (подробнее — ниже), так и на основании правила двойной углеродными атомами алифатической цепочки двух указанных углеводородов. Поэтому для реакции крекинга дибензила и аценафтена величину энергии активации мы принимаем условно равной 60 000 кал.

Любопытное влияние структуры углеводорода на кинетику крекинга можно видеть на примере дифенилметана (I) и флуорена (II).



Как видно из приведенных формул, по своему строению флуорен отличается от дифенилметана только наличием лишней связи между двумя угле-

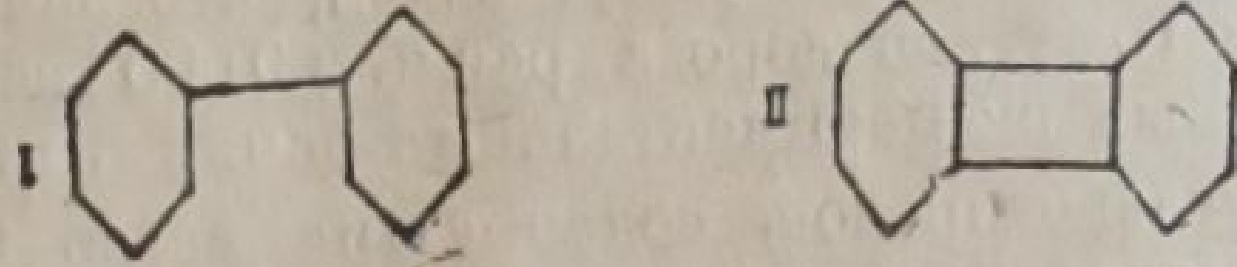
ТАБЛИЦА 12

Константы скорости крекинга алкилированных полициклических углеводородов

№ п/п.	Наименование углеводорода	Константы скорости крекинга при температурах					
		425° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	450° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	500° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	550° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	575° $k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	600° $k \cdot 10 \text{ сек.}^{-1}$
1	Дифенилметан	0.13	0.73	0.17	0.27	0.96	0.32
2	Трифенилметан	0.21	1.2	0.28	0.45	1.6	0.52
3	Флуорен	0.40	2.3	0.54	0.85	3.0	—
4	Альфа-метилнафталин . .	0.58	3.3	0.78	1.2	4.4	—
5	Бета-метилнафталин . .	0.15	0.9	0.21	0.33	1.2	0.39
6	1,6-диметилнафталин . .	0.38	2.2	0.51	0.81	2.9	—
7	2,6-диметилнафталин . .	0.11	0.65	0.14	0.22	0.78	0.25
8	Аценафтен	3.2	14	2.1	2.3	—	—
9	Дибензил	>20	>90	>13	>14	—	—

родными атомами. Из сравнения коэффициентов скорости крекинга дифенилметана ($0.73 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹) и флуорена ($2.3 \cdot 10^{-5}$ сек.⁻¹) видно, что последний крекируется, примерно, в 3 раза быстрее дифенилметана.

На основании двух приведенных цифр рано еще выводить какие-либо общие закономерности. Однако на основании описанного примера можно полагать, что введение лишней связи повышает скорость крекинга углеводорода. Так, напр., орто-дифенилен (II) будет крекироваться, вероятно, в несколько раз быстрее дифенила (I).



На основании принятых величин энергии активации (E) вычисляем значения константы „В“ уравнения Аррениуса для рассматриваемых углеводородов (табл. 11).

С помощью данных табл. 11 для тех же углеводородов вычислены константы скорости крекинга при различных температурах (табл. 12).

4. Общие выводы о кинетике крекинга ароматических углеводородов

ТАБЛИЦА 18

Константы скорости крекинга ароматических углеводородов при 500°

№ п/п.	Наименование углеводорода	Константа скорости крекинга $k \cdot 10^4$ сек. ⁻¹
--------	---------------------------	---

1-я группа: связь $C_{аром.} - C_{аром.}$

1	Бензол	0.17
2	Дифенил	0.16
3	Нафталин	0.0081
4	Фенантрен	0.76

2-я группа: связь $C_{аром.} - C_{алиф.}$

5	Толуол	1.0
6	Дифенилметан	1.7
7	Трифенилметан	2.8
8	Флуорен	5.4
9	Альфа-метилнафталин	7.8
10	Бета-метилнафталин	2.1
11	1,6-диметилнафталин	5.1
12	2,6-диметилнафталин	1.4

3-я группа: связь $C_{алиф.} - C_{алиф.}$

13	Цимол	15
14	Амилтолуол	29
15	Цетилбензол	190
16	Аценафтен	21
17	Дибензил	>130

В качестве грубого признака классификации ароматических углеводородов по их термической устойчивости может быть принято наличие в них тех или иных связей $C - C$. По Сиджвику¹² различные углеводородные связи имеют следующие значения энергии (в ккал/моль):

$C_{аром.} - C_{аром.}$	97.17
$C_{аром.} - C_{алиф.}$	79.40
$C_{алиф.} - C_{алиф.}$	71.14

В соответствии с этим все ароматические углеводороды могут быть разбиты на 3 группы. К 1-й наиболее стойкой в термическом отношении группе относятся углеводороды, содержащие исключительно связи $C_{аром.} - C_{аром.}$. Ко 2-й группе относятся углеводороды, содержащие также одну или несколько связей $C_{аром.} - C_{алиф.}$. Углеводороды, относящиеся ко 2-й группе, являются уже значительно менее устойчивыми в термическом отношении. Наконец, наиме-

Продолжительность крекинга, необходимые для превращения 10% ароматических углеводородов

Кинетика крекинга углеводородов под давлением

753

№ п/п.	Наименование углеводорода	Продолжительность крекинга при температурах													
		425°		450°		500°		550°		575°		600°			
		часы	мин.	часы	мин.	мин.	сек.	мин.	сек.	мин.	сек.	мин.	сек.		
1	Бензол	450	—	111	—	175	—	103	—	2.8	—	—	—	50	—
2	Толуол	38	—	6.8	—	17	—	1	—	—	—	—	—	5.5	—
3	Цимол	1	50	—	22	1	9	—	—	—	—	—	—	—	—
4	Амилтолуол	—	40	—	9.1	—	36	—	—	—	—	—	—	—	—
5	Тексадецилбензол	—	5.8	—	1.8	—	5.2	—	—	—	—	—	—	—	—
6	Циклогексилбензол	9.3	—	1.9	—	6.0	—	—	—	—	—	—	—	2.8	—
7	Альфа-метилнафталин	5.0	—	—	52	2.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	16 диметилнафталин	7.6	—	1	19	3.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	Бета-метилнафталин	19	—	3.2	—	8.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2,6-диметилнафталин	26	—	4.5	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	Аценафтен	—	54	—	12	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
12	Дифенил	950	—	107	—	110	—	3.1	—	—	—	—	—	—	—
13	Дифенилметан	22	—	4.0	—	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	Трифенилметан	14	—	2.4	—	6.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	Флуорен	7.2	—	—	76	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	Дибензил	—	8.7	2.0	—	—	8.1	—	—	—	—	—	—	—	—
17	Нафталин	25 000	—	2400	—	2100	—	54	—	10	—	—	—	—	—
18	Фенантрен	380	—	33	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	Алтрацен	—	—	—	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

нее стойкими в термическом отношении являются углеводороды, относящиеся к 3-й группе, т. е. содержащие в себе одну или несколько связей $C_{алиф.} - C_{алиф.}$. Указанная зависимость скорости крекинга ароматических углеводородов от характера слабейшей связи $C - C$ отчетливо видна из данных табл. 13, где приведены константы скорости крекинга при 500° представителей трех указанных групп углеводородов.

В среднем, для перечисленных углеводородов, 2-я группа крекируется в 13 раз быстрее 1-й, а 3-я группа — в 13 раз быстрее 2-й группы.

Интересно отметить, что по скорости крекинга парафиновые углеводороды вполне уместаются в 3-ю группу. Так, константа скорости крекинга додекана при 500° равна $76 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$, т. е. средней константе скорости крекинга углеводородов, перечисленных в 3-й группе табл. 13.

В качестве справочного материала приводим вычисленные продолжительности крекинга при различных температурах, необходимые для превращения 10% различных ароматических углеводородов (табл. 14).

В заключение приводим данные по изменению давления при крекинге ароматических углеводородов в автоклаве (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15

Изменение давления при крекинге ароматических углеводородов

№ опы-та	Наименование углеводорода	t крекинга (в $^\circ C$)	Начальное давление при крекинге (в атм.)	Количество превращенного углеводорода (в %)	Приращение давления за время крекинга (в %)
3	Нафталин	550	62	36	10
6	Фенатрен	475	11	15	9
16	Альфа-метилнафталин	450	24	51	0
19	Бета-метилнафталин	450	24	46	0
21	1,6-диметилнафталин	450	19	27	42
24	2,6-диметилнафталин	450	18	7	0
26		475	24	28	50
28	Аценафтен	425	11	11	0
31		450	17	(85)	389
33	Дифенил	525	48	66	35
35	Дифенил	550	50	78	106

Примечание. Давление определялось по манометру с точностью до 1 атм.

Если считать, что реакция крекинга нафталина протекает по уравнению $2C_{10}H_8 \rightleftharpoons C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7 + H_2$, то крекинг указанного углеводорода не должен сопровождаться повышением давления. В действительности же превращение 36% нафталина сопровождалось повышением давления на 10% против начального. Это следует объяснить тем, что при крекинге нафталина, наряду с реакциями конденсации, имеют также место реакции распада молекулы нафталина с образованием углеводородных газов.²

При крекинге метилированных гомологов нафталина давление не изменяется, по крайней мере при небольшой глубине крекинга. Так, напр., при крекинге 2,6-диметилнафталина давление оставалось постоянным до 7% превращения углеводорода. Превращение 28% последнего сопровождалось уже повышением давления на 50%. Монометилированные гомологи нафталина не изменяют давления при крекинге даже в случае превращения 50% углеводорода. Это указывает, очевидно, на то, что реакция крекинга указанных углеводородов идет с сохранением исходного числа молекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приводим экспериментальные данные по крекингу амилтолуола и гексадецилбензола, а также пересчет ранее полученных экспериментальных данных⁶ по крекингу цимола. Методика крекинга и составление баланса продуктов крекинга описана была в 1-й статье настоящей серии.⁴ Потери при перегонке распределялись между всеми отогнанными фракциями пропорционально их выходам.

Баланс продуктов крекинга цимола приводится в табл. 16.

ТАБЛИЦА 16
Баланс продуктов крекинга цимола
(425°, давл. 85—90 атм., 180 мин.)

№ п/п.	Пределы кипения фракций (в °C)	d_4^{15}	Иодное число	Выход, вес. %	
				фактиче- ский	исправлен- ный
1	Газы и потери	—	—	5.3	5.3
2	До 95	—	—	0.4	0.4
3	95—122	0.833	—	1.4	1.4
4	122—150	0.849	—	2.7	2.8
5	150—175	0.858	9.3	12.5	12.8
6	175—180	0.859	—	69.5	71.1
7	Остаток выше 180	0.913	—	6.2	6.2
8	Потери при перегонке	—	—	2.0	—

На основании температуры кипения и констант фракции 150—175° (12.8%) и 175—180° (71.1%) принимаем за неизмененный цимол. Количество регенерированного цимола находим равным 83.9% или, округленно, 84%. Количество превращенного цимола равно 16%.

Изоамилтолуол, уд. веса (при 15°) 0.875, был получен от фирмы Шухард и имел следующий фракционный состав:

188—205°	20.9%	Ост. > 208°	5.2
205—208°	72.7	Потери	1.2

Крекинг его при 425° в течение 180 мин. дал результаты (табл. 17):

ТАБЛИЦА 17
Баланс продуктов крекинга амилтолуола (изо)
Условия крекинга: 425°, 70 атм., 180 мин. Загрузка — 200 г

№ п/п.	Пределы кипения фракций (в °C)	Давление (в мм рт. ст.)	d_4^{15}	Иодное число	Выход, вес. %	
					факти- ческий	испра- вленный
1	Газы и потери	—	—	—	9.0	9.0
2	До 60	—	—	26.9	0.4	0.4
3	60—95	—	—	7.4	0.5	0.6
4	95—122	—	0.861	3.8	2.0	2.2
5	122—150	—	0.867	1.7	14.2	15.6
6	150—200	—	0.870	6.1	43.9	48.4
7	200—220	—	0.889	22.4	12.0	13.2
8	До 200	15	0.942	61.5	2.8	3.1
9	200—250	15	1.060	29.6	2.2	2.4
10	250—300	15	1.026	23.1	3.9	4.3
11	Остаток выше 300	15	1.181	—	0.8	0.8
12	Потери при перегонке	—	—	—	8.3	—

Фракции 150—200° и 200—220° принимаем за неизменный амилтолуол. Судя по константам, в указанных фракциях содержались также иные примеси. С другой стороны, потери при крекинге отнесены к газам крекинга. Таким образом обе ошибки в большей или меньшей степени компенсируют друг друга, и можно полагать, что конечная ошибка окажется небольшой. Количество превращенного амилтолуола равно 38% (с округлением до 1).

Гексадецилбензол (2-фенилгексадекан) был получен путем конденсации бензола к гексадециленом в присутствии безводного хлористого алюминия. Методика синтеза подробно описана в другом месте.¹³ Исходный гексадецилбензол имел уд. вес (15°) 0.878 и подное число 4.1. При перегонке в вакууме он разбился на следующие фракции:

222 — 264°/10 мм	94.1%
Остаток > 264°/10 мм	2.9
Потери	3.0

При крекинге гексадецилбензола (425°, 60 мин.) получены были следующие результаты (табл. 18).

ТАБЛИЦА 18

Баланс продуктов крекинга гексадецилбензола
(2-фенилгексадекана)

Условия крекинга: 425°, 30 атм., 60 мин. Загрузка — 200 г

№ п/п.	Пределы кипения фракции (в °С)	Давление (в мм рт. ст.)	d_4^{15}	Подное число	Выход, вес. %	
					фактический	исправленный
1	Газы и потери	—	—	—	5.5	5.5
2	До 60	—	0.649	—	0.6	0.6
3	60—95	—	0.721	11.9	1.8	1.8
4	95—122	—	0.792	11.2	5.8	5.9
5	122—150	—	0.804	7.4	5.5	5.6
6	150—200	—	0.794	8.5	6.6	6.7
7	200—212	—	—	7.6	2.7	2.7
8	До 160	12	0.812	3.0	17.1	17.4
9	160—202	12	0.818	2.8	15.2	15.6
10	202—240	12	0.868	0.0	38.5	34.2
11	Остаток выше 240	12	0.981	0.0	4.1	4.1
12	Потери при перегонке	—	—	—	1.6	—

Судя по температуре кипения и константам весь неизменившийся гексадецилбензол находится во фракции 202—240° (12 мм), которая содержит только небольшое количество посторонних примесей. Таким образом количество превращенного гексадецилбензола равно (100 — 34 =) 66%.

Выводы

1. Описана кинетика крекинга под давлением следующих ароматических углеводородов: нафталина, фенантрена, антрацена, дифенила, метилированных гомологов нафталина, дифенилметана, трифенилметана, аценафтена, флуорена, дибензила, изоамилтолуола и гексадецилбензола.

2. На основании экспериментальных данных по кинетике крекинга нафталина и фенантрена для реакции крекинга под давлением всех ароматических углеводородов принимается 1-й кинетический порядок.

3. Энергия активации реакции крекинга под давлением нафталина равна 93 000 кал., а фенантрена — 98 500 кал.

4. На всех последованных ароматических углеводородов нафталина обладает наибольшей термической устойчивостью.

5. Если скорость крекинга нафталина при 500° принять за единицу, то скорость крекинга дифенила и фенайтрена при этой же температуре выразится соответственно цифрами 20 и 94. Бензол обладает примерно такой же термической устойчивостью, как и дифенил.

6. Антрацен крекируется в 370 раз быстрее изомерного углеводорода фенайтрена (при 450°). Это различие в кинетике крекинга двух изомерных углеводородов объясняется тем, что одно из колец антрацена имеет только две двойных связи и представляет собой дигидробензольную или диеновую группировку, которая, естественно, является значительно менее устойчивой, чем бензольная группировка. Что же касается фенайтрена, то в последнем все три кольца имеют по три двойных связи.

7. По скорости крекинга антрацен весьма приближается к нормальному додекану. Константы скорости крекинга указанных углеводородов при 450° равны соответственно $3,2 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$ и $5,0 \cdot 10^{-4}$ сек. $^{-1}$.

8. По аналогии с антраценом можно ожидать малой термической устойчивости для ряда других ароматических углеводородов, имеющих, подобно антрацену, одно или несколько колец с двумя двойными связями, как, напр., пирен, бензапирен, бензантрацен и т. д.

9. На основании имеющихся экспериментальных данных и теоретических соображений для реакции крекинга под давлением гомологов бензола приняты следующие значения величины энергии активации: для толуола — 70 000 кал., для алкилбензолов с общим числом углеродных атомов менее 11 — 65 000 кал., для алкилбензолов с общим числом углеродных атомов 11 и более — 60 000 кал.

10. Начиная от гексилбензола, зависимость константы скорости крекинга при 425° моноалкилбензолов от числа углеродных атомов выражается следующим уравнением:

$$\lg k = \lg(n - 2,4) + 14,04 - \frac{18180}{T},$$

где n — число углеродных атомов молекулы алкилбензола, начиная от 12 и выше.

11. Замещение в молекуле толуола одного водородного атома фенильной группой вызывает увеличение скорости крекинга примерно в 1,7 раза.

12. При увеличении молекулярного веса арилла в алкилированных ароматических углеводородах константа скорости крекинга увеличивается. Так, альфа-метилнафталин крекируется, примерно, в 8 раз быстрее толуола.

13. Скорость крекинга альфа-метилнафталина, примерно, в 3—4 раза больше скорости крекинга бета-метилнафталина. В таком же соотношении находятся между собой скорости крекинга 1,6- и 2,6-диметилнафталинов.

14. На основании экспериментальных данных и теоретических соображений энергию активации реакции крекинга всех ароматических углеводородов, содержащих связь $C_{аром.} - C_{алиф.}$, можно принять равной 70 000 кал.

15. По скорости крекинга все ароматические углеводороды могут быть разбиты на три группы, в зависимости от наличия в них тех или иных связей $C - C$. К 1-й, наиболее стойкой в термическом отношении группе, относятся углеводороды, содержащие исключительно связи $C_{аром.} - C_{аром.}$ (бензол, дифенил, нафталин, фенайтрен и т. д.). Ко 2-й группе относятся углеводороды, содержащие также одну или несколько связей $C_{аром.} - C_{алиф.}$ (толуол, ксилолы, метилнафталин, дифенилметан, флуорен и т. д.).

Наконец, в 3-й группе относятся углеводороды, содержащие в себе одну или несколько связей $C_{алиф.} - C_{алиф.}$. В среднем 2-я группа крекируется (при 500°) в 13 раз быстрее 1-й, а 3-я группа — в 13 раз быстрее 2-й. По скорости крекинга парафиновые углеводороды вполне уместаются в 3-ю группу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Краснокутский и М. С. Немцов. Ж. О. Х., 4, № 1, 132—144 (1934).
2. М. Д. Тиличев и В. К. Шитиков. Нефт. хоз., 18, № 1, 51—58 (1937). — 3. То же. Статья 2-я. Крекинг дифенила, дифенилметана, трифенилметана и флуорена. Х. Тв. Топл., 8, № 6, 549—564 (1937). — 4. М. Д. Тиличев. Ж. Пр., X, 12, 1, 106—112 (1939). — 5. L. F. Pioner and W. C. Lothrop. J. Am. Chem. Soc., 58, № 5, 749—753 (1936). — 6. A. N. Sachanen and M. D. Tilitschev. Ber., 62, № 3, 658—677 (1929). — 7. М. Д. Тиличев и В. К. Шитиков. Тв. Топл., 8, № 10, 876—890 (1937). — 8. R. N. Pease and S. M. Morton. J. Am. Chem. Soc., 55, № 8, 3190—3200 (1933). — 9. М. Д. Тиличев. Кинетика и химия крекинга углеводородов, 1937, 26. Диссертация. Хранится в библиотеке Химического института 1-го МГУ. — 10. М. Д. Тиличев и В. К. Шитиков. Х. Тв. Топл., 8, № 7 (1937). — 11. O. Schmidt. Ber., 68, № 6, 1026—1028 (1935); ZS. Elektr. ang. phys. chem., 43, № 11, 853—858 (1937). — 12. Н. В. Сиджвик. Природа связей в химических соединениях. Лгр. ОНТИ, Химтеорет. (1936). — 13. М. Д. Тиличев и К. С. Курьиндн. Нефт. Хоз., XI, № 11, 586—598 (1930).

Поступило в Редакцию
14 ноября 1938 г.

LA CINÉTIQUE DU CRACKING DES HYDROCARBURES SOUS PRESSION

III. LE CRACKING DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

M. D. Tilichejev

En se basant sur les matériaux littéraires disponibles et les données expérimentales supplémentaires, on a élaboré des données unifiées sur la cinétique du cracking sous pression des hydrocarbures aromatiques suivants: le benzène, la naphthaline, le phrénanthrène, le diphenyle, l'anthracène, les homologues méthylisés de la naphthaline, le méthane diphenylique, le méthane triphenylique, l'acénaphthène, le fluorène, la dibenzyle, le toluène izoamylique et le benzène hexadécylique. On a établi quelques lois qui expriment la dépendance de la valeur de l'énergie d'activation et de la vitesse du cracking des hydrocarbures aromatiques de leur structure et de leur poids moléculaire.

РАСТВОРЕНИЕ В ФЕНОЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА
РАЗЛИЧНЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

И. Б. Раппопорт и А. Д. Худякова

Москва. Всесоюзный Институт искусственного жидкого топлива и газа

Большая часть из применявшихся первое время растворителей для экстракции углей (этиловый спирт, ацетон, смесь спирта с бензолом, бензол и т. п.) извлекали сравнительно небольшое количество вещества.

Для возможно большего растворения угольного вещества применяют пиридин, фенол, тетралин и другие растворители.

Так, Bedson¹ при экстракции длиннопламенного газового угля пиридином получил до 33% экстракта, а Page и Hadley² при экстракции каменных углей Illinois'a фенолом получили около 40% экстракта. Почти полного растворения угольного вещества достигли Pott и Brosche,³ экстрагируя различные угли смесью фенола, нафталина и тетралина. Последние авторы с помощью этого растворителя перевели в раствор каменные угли на 80%, бурые угли на 90%.

A. Gillet,⁴ при применении антраценового масла в смеси с олеином, с β -нафтолом или с фенолом, растворили каменные угли на 90—94%. M. Regierga⁵ изучал растворение каменных углей в анилине, пиридине, хинолине и антраценовом масле. Каменный уголь в антраценовом масле под давлением водорода был им растворен при температуре 390—400°C на 94.7%.

Из многочисленных опробованных растворителей углеводороды алифатического ряда обладают значительно меньшей растворяющей способностью, чем углеводороды ароматического ряда.

Указание на это можно найти и у Bakes⁶ и у М. Кузнецова.⁷ М. Кузнецов,⁷ испытывая различные растворители, пришел к выводу, что наличие в молекуле группы (NH₂) и группы (OH) значительно усиливает растворяющее действие. Примерно к таким же выводам пришел и Asbury⁸ на основании своих исследований; последний разбивает все растворители на две группы: на группу „полярных растворителей“ (фенол, анилин) и на группу „неполярных растворителей“ (бензол, тетралин). „Полярные растворители“, как указывает Asbury, обладают значительно большей растворяющей способностью.

М. Кузнецов и Нестеренко⁹ экстрагировали уголь марки „ПЖ“ в автоклаве различными растворителями и получили высокие выходы экстракта, а последовательная экстракция под давлением — фенолом, пиридином и нафталином — позволила им извлечь из угля этой марки около 84% органического вещества.

Указанные выше работы, а также целый ряд других работ, проведенных по экстракции, позволяют сделать некоторые обобщения, а именно:

1. Растворимость угольного вещества возрастает с возрастанием температуры кипения растворителя при условии, что химический характер растворителя и растворяемого вещества (угля) близки между собой.

2. Растворение углей протекает при температуре ниже температуры разложения угольного вещества.

Уже в настоящий момент в литературе намечаются два взгляда на процесс растворения углей. Одни исследователи рассматривают процесс растворения сложного агрегата угольного вещества как процесс деполимеризации. Другие исследователи, как, напр., Kreulen,¹⁰ рассматривая уголь как коллоидную

систему, считают что растворитель действует диспергирующим и пептизирующим образом на уголь. Нам кажется, что нет еще в настоящий момент достаточных оснований к утверждению того или иного взгляда. Пока что имеющиеся данные позволяют считать, что при процессе растворения углей имеет место для ряда углей, на ряду с процессом деполлимеризации угольного вещества, и процессы диспергирования и пептизирования. В этом мы вполне согласны с мнением М. Кузнецова и Л. Нестеренко.⁹

Работами ряда исследователей установлено, что растворение угольного вещества протекает более энергично под давлением водорода.

С целью выяснения условий растворения отдельных горючих ископаемых в различных растворителях под давлением водорода и были поставлены специальные исследования.

Разрешение этого вопроса представляется нам весьма важным с точки зрения переработки углей на моторное топливо методом деструктивной гидрогенизации; поэтому нам кажется, что изучение условий растворения сложного угольного вещества должно протекать в двух направлениях, а именно:

- 1) растворение под давлением водорода и
- 2) растворение в высококипящих растворителях под давлением только паров растворителя.

Настоящее исследование было посвящено изучению растворения различных горючих ископаемых в феноле под давлением водорода. Результаты, приведенные ниже, показывают, что при температуре 375° количество растворимых веществ при однократной экстракции для различных горючих ископаемых различно. Так богхед растворяется на 98.40% , черемховский уголь на 61.7% и другие угли на $34-27\%$. Повторная экстракция дает возможность уже растворить от всего угольного вещества $48-78\%$.

Предварительные исследования, проведенные с экстрактами, позволяют считать, что уголь представляет собой комплекс сравнительно небольших единиц — сильно заполимеризованных.

Весьма интересные результаты были получены при определении содержания парафина и асфальтенов в экстрактах. Горючие ископаемые, способные плавиться, показывают высокое содержание асфальтенов и парафина. Угли, обладающие способностью плавиться и спекаться, содержат в экстракте большое количество асфальтенов и небольшое количество парафина. Угли, не обладающие способностью спекаться и плавиться, содержат асфальтенов и парафинов, примерно, в одинаковом количестве, причем содержание парафинов значительно выше, а асфальтенов значительно ниже, чем у второй группы углей.

Дальнейшие исследования, ведущиеся нами в этом направлении, может быть, дадут возможность несколько вскрыть завесу над природой коксуемых углей.

Экспериментальная часть

I. Условия опытов

Опыты проводились в двухлитровом автоклаве, обогреваемом электрической печью, при постоянном перемешивании, под давлением водорода. Начальное давление водорода 80 атм.

Скорость нагрева 3.3° в 1 мин. Продолжительность нагрева при температуре опыта — 1 час. Во всех опытах загрузка составляла 200 г (100 г фенола и 100 г угля).

После окончания опыта содержимое автоклава разбавлялось бензолом и фильтровалось через воронку Бюхнера.

Твердый остаток переносился с воронки Бюхнера в гильзу аппарата Соколета, где и экстрагировался вначале смесью спирто-бензола (1:1), а затем чистым спиртом до полного удаления фенола (проба с хлорным железом).

Твердый остаток, освобожденный от фенола, сушился в токе углекислого газа в электрическом сушильном шкафу при 100—102° до постоянного веса. После определения выхода твердого остатка, последний доводился до воздушно-сухого состояния и в нем определялось процентное содержание влаги и золы. Из веса сухого твердого остатка вычитался вес содержащейся в нем сухой золы, и определялось таким образом количество нерастворенного угля. Кроме того, выход растворимых веществ определялся непосредственным взвешиванием экстракта после отгонки от него фенола в вакууме или в токе CO₂ до 200° и высушивания до постоянного веса.

Все полученные данные отнесены к количеству загруженной горючей массы угля.

II. Выяснение зависимости между температурой и количеством растворимых веществ при экстракции черемховского угля

Для выяснения количества растворимых веществ при экстракции фенолом были опробованы следующие температуры: 250, 300, 350, 375, 400 и 420°.

С повышением температуры выход экстрагируемых веществ увеличивается, достигая максимума при 375°; дальнейшее повышение температуры сказывается на уменьшении количества экстрагируемых веществ. Так, при температуре 375° получено 66.6% экстракта (считая на горючую массу загруженного угля), при 350° — 51.4%, а при 400° — 41.33% (табл. 1). Падение в выходе экстрагируемых веществ с повышением температуры является следствием процесса разложения как остаточного угля, так, повидимому, и экстракта, поэтому на полное растворение угля такие факторы, как температура, продолжительность нагрева до температуры экстракции и время экстракции, оказывают весьма существенное влияние.

ТАБЛИЦА 1

Экстракция черемховского угля при различных температурах

№ опыта	t опыта (в град.)	Растворенная горючая масса угля (в %)
1	250	13.7
2	300	32.4
3	350	51.4
4	375	66.5
5	400	41.33
6	420	31.8

III. Выяснение растворимости других горючих ископаемых при оптимальных условиях для черемховского угля

Для исследования были взяты следующие горючие ископаемые: хахарейский богхед, черемховский уголь зумпфового пласта, челябинский уголь, райчихинский уголь и угли Кузнецкого бассейна — прокопьевский, ленинский уголь журинского пласта, ленинский уголь болдыревского пласта. Элементарный анализ этих углей дан в табл. 2. Как видно из этой таблицы, взятые образцы

ТАБЛИЦА 2

Название проб	A ^r	C ^r	H ^r	N ^r	S ^r	O ^r	V ^r
Райчихинский уголь, пластовая проба	9.59	70.34	4.07	0.81	0.75	24.08	43.57
Челябинский уголь	11.61	71.81	4.94	1.80	1.16	20.29	40.53
Богхед	17.52	77.16	10.17	1.02	1.23	10.42	88.02
Прокопьевский уголь	8.57	87.32	4.86	2.18	0.95	4.69	21.89
Черемховский уголь зумпфового пласта	16.85	76.35	5.67	1.32	1.28	15.38	44.35
Ленинский уголь журинского пласта	4.00	78.16	5.55	1.93	0.19	14.17	45.23
Ленинский уголь болдыревского пласта	—	82.49	5.67	2.86	0.39	—	39.46

углей достаточно полно представляют собой основную гамму горючих ископаемых. В числе взятых (образцов) имеется также кокоующийся уголь Проконьевского месторождения.

Температура, оптимальная для экстракции черемховского угля (375°), конечно, может не являться таковой для всех взятых нами углей. По данным Pott и Broche,³ оптимальной температурой для экстракции угля является температура, лежащая немного ниже температуры разложения его.

Однако для большинства углей наилучшей температурой растворения является температура, лежащая в интервалах 370—410°. Исходя из этого положения, представлялось интересным определить растворимость разнообразных горючих ископаемых в феноле при температуре 375°.

Условия ведения опытов и получения экстрактов были те же, что и при нахождении оптимальной температуры для экстракции фенолом черемховского угля.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Наименование углей	Получено (в вес. %) на горючую массу угля			
		экстракта	горючей массы тв. остатка	Потери	экстракта в результате двукратной экстракции
11	Богхед Хахарейский, толстая плита	98.89	—	1.61	—
4	Черемховский уголь зумпфового пласта	61.56	33.56	4.78	77.94
10	Райчихинский уголь (пластовая проба)	34.12	62.74	3.14	54.30
8	Ленинский уголь журинского пласта	28.70	71.22	0.08	51.58
9	Челябинский уголь	27.34	69.59	3.07	48.67

Полученные фенольные экстракты сушились и сохранялись все время в вакуум-экспикаторе. Результаты экстракции вышеперечисленных углей приведены в табл. 3. Несколько неожиданным для нас явилось почти полное растворение в феноле богхеда. Большой выход экстракта (61.66%) был получен при экстракции черемховского угля. Челябинский уголь и ленинский уголь журинского пласта дали почти одинаковый выход экстракта (27.3—28.7%). Райчихинский уголь дал немного больший процент выхода экстракта — 34.12%. Наименьшее количество экстракта было получено из Проконьевского угля — 11%. Повторная экстракция полученных остаточных углей при температуре и под давлением водорода дала вновь довольно значительный выход экстракта — 21.33% для челябинского угля, 22.98% для ленинского угля журинского пласта, 16.28% для черемховского угля и 20.18% для райчихинского угля, считая на горючую массу угля.

Таким образом суммарный выход экстракта, при двукратной экстракции, как это видно из табл. 3, достигает для черемховского угля 77.94%, для райчихинского 54.30%, для ленинского угля журинского пласта 51.68%, для челябинского угля 48.67%.

IV. Исследование полученных фенольных экстрактов

Полученные экстракты весьма сильно отличались друг от друга по внешнему виду. Экстракт из хахарайского богхеда имел вид черной, вязкой, мазеподобной жидкости, сильно прилипающей к стеклу (т. пл. 44.5—45.5°). Экстракты из челябинского и райчихинского угля — густые жидкости с зеленоватым оттенком, плавящиеся при низкой температуре. Экстракт из райчихинского

углей достаточно полно представляют собой основную гамму горючих ископаемых. В числе взятых (образцов) имеется также коксующийся уголь Прокопьевского месторождения.

Температура, оптимальная для экстракции черемховского угля (375°), конечно, может не являться таковой для всех взятых нами углей. По данным Pott и Broche,³ оптимальной температурой для экстракции угля является температура, лежащая немного ниже температуры разложения его.

Однако для большинства углей наилучшей температурой растворения является температура, лежащая в интервалах 370—410°. Исходя из этого положения, представлялось интересным определить растворимость разнообразных горючих ископаемых в феноле при температуре 375°.

Условия ведения опытов и получения экстрактов были те же, что и при нахождении оптимальной температуры для экстракции фенолом черемховского угля.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Наименование углей	Получено (в вес. %) на горючую массу угля			
		экстракта	горючей массы тв. остатка	Потери	экстракта в результате двукратной экстракции
11	Богхед Хахарейский, толстая плита	98.39	—	1.61	—
4	Черемховский уголь зумффового пласта	61.56	33.56	4.78	77.94
10	Райчихинский уголь (пластовая проба)	34.12	62.74	3.14	54.30
8	Ленинский уголь журинского пласта	28.70	71.22	0.08	51.58
9	Челябинский уголь	27.34	69.59	3.07	48.67

Полученные фенольные экстракты сушились и сохранялись все время в вакуум-эксикаторе. Результаты экстракции вышеперечисленных углей приведены в табл. 3. Несколько неожиданным для нас явилось почти полное растворение в феноле богхеда. Большой выход экстракта (61.66%) был получен при экстракции черемховского угля. Челябинский уголь и ленинский уголь журинского пласта дали почти одинаковый выход экстракта (27.3—28.7%). Райчихинский уголь дал немного больший процент выхода экстракта — 34.12%. Наименьшее количество экстракта было получено из Прокопьевского угля — 11%. Повторная экстракция полученных остаточных углей при температуре и под давлением водорода дала вновь довольно значительный выход экстракта — 21.33% для челябинского угля, 22.98% для ленинского угля журинского пласта, 16.28% для черемховского угля и 20.18% для райчихинского угля, считая на горючую массу угля.

Таким образом суммарный выход экстракта, при двукратной экстракции, как это видно из табл. 3, достигает для черемховского угля 77.94%, для райчихинского 54.30%, для ленинского угля журинского пласта 51.68%, для челябинского угля 48.67%.

IV. Исследование полученных фенольных экстрактов

Полученные экстракты весьма сильно отличались друг от друга по внешнему виду. Экстракт из хахарейского богхеда имел вид черной, вязкой, мажуподобной жидкости, сильно прилипающей к стеклу (т. пл. 44.5—45.5°). Экстракты из челябинского и райчихинского угля — густые жидкости с зеленоватым оттенком, плавящиеся при низкой температуре. Экстракт из райчихинского

угля плавился при 35—36°, а экстракт из челябинского угля при 39° (среднее из двух определений). Экстракты из других исследованных углей имели различных оттенков — от почти черного цвета (экстракт из черемховского угля) до светлорыжевого (экстракт из прокопьевского угля). Экстракты из этих углей плавятся значительно выше; так, экстракт из ленинского угля журинского пласта плавился при 55°, из черемховского угля при 70°, из ленинского угля болдыревского пласта при 123° и из прокопьевского угля при 103° (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Определение температуры плавления экстрактов по Кремер-Сарнову

Наименование экстрактов	Опред. № 1 (град.)	Опред. № 2 (град.)
Экстракт из челябинского угля	38	40
Экстракт из райчихинского угля	35	36
Экстракт из богхеда	44.5	45.5
Экстракт из ленинского угля журинского пласта	55	55
Экстракт из черемховского угля	69	70.5
Экстракт из ленинского угля болдыревского пласта	—	123
Экстракт из прокопьевского угля	—	103

ТАБЛИЦА 5

Молекулярный вес экстрактов

Наименование экстрактов	Опред. № 1	Опред. № 2	Среднее из двух опред.
Экстракт из богхеда	295.1	—	—
Экстракт из райчихинского угля	309.1	304.0	306.5
Экстракт из челябинского угля	295.4	296.7	296.0
Экстракт из ленинского угля журинского пласта	343.1	347.1	345
Экстракт из ленинского угля болдыревского пласта	374.7	—	—
Экстракт из черемховского угля зумфого пласта	357.0	—	—
Экстракт из прокопьевского угля	374.1	377.6	375.8

Для всех выделенных экстрактов были определены молекулярные веса (криоскопическим методом в феноле). Величины их оказались довольно близкими между собой, несмотря на то, что экстракты были выделены из различных горючих ископаемых. Молекулярный вес экстрактов колеблется от 300 до 370 (табл. 5). Такой же порядок чисел для молекулярных весов получен и Asbury⁸ для нерастворимой в эфире части тетралинового, анилинового и фенольного экстракта. Небольшие молекулярные веса показывают на то, что все горючие ископаемые являются комплексом сравнительно небольших единиц, соединенных между собой в более высокомолекулярные агрегаты. Эти агрегаты деполимеризуются при экстракции под давлением. Что в данном случае мы имеем процесс деполимеризации, а не разрушения угольного вещества, свидетельствует содержание в составе газа лишь незначительного количества (следов) метановых углеводородов (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Состав газа, полученный при экстракции

	CO ₂	C _m H _n	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}
Богхед	1.45	—	0.95	97.81	0.29
Райчихинский уголь	2.89	0.2	1.16	95.28	0.45
Прокопьевский уголь	0.44	—	0.90	98.66	—

Аналогичное явление — деполимеризация части угольного вещества — наблюдал Фишер при экстракции под давлением битума „В“. По данным Asbury, при экстракции тетралином Pittsburgh seam cohle при температурах от 250 до 400° полученные нерастворимые в эфире части тетралинового экстракта имели различный молекулярный вес. При повышении температуры от 250 до 300° молекулярный вес увеличился с 305 до 407, при дальнейшем повышении температуры до 400° молекулярный вес уменьшился до 205°.

ТАБЛИЦА 7

Характеристика экстрактов

	Число кислотности	Число эфирности	Число омыления	Иодное число по Маргошесу
Экстракт из богхеда	2.6	10.6	13.2	40.8
Экстракт из райчихинского угля . .	1.6	10.2	11.8	59.2
Экстракт из челябинского угля	1.0	14.4	15.4	79.2
Экстракт из ленинского угля	1.0	15.3	16.3	77.6
Экстракт из черемховского угля . .	2.7	15.9	18.6	78.0

ТАБЛИЦА 8

Содержание карбонильных групп в фенольных экстрактах из углей в вес. % (по Эллису)

	Опред. № 1	Опред. № 2	Среднее
Экстракт из богхеда	1.31	0.91	1.11
Экстракт из райчихинского угля . .	0.95	1.03	0.99
Экстракт из челябинского угля . .	1.34	1.28	1.31
Экстракт из черемховского угля . .	1.14	—	1.14
Экстракт из ленинского угля	0.92	0.90	0.91

В экстрактах также были определены числа кислотности, омыления, иодные числа (по Маргошесу), а также процентное содержание карбонильных и метоксильных групп (табл. 7 и 8). Как числа кислотности, так и числа омыления оказались весьма низкими. Числа кислотности колеблются от 1 до 2.7, числа омыления — от 11.8 до 18.6%. Для экстрактов, выделенных из челябинского угля, черемховского и ленинского угля журиинского пласта, иодные числа оказались почти совершенно одинаковыми — 77.6—79.2; для райчихинского угля получена несколько меньшая величина — 59.2. Так как навеска экстракта из богхеда не полностью растворялась в растворителе, то найденное иодное число для него следует считать несколько заниженным.

ТАБЛИЦА 9

% нерастворимых в бензоле веществ

Наименование экстракта	% экстракта, нерастворимого в бензоле
Экстракт из богхеда	нет
Экстракт из райчихинского угля . .	7.52
Экстракт из челябинского угля . . .	11.42
Экстракт из ленинского угля журиинского пласта	11.06
Экстракт из черемховского угля зумифового пласта	19.03
Экстракт из прокопьевского угля . .	18.33
Экстракт из ленинского угля болдыревского пласта	47.28

Метоксильные группы определялись по методу Фибока и Швалпаха. Метоксильнов в фенольных экстрактах из богхеда, ленинского угля журиинского пласта, челябинского угля и черемховского угля не найдено. В фенольном экстракте из райчихинского угля найдены незначительные следы метоксильных групп (0.02—0.03%). Содержание карбонильных групп определялось по методу Эллиса. Содержание их колеблется от 0.9 до 1.3% (табл. 8).

Для дальнейшего исследования экстракты были разделены нами на две части — на растворимую в бензоле часть и на нерастворимую в нем часть.

В бензоле растворялось от 80 до 100% экстракта. Исключением является экстракт из ленинского угля болдыревского пласта, растворявшийся на 53% (табл. 9). Нерастворимая в бензоле часть дальше не исследовалась. В растворимой в бензоле части было определено содержание основных веществ (обработкой 10% серной кислотой), карбоновых кислот (обработкой 3% раствором двууглекислой соды), кислых веществ (обработкой 5% раствором едкого натра), асфальтенов и парафина (табл. 10.) Содержание карбоновых кислот колеблется от 0.02% (для экстракта из прокопьевского угля и из ленинского угля болдыревского пласта) до 0.42% (для экстракта из челябинского угля)

Наименьшее содержание оснований мы имеем в экстракте из богхеда — 0.35%, наибольшее в экстракте из челябинского угля — 2.38%. Как и следовало ожидать, наибольший процент кислых веществ оказался в экстрактах бурых углей — челябинском — 12.06% и райчихинском — 12.88%. В экстрактах из черемховского угля, прокопьевского угля, ленинского угля журинского и болдыревского пластов найдено почти одинаковое содержание кислых веществ, колеблющееся от 5.1 до 5.9%. В экстракте из богхеда их содержится лишь 1.09%.

После отделения оснований, карбоновых кислот и кислых веществ из тех же навесок экстракта были выделены сначала асфальтены (десятикратным разбавлением легким петролейным эфиром) и затем твердые парафины (вымораживанием из раствора ацетона) (табл. 10). Наименьшее количество парафина содержится в порошкообразных экстрактах. В экстракте из прокопьевского угля его содержится 1.31%, из ленинского угля болдыревского пласта — 1.49%, из ленинского угля журинского пласта — 4.32%, из черемховского угля — 1.62%. В мазеобразных экстрактах парафина содержится значительно

ТАБЛИЦА 10

Содержание оснований, карбоновых кислот, кислых веществ и др. в фенольных экстрактах

	Данные на экстракт, растворимый в бензоле						Данные на весь экстракт				
	оснований (в вес. %)	карбоновых кислот (в вес. %)	кислых веществ (в вес. %)	асфальтенов (в вес. %)	парафина (в вес. %)	плавления парафина (в град.)	оснований (в вес. %)	карбоновых кислот (в вес. %)	кислых веществ (в вес. %)	асфальтенов (в вес. %)	парафина (в вес. %)
Экстракт из богхеда	0.35	0.36	1.09	37.15	10.48	47	0.35	0.36	1.09	37.15	10.48
Экстракт из черемховского угля	2.16	0.29	6.32	33.91	2.13	58.5—59	1.75	0.23	5.11	27.46	1.62
Экстракт из прокопьевского угля	1.47	0.03	6.49	32.20	1.61	—	1.20	0.02	5.30	26.29	1.31
Экстракт из ленинского угля болдыревского пласта	2.9	0.04	10.56	25.97	2.84	—	1.53	0.02	5.57	13.69	1.49
Экстракт из ленинского угля журинского пласта	2.41	0.10	6.67	23.84	4.86	48—51	1.13	0.08	5.93	21.20	4.82
Экстракт из челябинского угля	1.27	0.48	13.62	14.93	10.63	42—45	2.38	0.42	2.06	13.22	9.42
Экстракт из райчихинского угля	0.90	0.28	13.93	14.59	15.52	—	0.83	0.25	12.88	13.48	14.35

больше; так, в экстракте из богхеда его содержится 10.48%, из челябинского угля — 9.42%, из райчихинского угля — 14.35%. Что касается асфальтенов, то здесь (за исключением экстракта из богхеда, содержащего 37.15% асфальтенов) мы имеем обратную картину — порошкообразные экстракты содержат значительно больший процент асфальтенов, чем мазеподобные. Так, мазеподобные экстракты из челябинского угля и из райчихинского угля содержат соответственно 13.22% и 13.48% асфальтенов, порошкообразные же от 21.2% до 27.46%. (Экстракт из прокопьевского угля содержит 26.29% асфальтенов, из черемховского угля 27.46%, из ленинского угля журинского пласта 21.20%). Приведенные данные по содержанию парафинов, асфальтенов и кислых веществ в экстрактах намечают некоторые весьма интересные зависимости между углями различных классов, могущие в дальнейших исследованиях дать целый ряд данных, позволяющих судить о характере и свойствах горючих ископаемых.

Заключение

1. При различных температурах экстрагируется из различных углей (в зависимости от происхождения и степени углефикации) различный процент угольного вещества.

2. На основании того, что при различных температурах получаются различные количества экстракта, следует, что при подборе соответствующих условий экстракции (температуры, продолжительности предварительного нагревания) уголь может быть полностью растворен.

Этот вывод вполне согласуется с данными, полученными другими исследователями.

3. При действии высоких температур в присутствии растворителей происходит деполимеризация угольного вещества без разрушения молекул; об этом свидетельствует наличие в составе газа, получающегося при экстракции, лишь незначительного количества метановых углеводородов.

Дальнейшие исследования в области изучения условий экстракции и самих экстрактов нами продолжаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bedson. — 2. S. W. Parr и H. F. Hadley. Fuel, 4, 31 (1925) — 3. Pott и Broche. Gluckauf, 903 (1933). — 4. A. Gillet. Bl. Soc. Chim. Belg., 43; № 1 (1934); 8—9 (1934). — 5. Pertierга. Fuel, № 13, 23 (1934). — 6. Vakes. Fuel Research. Tech. Paper, 5 (1933). — 7. М. Кузнецов. Х. Т. Т. 524 (1935). — 8. Asbury. Ind. Eng. Chem., 1303—1306 (1934). — 9. Кузнецов и Нестеренко. Х. Т. Т. 225 (1937). — 10. Kreulen (Крейлен) Основные направления химии и систематики углей, перев. Гос. изд. (1938).

Поступило в Редакцию
19 октября 1938 г.

LA DISSOLUTION DE DIFFÉRENTS MINÉRAUX COMBUSTIBLES DANS LE PHÉNOL SOUS PRESSION D'HYDROGÈNE

I. B. Rappoport et A. D. Chudjakova

1. On extrait à de différentes températures des différents charbons (avec dépendance de leur origine et du degré de carbonisation) un différent pour cent de matière carbonneuse.

2. Il s'en suit de l'obtention à de différentes températures de différentes quantités d'extrait que, dans le cas des conditions de l'extraction (la température, la durée de la chauffe préalable) dûment choisies, le charbon peut être entièrement dissout.

Les recherches dans le domaine de l'étude des extraits et des conditions de l'extraction sont continuées.

О НЕКОТОРЫХ СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ КОНСТАНТАМИ ФРАКЦИЙ ЖИДКИХ ТОПЛИВ

Н. В. Измайлов и А. И. Кучерова

В ранее опубликованных работах^{1,2,3} одним из нас в сотрудничестве с В. К. Никифоровым была высказана статистическая теория физико-химических свойств нефтей и предложен статистический способ изучения физико-химических свойств их фракций, наиболее целесообразный, по нашему мнению, в изучении поликомпонентных систем типа нефти, содержащих в своем составе очень много индивидуальных веществ.

Отправной точкой нашего метода является изучение методами статистики^{1,2} совокупностей отдельных, отличных по составу и строению, химических соединений, не взаимодействующих друг с другом, названных нами системами 1-го класса (нефть и аналогичные ей совокупности веществ, находящиеся в соприкосновении и взаимодействующих друг с другом, условимся называть системами 2-го класса). Получаемые при этом изучении систем 1-го класса соотношения оказались применимыми с некоторыми поправками для фракций нефтей³ продуктов перегонки каменноугольных смол,⁴ торфяных смол⁵ и т. д.

В настоящей работе мы этим же методом исследовали соотношение между молекулярной рефракцией фракций нефти и их температурой кипения, т. е. определили вид функций:

$$T_k = f(M_R), \quad (1)$$

где T_k — средняя температура кипения фракций в градусах Кельвина, а M_R — молекулярная рефракция фракций.

Система 1-го класса для исследования вида этой функциональной зависимости была построена, на основании имеющихся в справочнике „Технической энциклопедии“⁶ данных о 482 жидких соединениях, следующим образом: из

ТАБЛИЦА 1

№ п/п.	Температурный интервал (в °C) $t_1 - t_2$	Температурный интервал (в °K) $T_1 - T_2$	0.5 ($T_1 + T_2$)	Число соединений в интервале N	Среднестатистич.			$\bar{R} = \frac{\bar{n}^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} \cdot \frac{1}{\bar{d}}$	$\bar{M}_R = \frac{(\bar{n}^2 - 1) \bar{M}}{(\bar{n}^2 + 2) \bar{d}}$	$\alpha = \frac{0.5(T_1 + T_2)}{\sqrt{\bar{M}_R}}$
					$\bar{M} = \frac{\sum_N M}{N}$	$\bar{d}_4^{20} = \frac{\sum_N d_4^{20}}{N}$	$\bar{n}_D^{20} = \frac{\sum_N n_D^{20}}{N}$			
1	60—95	333—368	350.5	62	93.46	0.945	1.4118	0.2632	24.60	70.67
2	95—122	368—395	381.5	73	104.97	0.975	1.4253	0.2624	27.54	72.70
3	122—150	395—423	409	64	118.59	0.989	1.4384	0.2656	31.50	72.87
4	150—200	423—473	448	153	135.79	1.028	1.4672	0.2700	36.66	73.99
5	200—250	473—523	498	96	153.10	1.041	1.5070	0.2858	43.76	75.28
6	250—300	523—573	548	34	188.25	1.063	1.5138	0.2831	53.29	75.07
	—	—	—	482	—	—	—	—	—	средн. 73.43

справочника выписывались значения молекулярного веса, удельного веса и показателя преломления для соединений, кипящих в определенных температурных интервалах (близким к имеющимся данным по нефтям), и затем находились средние арифметические каждой константы для каждого температурного интервала. Результаты такой обработки представлены в табл. 1, содержащей указания на температурный интервал кипения в °С, в °К, среднюю температуру кипения интервала $0.5(T_1 + T_2)$ в °К, число соединений в интервале N, средние значения молекулярного веса, удельного веса и показателя преломления M, d_4^{20}, n_D^{20} для каждого интервала.

На основании полученных данных была найдена величина средне-статистической молекулярной рефракции (предпоследняя графа табл. 1) по известной формуле Лоренц-Лоренца

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

где \bar{M}_R — средне-статистическая молекулярная рефракция; \bar{n}_D^{20} — средний показатель преломления; \bar{M} — средний молекулярный вес и \bar{d}_4^{20} — средний удельный вес.

Зависимость между T_k и M_k согласно нашим исследованиям выражается достаточно точно формулой

$$T_k = \alpha \sqrt{\bar{M}_R}, \quad (2)$$

где: α — постоянная, равная 73.43. Вычисленные значения T_k по формуле (2) отклоняются от табличных незначительно. О пригодности этого уравнения можно судить и по последней графе табл. 1, где даны значения постоянной

$$\alpha = \frac{T_k}{\sqrt{\bar{M}_R}} = \frac{0.5(T_1 + T_2)}{\sqrt{\bar{M}_R}}.$$

Найденное уравнение (2) оправдывается и для гомологического ряда предельных жидких углеводородов (табл. 2).

Поскольку совокупность нефтяных фракций в известной мере напоминает гомологический ряд и поскольку нефть отличается от систем 1-го класса лишь

наличием взаимодействия своих компонентов, постольку мы вправе ожидать, что уравнение (2) будет оправдываться и для нефтей с некоторыми поправками на взаимодействие компонент.

Правильность этих соображений для фракций нефти была проверена на основании данных Саханова и Вирабянц.⁷ К сожалению, молекулярный вес приводится в их работе только для фракций с

ТАБЛИЦА 2

	M	T_k	M_R	R	$\alpha = \frac{T_k}{\sqrt{M_R}}$
$C_5 H_{12}$	72.00	309.2	25.29	0.8507	61.48
$C_6 H_{14}$	86.11	341.9	29.91	0.8473	62.52
$C_7 H_{16}$	100.13	371.4	34.53	0.8448	63.20
$C_8 H_{18}$	114.14	398.8	39.14	0.8429	63.75
$C_9 H_{20}$	128.16	422.5	43.76	0.8414	63.87
$C_{10} H_{22}$	142.2	446.0	48.38	0.8402	64.12
$C_{11} H_{24}$	156.2	467.0	53.00	0.8393	64.15
$C_{12} H_{26}$	170.2	488	57.62	0.8385	64.29
$C_{13} H_{28}$	184.2	507	62.23	0.8378	64.27
$C_{14} H_{30}$	198.2	525	66.85	0.8373	64.21
$C_{15} H_{32}$	212.3	544	71.47	0.8365	64.30

300° С, так что мы не имели возможности проверить формулу (2) на низкокипящих фракциях. Однако можно с уверенностью утверждать, что формула (2) пригодна для всех фракций, так как расчеты, произведенные с вычисленными нами молекулярными весами по формуле Никифорова и Измайлова³

$$T = \alpha \sqrt{M} \quad (3)$$

ТАБЛИЦА 8

Температурный интервал кипения фракций (в °К) $T_1 - T_2$	$0.5 (T_1 - T_2)$	Молекулярный вес фракции M	Удельный вес d_{15}^{15}	Показатель преломления n_D^{15}	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	$K = \frac{0.5 (T_1 + T_2)}{\sqrt{M_R}}$
1	2	3	4	5	6	7	8

1. Грозненская парафинистая фонтанная

338—368	350.5	—	0.706	1.3994	0.3429	—	—
368—395	381.5	—	0.737	1.4114	0.3372	—	—
395—423	409	—	0.757	1.4219	0.3356	—	—
423—473	448	—	0.782	1.4353	0.3339	—	—
473—523	498	—	0.804	1.4523	0.3357	—	—
523—573	548	—	0.830	1.4614	0.3309	—	—
573—623	598	217	0.836	1.4668	0.3318	72.00	70.48
623—673	648	265	0.846	1.4727	0.3314	87.82	69.15
673—723	698	316	0.864	1.4734/35°	0.3240*	102.67*	68.89*
723—773	748	370	0.878	1.4820/37.5°	0.3247*	120.14*	68.24*
773—823	798	421	0.897	1.4895/43	0.3220*	135.56*	68.54*

2. Грозненская беспарафинистая

333—368	350.5	—	0.708	1.4002	0.3425	—	—
368—395	381.5	—	0.746	1.4171	0.3372	—	—
395—423	409	—	0.767	1.4289	0.3361	—	—
423—473	448	—	0.798	1.4467	0.3346	—	—
473—523	498	—	0.842	1.4690	0.3308	—	—
523—573	548	—	0.876	1.4868	0.3382	—	—
573—623	598	199	0.886	1.4917	0.3273	65.13	74.10
623—673	648	248	0.900	1.4995	0.3265	80.97	72.01
673—723	698	290	0.915	1.5075	0.3255	94.40	71.84
723—773	748	303	0.929	1.5149	0.3245	98.32	75.43
773—823	798	386	0.943	1.5212	0.3230	124.68	71.46

3. Калужская

473—523	498	—	0.851	1.4638	0.3241	—	—
523—573	548	—	0.879	1.4796	0.3230	—	—
573—623	598	232	0.894	1.4889	0.3228	74.89	69.10
623—673	648	265	0.916	1.5039	0.3232	85.65	70.02
673—723	698	308	0.934	1.5178	0.3243	99.88	69.84
723—773	748	346	0.946	1.5245	0.3237	112.00	70.68
773—823	798	428	0.952	1.5275	0.3232	138.33	67.85
					0.3235		

4. Сураханская

368—395	381.5	—	0.760	1.4177	0.3314	—	—
395—423	409	—	0.779	1.4285	0.3306	—	—
423—473	448	—	0.810	1.4465	0.3296	—	—

* Значение несравнимо с другими, как полученное из n_D при другой температуре.

(Продолжение)

Температурный интервал кипения фракций (в °К) $T_1 - T_2$	$0.5 (T_1 - T_2)$	Молекулярный вес фракции M	Удельный вес d_{15}^{15}	Показатель преломления n_D^{15}	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot d$	$M_R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	$K = \frac{0.5 (T_1 + T_2)}{\sqrt{M_R}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
473—523	498	—	0.829	1.4586	0.8295	—	—
523—573	548	—	0.836	1.4650	0.8307	—	—
573—623	598	209	0.843	1.4677	0.8296	68.89	72.03
623—673	648	259	0.850	1.4709	0.8288	85.16	70.23
673—723	698	295	0.867	1.4792	0.8272	96.20	71.17
723—773	748	338	0.879	1.4758/45°	0.8205 *	108.33 *	71.86 *
773—823	798	398	0.890	1.4778/45°	0.8179 *	126.52 *	70.95 *

5. Балаханская

333—368	350.5	—	0.726	1.4104	0.8416	—	—
368—395	381.5	—	0.762	1.4222	0.8336	—	—
395—423	409	—	0.781	1.4321	0.8322	—	—
423—473	448	—	0.805	1.4452	0.8308	—	—
473—523	498	—	0.829	1.4582	0.8298	—	—
523—573	548	—	0.848	1.4699	0.8289	—	—
573—623	598	216	0.868	1.4799	0.8272	70.68	71.13
623—673	648	248	0.881	1.4862	0.8256	80.75	72.11
673—723	698	291	0.898	1.4990	0.8270	95.16	71.56
723—773	748	334	0.911	1.5016	0.8287	108.12	71.94
773—823	798	424	0.920	1.5074	0.8287	137.25	68.12

6. Биби-Эйбатская

368—395	381.5	—	0.750	1.4142	0.8338	—	—
395—423	409	—	0.778	1.4259	0.8314	—	—
423—473	448	—	0.808	1.4427	0.8279	—	—
473—523	498	—	0.849	1.4648	0.8255	—	—
523—573	548	—	0.870	1.4794	0.8262	—	—
573—623	598	207	0.874	1.4857	0.8283	67.96	72.54
623—673	648	245	0.888	1.4931	0.8278	80.19	72.36
673—723	698	285	0.905	1.5017	0.8259	92.88	72.43
723—773	748	343	0.917	1.5080	0.8251	111.51	70.83
773—823	798	396	0.928	1.5137	0.8243	128.42	70.42

7. Эмбо-Доссорская

368—395	381.5	—	0.747	1.4139	0.8344	—	—
395—423	409	—	0.771	1.4247	0.8314	—	—
423—473	448	—	0.799	1.4385	0.8239	—	—
473—523	498	—	0.836	1.4570	0.8258	—	—
523—573	548	—	0.858	1.4697	0.8250	—	—
573—623	598	—	—	—	—	—	—
623—673	648	254	0.881	1.4850	0.8253	82.63	71.29
673—723	698	310.8	0.886	1.4887	0.8256	101.20	69.39
723—773	748	364.4	0.891	1.4919	0.8256	118.65	70.27
773—823	798	435.9	0.897	1.4952	0.8252	141.75	67.02

* Значение несравнимо с другими, как полученное из n_D при другой температуре.

дают вполне удовлетворительные результаты. В табл. 3 и 4 приведены значения температурного интервала кипения фракций в °К, средняя температура кипения фракций $0.5 (T_1 + T_2)$ в °К, экспериментальные данные по M, d_{15}, n_D^{15} из работы Саханова и Вирабянц,⁷ значения удельной рефракции R , молекулярной рефракции M_R и величина

$$K = \frac{0.5 (T_1 + T_2)}{\sqrt{M_R}}$$

Как видим, значения K в достаточной мере постоянны, колеблясь, как то и следовало ожидать, для разных нефтей. Расчеты молекулярного веса по формуле (2) дают тот же порядок точности, что и уравнение Никифорова и Измайлова (3).

Из формулы (2) вытекает любопытное следствие. Если решить совместно уравнения (2) и (3), помня, что молекулярная рефракция равна произведению молекулярного веса на удельную рефракцию

$$M_R = MR,$$

где R — удельная рефракция, величина которой дается формулой

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

то тогда

$$R = \gamma_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad (4)$$

где γ — некоторая постоянная; другими словами, удельная рефракция фракций нефти есть величина постоянная (по крайней мере, в первом приближении).

Правильность этого вывода была проверена на многочисленном материале и оправдалась во всех

случаях как для широких, так, в особенности, для узких фракций нефтей (см. соответствующие графы в табл. 3 и 4 и табл. 5 для грозненского парафинового керосина, рассчитанных на основании данных работы⁸).

Из таблиц видно, что константность R сохраняется довольно хорошо, причем намечается некоторое незначительное падение величины R с температурой (в основном в 3-м и 4-м знаках), однако не являющееся постоянным. Константность R выступает особенно ярко, если рассматривать отдельно бензиновые и отдельно керосиновые и соляровые фракции. Средние значения величины R бензиновых, керосиновых и соляровых фракций на основании наших расчетов мы приводим в табл. 6.

ТАБЛИЦА 4

Температурный интервал кипения (в °К): $T_1 - T_2$	d_{15}	n_D^{15}	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
---	----------	------------	---

1. Мехиа — Тексас

60—95	0.734	1.4187	0.8438
95—122	0.749	1.4215	0.8389
122—150	0.758	1.4255	0.8377
150—200	0.772	1.4325	0.8363
200—250	0.794	1.4465	0.8341
250—300	0.815	1.4552	0.8330

2. Нефть (Топкава — Оклахома)

60—95	0.708	1.3986	0.8414
95—122	0.737	1.4117	0.8374
122—150	0.756	1.4258	0.8384
150—200	0.782	1.4368	0.8349
200—250	0.812	1.4544	0.8338
250—300	0.835	1.4671	0.8324

3. Нефть (Huntington Beach — Калифорния)

60—95	0.701	1.3983	0.8445
95—122	0.747	1.4170	0.8367
122—150	0.766	1.4262	0.8346
150—200	0.794	1.4418	0.8331
200—250	0.829	1.4620	0.8316
250—300	0.847	1.4725	0.8309

ТАБЛИЦА 5

Интервал кипения (в ° К)	d^{15}	n_D^{15}	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
Грозненский парафинистый керосин			
200—210	0.796	1.4462	0.8351
210—220	0.799	1.4483	0.8352
220—230	0.806	1.4526	0.8350
230—240	0.812	1.4560	0.8348
240—250	0.819	1.4600	0.8344
250—260	0.824	1.4627	0.8341
260—270	0.828	1.4654	0.8341
270—280	0.832	1.4672	0.8336

ТАБЛИЦА 6

№ п/п	Нефти	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ для фракций	
		бензиновых, кипящих до 160°	керосиновых и соляровых от 160°
1	Грозненская парафинистая	0.8386	0.8327
2	Грозненская беспарафинистая	0.8386	0.8288
3	Калужская	—	0.8285
4	Сураханская	0.8310	0.8292
5	Балаханская	0.8358	0.8270
6	Биби-Эйбатская	0.8223	0.8263
7	Эмбо-Доссорская	0.8329	0.8259
8	Пермская	0.8391	0.8297

Совпадение, как видим из таблиц, довольно близкое (расхождение в 3-м знаке). Еще более близко совпадающие значения можно получить, применяя различные значения для бензиновых, керосиновых и соляровых фракций (табл. 6). Правда, и это совпадение может быть недостаточным, так как обычно значения удельного веса должны иметь 4 знака.¹²

Как известно, между величиной теплоты сгорания химических соединений и их молекулярной рефракцией должно существовать определенное соотношение, так как молекулярная рефракция функционально связана с химической активностью молекул, в свою очередь влияющей на величину теплового эффекта реакций окисления. Согласно данным Самыгина,¹⁰ эта связь выражается для отдельных классов соединений уравнением прямой. Мы в данной работе определили вид функции

$$Q_b = f(M_R) \quad (6)$$

статистически описанным выше способом (для экономии места соответствующей таблицы для системы 1-го класса не приводим). Связь между теплотой горения Q_b в кал./моль и M_R оказалась прямолинейной

$$Q_b = \beta M_R.$$

Интересно, что это постоянство наблюдается и в ряду жидких предельных углеводородов [табл. 2; согласно Б. В. Некрасову⁹ для насыщенных углеводородов справедливо уравнение

$$T_K = K \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{M}(1-K)},$$

сопоставление которого с формулой (3) также дает уравнение (4). Уравнение (4) можно использовать для ориентировочного определения величины удельного веса нефтяных фракций по легко доступному экспериментально показателю преломления. Из уравнения (4) находим выражение для d :

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\gamma_1} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \gamma, \quad (5)$$

где γ_1 — постоянная (табл. 6). В табл. 7 представлены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (5) величины удельного веса.

ТАБЛИЦА 7

Температурный интервал кипения фракции (в %)	d_{15} найденный	d_{15} вычисленный	Δ (разница между найденным и вычисленным)	Температурный интервал кипения фракции (в °К)	d_{15} найденный	d_{15} вычисленный	Δ (разница между найденным и вычисленным)
1. Калужская нефть				3. Сураханская			
200—250	0.851	0.853	+0.002	95—122	0.760	0.764	+0.004
250—300	0.879	0.877	-0.002	122—150	0.779	0.781	+0.002
300—350	0.894	0.892	-0.002	150—200	0.810	0.810	—
350—400	0.916	0.915	-0.001	200—250	0.829	0.829	—
400—450	0.934	0.936	+0.002	250—300	0.836	0.838	+0.002
450—500	0.946	0.947	+0.001	300—350	0.843	0.843	—
500—550	0.952	0.951	-0.001	350—400	0.850	0.848	-0.002
				400—450	0.867	0.860	-0.007
2. Биби-Эйбатская				4. Грозненский парафинистый керосин			
95—122	0.750	0.766	+0.016	200—210	0.796	0.797	+0.001
122—150	0.773	0.785	+0.012	210—220	0.799	0.801	+0.002
150—200	0.808	0.812	+0.004	220—230	0.806	0.807	+0.001
200—250	0.849	0.846	-0.003	230—240	0.812	0.812	—
250—300	0.870	0.870	—	240—250	0.819	0.819	—
300—350	0.874	0.879	+0.005	250—260	0.824	0.823	-0.001
350—400	0.888	0.891	+0.003	260—270	0.828	0.827	-0.001
400—450	0.905	0.904	-0.001	270—280	0.832	0.830	-0.002
450—500	0.917	0.914	-0.003				
500—550	0.928	0.922	-0.006				

ТАБЛИЦА 8

Температурный интервал (в °С)	M	M _k	Q _b кал./мол.	$\beta = \frac{Q_b}{M_R}$	Q _b кал./мол. по формуле	
					авторов	Никифорова и Дудинского
					$Q_b = \beta M_R$	$Q = \beta M$
1. Грозненская беспарафинистая						
300—350	199	65.13	2137	32.81	2129	2117
350—400	248	80.97	2651	32.74	2647	2639
400—450	290	94.40	3083	32.66	3086	3086
450—500	303	98.32	3209	32.64	3214	3224
500—550	386	124.68	4065	32.60	4076	4107
2. Биби-Эйбатская						
300—350	207	67.96	2234	32.86	2226	2211
350—400	245	80.19	2631	32.81	2626	2617
400—450	285	92.88	3041	32.74	3042	3044
450—500	343	111.51	3643	32.66	3652	3663
500—550	396	128.42	4194	32.66	4206	4229
3. Балаханская						
300—350	216	70.68	2335	33.03	2358	2311
350—400	248	80.75	2681	32.20	2694	2654
400—450	291	95.16	3146	33.06	3175	3114
450—500	334	108.12	3611	33.39	3607	3574
500—550	424	137.25	4583	33.39	4579	4537

Найденное статистически соотношение (7) должно быть и оказалось применимо к системе 2-го класса — нефти и ее фракциям (табл. 8), позволяя определять теплоту сгорания фракций нефти по молекулярному весу с точностью, превосходящей все известные формулы (Менделеева, Дюлонга, Шермана и Кропфа, Крагоа) и опубликованную недавно в „Журнале Прикладной Химии“ формулу Никифорова и Дудинского $Q = bM$ (8). В табл. 8 мы приводим для некоторых нефтей теплоты сгорания в кал./моль, вычисленные по нашей формуле (7), формуле Никифорова и Дудинского (8) и действительные значения теплоты сгорания из вычислений по графику зависимости теплотворной способности от удельного веса, построенному на основании экспериментальных данных.

Вычисление для более низкокипящих фракций не удалось провести из-за отсутствия о них данных, однако рассмотрение значений величины b в уравнении (8) и сопоставление его с величиной удельной рефракции позволяет утверждать применимость уравнения (7) и для низко кипящих фракций. Некоторым недостатком формулы (7) является относительная сложность вычислений.

Полученные соотношения могут быть еще более уточнены при более углубленном применении методов статистики.

Выводы

1. Изучены статистическим путем функции $Q_b = f(M_R)$ и $T_K = f(M_R)$ для систем 1-го класса, вид которых выражен уравнениями

$$T_K = \alpha \sqrt{M_R} \quad \text{и} \quad Q_b = \beta M_R.$$

2. Полученные уравнения с достаточной точностью выражают соотношения между физико-химическими константами фракций нефтей.

3. Показана константность величины удельной рефракции для фракций нефтей

$$R = \gamma_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

и предложена отсюда формула для ориентировочного вычисления удельного веса фракций по показателю преломления:

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \gamma_1,$$

где

$$\gamma_1 = \frac{1}{\gamma_1}.$$

4. Полученные формулы могут быть использованы для различных тепловых расчетов в нефтеперегонном деле. Формула $T = \alpha \sqrt{M_R}$ дает значения M того же порядка, что и формула (3). Формула $Q_b = \beta M_R$ превосходит по точности другие.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. K. Nikiforow, N. W. Ismailow et S. S. Sandomirski. J. Chim. Phys. 32, 670 (1935). — 2. В. К. Никифоров, Н. В. Имайлов и С. С. Сандомирский. О зависимости точек кипения плавления и молекулярного веса. Ученые записки Белорусского Гос. Унив., 28, 61 (1936). — 3. В. К. Никифоров и Н. В. Имайлов. Нефтяное хозяйство, № 12, 25 (1937). — 4. В. К. Никифоров и К. В. Рабчинская. Х. твердое топливо, VIII, 499 (1937). — 5. М. Н. Дудинский и В. К. Никифоров. Ж. Пр. X, X, 156 (1937). — 6. Техническая энциклопедия. Справочник физич., химических и технологических величин, т. 1. — 7. Саханов и Вирабанц. Химический состав и классификация нефтей. Труды НИИ Грознефти (1931). — 8. Октановые числа узких фракций керосина в связи с их химическим составом. Труды НИИ Грознефти. — 9. Б. В. Некрасов. Ж. Физ. X, 1, 135 (1930). — 10. Самигий, Ж. Физ. X, IX, 927 (1937). — 11. П. Г. Лузин. Справочник по топливу и топливосжиганию (1933). — 12. М. М. Кусakov. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов, 72 (1936).

Поступило в Редакцию
5 июня 1938 г.

SUR QUELQUES CORRELATIONS ENTRE LES CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES DES FRACTIONS DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

N. W. Izmaïlov et A. I. Kudrova

1. On a étudié par la méthode statistique les fonctions $Q_b = f(M_R)$ et $T_k = f(M_R)$ pour les systèmes de 1-re classe, dont la forme est exprimée par les équations $T_k = \alpha \sqrt{M_R}$ et $Q_b = \beta M_R$.

2. Les équations obtenues expriment avec une précision suffisante les corrélations entre les constantes physico-chimiques des fractions des naphtes.

3. On a démontré la constance de la valeur de la réfraction spécifique pour les fractions des naphtes

$$R = \gamma_1 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

et, en se basant sur cela, on a proposé une formule pour le calcul préliminaire du poids spécifique des fractions d'après le coefficient de réfraction:

$$d = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \gamma, \text{ où } \gamma = \frac{1}{\gamma_1}$$

4. Les formules obtenues peuvent être utilisées pour les différents calculs thermiques dans la distillation des pétroles. La formule $T = a \sqrt{M_R}$ donne des valeurs de M du même ordre que la formule (3). La formule $Q_b = \beta M_R$ surpasse les autres en précision.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

VII. О ПОЛУЧЕНИИ ДИЭТИЛМЕТАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ДИЭТИЛ-*m*-АМИНОФЕНОЛА

В. А. Измаильский и Б. В. Попов

Институт органических полупродуктов и красителей им. К. Ворошилова (НИОЦяК)

Задачей предпринятого нами исследования является изучение реакции алкилирования метаниловой кислоты хлористым этилом на диэтильное пропиловое и изучение реакции ее превращения в диэтил-*m*-аминофенол. Последний является полупродуктом при получении имеющего большее техническое значение красителя фталенинового ряда — «родамина Б».

В германском патенте 44002¹ указывается, что диэтил-*m*-аминофенол может быть получен по способу, основанному на превращении *m*-аминодиэтиланилина через диазосоединения; такое же указание имеется в работе J. Viehringer'a (1894).¹⁴

В этом же патенте 44002 предлагается получать диэтиламинофенол нагреванием солянокислого *m*-аминофенола с этиловым спиртом в автоклаве.

В германском патенте 49060² предложено получение диэтил-аминофенола действием диэтиламина на резорцин под давлением, так же как и *m*-аминофенола действием аммиака на резорцин.

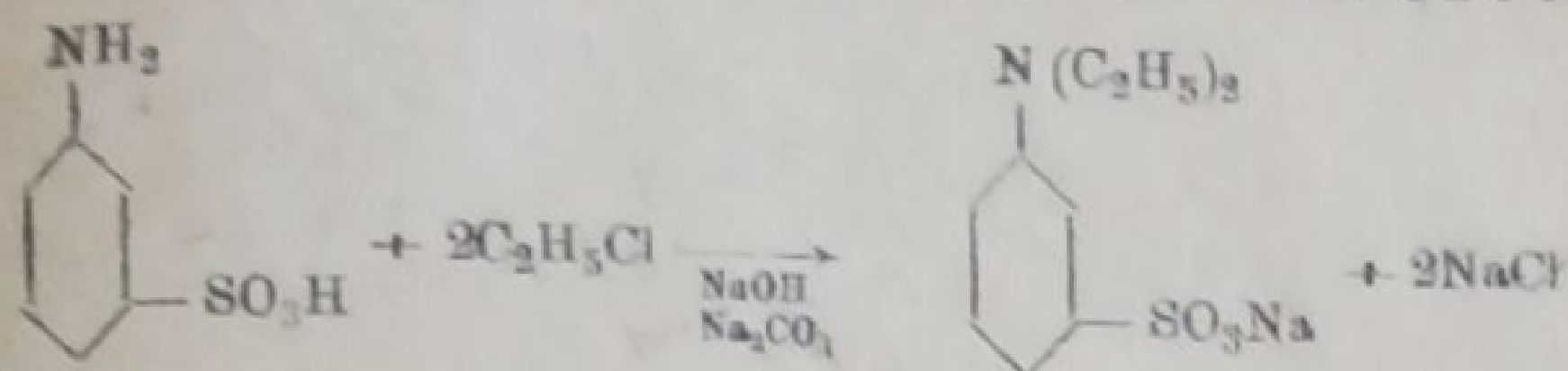
Указанные способы, однако, для промышленности интереса не представляют. Техническое значение имеет способ, предложенный в германском патенте 44792 и основанный на сплавлении со щелочью натриевой или калиевой соли диэтилметаниловой кислоты^{3, 6, 7}.

Диэтилметаниловая кислота была описана G. A. Smyth⁴ и затем A. Michaelis и E. Godchaux.⁵ Smyth получал ее действием дымящей серной кислоты на диэтиланилин, Michaelis и Godchaux получали ее в результате реакции диэтиланилина с тионилхлоридом. Способы G. Smyth и A. Michaelis и E. Godchaux связаны со значительными потерями, так как при сульфировании диэтиланилина, наряду с *t*-сульфокислотой, получается некоторое количество *p*-изомера. Это обстоятельство делает технически малоприменимыми способы получения диэтилметаниловой кислоты путем сульфирования диэтиланилина.

Большой интерес представляет указание H. E. Fierz-David'a при описании синтеза «родамина Б» что диэтилметаниловая кислота может быть получена из метаниловой кислоты действием хлористого алкила,⁶ причем он отмечает, что «получение исходных продуктов для производства родаминов является не легким». Fierz-David ограничивается лишь приведением схемы получения диметил-метаниловой кислоты, указывая под стрелкой в схеме «спирт, вода + сода + NaOH». Никаких других данных об условиях ведения этой реакции и о способе выделения продукта этилирования в литературе мы не нашли.

Наши опыты показали, что главная трудность получения диэтилметаниловой кислоты надлежащего качества заключается в получении диэтилметаниловой кислоты, практически свободной от примеси моноалкильного производного. Присутствие последней в количестве более 3—4% вызывает отклонение в оттенке красителя «родамина Б», получаемого из диэтил-*m*-аминофенола, в сторону желтого. Второй задачей, которая подлежала экспериментальному разрешению, было получение диэтилметаниловой кислоты в виде продукта, практически свободного от минеральных солей. Последнее обстоятельство имеет большое значение при последующей переработке: примесь минеральных солей при щелочном плавлении вызывает образование осмолков и снижение выхода диэтил-*m*-аминофенола.

1. Алкилирование метаниловой кислоты



В своих первых опытах этилирования метанилой кислоты мы нагревали смесь метаниловой кислоты и хлористого этила в спиртовой среде, применяя в качестве нейтрализующего агента 35% водный раствор едкого натра и кальцинированную соду.* Мы остановились таким образом на условиях, обычно применяемых при алкилировании фенолов, напр. при получении хризоефина (натровой соли дисульфо-стильбен-дисаза-бисфенетола), нитрофенетала, нитроанизола.⁸

Для проведения реакции этилирования мы пользовались стальным автоклавом с мешалкой.

Применяя большой избыток хлористого этила (около 200% теоретического количества), мы довольно быстро нашли необходимые температурные условия реакции этилирования. При 125° реакция протекала удовлетворительно, т. е. количество недеэтилированного аммиака было невелико (не более 3% от общего количества), и выход диэтилметаниловой кислоты достигал 96% теории. Минимальное время реакции определилось при этом в 12 час. Уменьшение времени этилирования при данной температуре вызывало уменьшение выхода диэтилметаниловой кислоты. Увеличение выдержки до 14—15 час. влияния на выход не оказывало.

Температуру реакции 125° следует считать минимальной. Опыты, проведенные с пониженной (на 10°) температурой, давали неизбежно пониженный выход; суммарное количество первичного и вторичного аминов достигало при этом 28% взятого количества. Повышение температуры реакции до 130—140° оказывает благоприятное влияние на скорость процесса этилирования; следует иметь в виду, однако, что при повышении температуры значительно возрастает давление.

Количество хлористого этила, необходимое для полного проведения этилирования, в большой степени зависит от характера применяемой щелочи. Применяя в качестве нейтрализующего агента только едкий натр (без добавления соды), даже при большом избытке хлористого этила (300% теоретического количества) мы получили резко отрицательный результат — количество третичного аммиака не достигало 50%. В этих условиях реакция побочного превращения хлористого этила с образованием спирта и эфира⁹ протекает значительно быстрее реакции присоединения к амину.

При применении в качестве нейтрализующего агента одной соды этилирование протекало успешно, что согласуется с нашими наблюдениями о скорости омыления хлористого этила различными основаниями;¹⁰ давление в аппарате в этих условиях поднималось до 40 атм., тогда как при работе с едким натром оно было не более 13 атм., а при употреблении смеси едкого натра и соды оно обычно лежало в пределах от 18 до 24 атм.**

При применении соды или смеси едкого натра и соды в качестве нейтрализующего агента после окончания реакции и охлаждения реакционной массы (до 20°) в автоклаве остается „остаточное“ давление — оно обязано выделившейся при реакции углекислоте.

Указывая то или иное давление в аппарате, мы имеем в виду, что объем реакционной массы остается постоянным. Давление в автоклаве в большой степени зависит, как показали наши опыты, от степени его заполнения.

Наиболее благоприятные результаты в отношении необходимого количества хлористого этила, выхода диэтилметаниловой кислоты и давления в авто-

* Работа в этом направлении была начата в нашей лаборатории одним из нас и В. Н. Исидоровой еще в 1928 г.

** При применении этилового спирта, денатурированного метанолом, наблюдалось значительно более высокое давление, что следует отнести за счет образования метилового эфира.⁹

клавие, получаются, если в качестве нейтрализующего агента брать смесь едкого натра и соды.

Общее количество нейтрализующего агента определяется при этом количеством взятого хлористого этила, оно, во всяком случае, не должно быть меньше эквивалента на эквивалент (плюс щелочь, необходимая для нейтрализации метаноловой кислоты). Уменьшение количества щелочи ведет не только к нецелесообразному использованию алкилирующего агента, но и к разъеданию образующейся при реакции солевой кислотой аппарата. Это вызывает сильное загрязнение продукта солями железа и осложнит его анализ.

Хорошие результаты при получении диэтилметаноловой кислоты мы имели при следующем соотношении реагентов:

	Моль.	
Метаноловая кислота	1.0	
Хлористый этил	4.08	(204% теории)
Едкий натр	2.0	} Всего 5,14 эквивалента щелочи
Сода	1.57	

2. Выделение диэтилметаноловой кислоты из реакционной смеси

Во многих случаях при реакциях алкилирования применяют в качестве нейтрализующего агента едкий натр в виде 30—35% раствора. Наши опыты показали, что при работе с таким раствором едкого натра в случае получения диэтилметаноловой кислоты, возникают затруднения с выделением продукта реакции.

После фильтрования реакционной массы получается раствор, содержащий (вследствие низкой концентрации спирта) такие значительные количества минеральных солей, что отделить от них диэтилметаноловую кислоту простыми приемами кристаллизации с хорошим выходом не удается. Кристаллизация из этого раствора (без отгонки спирта или после отгонки его) дала в первой фракции около 60% всей диэтилметаноловой кислоты в виде 30% продукта, остальное количество диэтилметаноловой кислоты (40% выхода) можно было выделить лишь с примесью большого количества минеральных солей. Если иметь в виду, что щелочная плашка, как упоминалось выше, идет успешно только с чистой, без примесей минеральных солей, сульфокислотой, очевидно, что для дальнейшего превращения могла быть использована только первая фракция и фактический выход диэтилметаноловой кислоты таким образом сильно снижался.

Натриевая соль диэтилметаноловой кислоты хорошо растворима в концентрированном (даже 96%) спирте. Это свойство оказалось возможным использовать для выделения чистой, не содержащей минеральных солей диэтилметаноловой кислоты посредством экстракции спиртом технического продукта.

Далее было сделано наблюдение, что присутствие в спиртовом растворе натриевой соли диэтилметаноловой кислоты настолько понижает растворимость хлористого натра, что уже при концентрации спирта 80—82% достигается практически полное отделение от минеральных солей.

Насыщенный раствор поваренной соли при 25° в 80% этиловом спирте содержит 2.44 г NaCl на 100 г раствора.* В условиях же наших опытов при концентрации натровой соли диэтилметаноловой кислоты в растворе около 20% растворимость поваренной соли снижалась примерно до 0.75 г на 100 г раствора (см. баланс этилирования метаноловой кислоты, опубликованный в нашем предыдущем сообщении V⁹).

Используя вышеуказанные наблюдения, нами был предложен и разработан способ получения практически свободной от минеральных солей диэтилметаноловой кислоты.¹² Этот способ заключается в том, что загрузка реактивов

* Растворимость поваренной соли в 72% спирте 4.39 г на 100 г раствора.

в автоклаве проводится без применения воды или ограничив ее количество таким образом, чтобы в результате смешения реактивов, при учете воды, образующейся в результате нейтрализации метаниловой кислоты, получался спирт с концентрацией не менее 80%. В результате этого по окончании реакции минеральные соли и натровая соль диэтилметаниловой кислоты оказываются в разных фазах. Простое фильтрование реакционной массы позволяет отделить минеральные соли от спиртового раствора натровой соли диэтилметаниловой кислоты в практически свободном от минеральных солей виде.

Практически осуществление способа сводится к применению вместо 30—35% раствора едкого натра — 46—50% раствора. В случае применения более разбавленных растворов щелочи перед фильтрованием необходимо добавить вычисленное количество спирта. Далее, уменьшения количества воды в реакционной смеси оказалось возможным достигнуть применением высушенной натровой соли метаниловой кислоты, а также заменой раствора едкого натра кальцинированной содой.¹²

При загрузке 850 мл 95% спирта на 1 моль метаниловой кислоты количество воды, внесенное с 2 молями 30% едкого натра, будет 186,67 г, при употреблении 48% едкого натра будет 86,6 г. Если учесть, что при нейтрализации 1 моля метаниловой кислоты образуется 1 моль воды, то концентрация спирта после смешения реактивов, соответственно будет 73 и 82%. В конце реакции (к моменту фильтрования), соответственно, 72 и 80%.

Отфильтрованные минеральные соли после отсасывания и промывки спиртом содержат лишь незначительное количество диэтилметаниловой кислоты (около 2% от всего образовавшегося в реакции количества) и состоят главным образом из поваренной соли с примесью бикарбоната натрия.

Натровую соль диэтилметаниловой кислоты выделяют отгонкой от полученного фильтрата спирта и эфира* и упариванием водного остатка досуха при хорошем перемешивании.

Состав натровой соли диэтилметаниловой кислоты обычно был следующий:

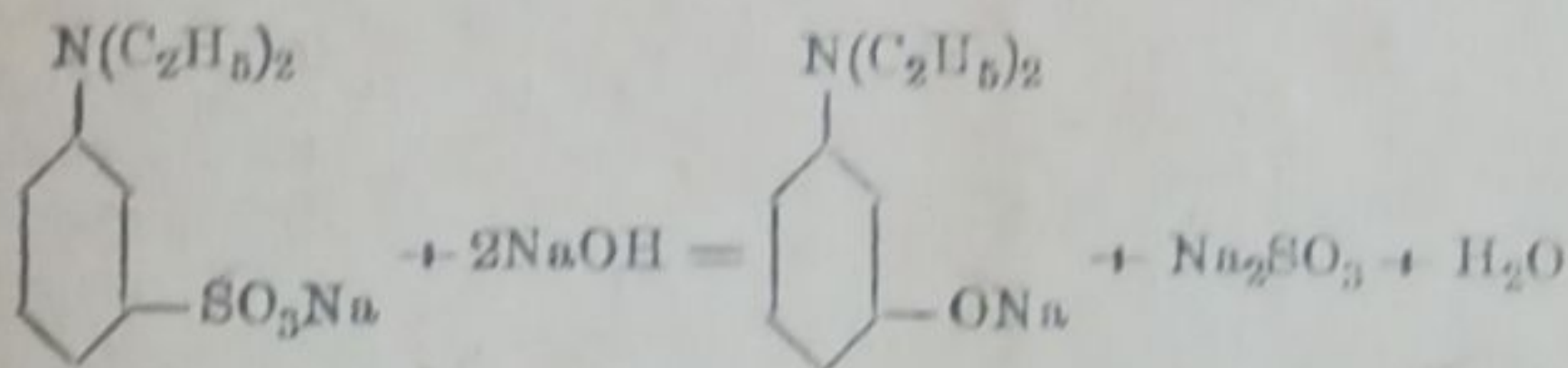
	%
Натровой соли диэтилметаниловой кислоты	95—96
Натровой соли моноэтилметаниловой кислоты	1—0,7
Поваренной соли	2—3
Влаги	около 2

Выход реакции этилирования близок к теории (97—98%), выделению поддается более 95%.

Натровая соль диэтилметаниловой кислоты получается в виде слегка розоватого порошка, из воды и спирта кристаллизуется в виде блестящих пластинок.

Опыты этилирования метаниловой кислоты хлористым этилом в водной среде без щелочи дали неудовлетворительные результаты: выход третичного амина, несмотря на большой избыток хлористого этила (около 300%), не превышал 40% теории. Изменение характера щелочи (были поставлены опыты с едким натром, содой и их смесью) не улучшило процесса.

3. Щелочное плавление диэтилметаниловой кислоты



Данные в литературе об условиях проведения щелочной плавки натровой соли диэтилметаниловой кислоты недостаточны.

* Реакционная масса после этилирования, как показали наши исследования,⁹ содержит значительное количество эфира (около 26% по весу от взятого в реакцию количества хлористого этила), который может быть изолирован путем фракционной отгонки от раствора.

Н. Е. Fierz-David указывает, что плавление проводится при 250° в открытом аппарате или лучше закрытом с четырехкратным количеством едкого натра в течение 5—7 час. А. Wolfrum⁷ указывает температуру 300° .

В своих первых опытах мы пользовались в качестве щелочи едким калием, а для определения выхода диэтил-*m*-аминофенола экстрагировали его эфиром после предварительного добавления к реакционной массе кислоты до строгой нейтральной реакции.

При сплавлении натровой соли диэтилметаниловой кислоты с едким калием (в отношении: на 1 моль соли сульфокислоты 3.8 моли щелочи) в открытом котелке с перемешиванием при $270-275^{\circ}$ и $250-260^{\circ}$ диэтил-*m*-аминофенол был получен лишь в ничтожных количествах.

Удовлетворительный результат был получен при проведении опыта в фирцевском вращающемся автоклаве.⁸ Мы вносили в автоклав смесь концентрированных растворов натровой соли диэтилметаниловой кислоты и едкого калия с температурой кипения $170-175^{\circ}$ и проводили реакцию при $270-275^{\circ}$. Выход достигал 50% теоретического. Давление в автоклаве при этом было около 12 атм. Повысив концентрацию реакционной смеси таким образом, что давление в автоклаве при $270-275^{\circ}$ не превышало 4 атмосфер, выход диэтил-аминофенола удалось поднять до 70% теории.

Хорошие результаты опытов в автоклаве мы объясняем исключением процессов окисления, имеющих место при работе в открытом котелке и отрицательно влияющих на выход диэтил-*m*-аминофенола.

В виду неудобств, связанных с работой в автоклаве, мы вернулись, однако к опытам в аппарате без давления, применяя особые условия для избежания процессов окисления. Опыты велись в котелке, плотно закрытом крышкой в отверстие которой был вставлен хорошо работающий обратный холодильник. Холодильник включался после упаривания реакционной массы (смеси раствора натровой соли диэтилметаниловой кислоты и щелочи) до тех пор, пока температура не достигала $260-265^{\circ}$. Сильным нагревом котелка (снабженного воздушной или баббитовой рубашкой)* температура поднималась до $270-275^{\circ}$. В аппарате над реакционной массой создавалась, таким образом, паровая „подушка“ предохраняющая плав от окисления воздухом.

Вариирование температурных условий показало, что наилучший выход диэтил-*m*-аминофенола получается, если плавку вести при температуре около 270° .

Применяя едкий калий в количестве от 3.8 до 5.5 молей на 1 моль натровой соли диэтилметаниловой кислоты, удается в указанных условиях плавки получить выход диэтил-аминофенола 74% теории.

При работе с едким натром выход снижается до 66—70% теории. Уменьшение количества едкого натра ниже 3.8 молей на 1 моль соли сульфокислоты вызывает резкое падение выхода диэтил-*m*-аминофенола. Ниже приведены цифры иллюстрирующие влияние количества щелочи на выход диэтил-*m*-аминофенола

Молекулярные отношения натровой соли сульфокислоты и едкого натра	Выход диэтил- <i>m</i> -аминофенола % теории
1:5.5	70.7
1:4.6	64.9
1:3.8	59.7
1:3.8	59.5
1:3.6	35.5
1:3.6	32.4

Выделение диэтил-*m*-аминофенола может быть осуществлено, если воспользоваться плохой растворимостью диэтил-*m*-аминофенола в воде. А. Wolfrum⁷ описывает способ выделения, основанный на экстрагировании эфиром и сущность которого сводится к тому, что щелочной плав рас-

* Нагревание на голом огне, как показали опыты, ведет к резкому снижению выхода.

творяется в воде и обрабатывается избытком серной кислоты; нагреванием полученного кислого раствора удаляется SO_2 , после чего раствор нейтрализуют содой и выделившийся диэтил-*m*-аминофенол экстрагируют эфиром и, наконец, кристаллизуют из толуола.

Других указаний о способах выделения диэтил-*m*-аминофенола в литературе не имеется.

В результате опытов оказалось, что если выделять диэтил-*m*-аминофенол не из кислого, а из бикарбонатно- или сульфитно-щелочного раствора, то можно обойтись без экстракции. Осторожным подкислением раствора щелочного плава соляной кислотой при $15-20^\circ$ до нейтральной реакции на фенолфталеин диэтил-*m*-аминофенол выделяется в виде мелкокристаллического осадка светлосерого цвета. После фильтрования, отсасывания и сушки мы получали вещество с температурой плавления $70-73^\circ$ и содержанием 90% диэтил-*m*-аминофенола (по анализу сочетания с нитрофенилдиазонием).

Продукт выделяется сплошь, количество диэтил-*m*-аминофенола, остающегося в фильтрате и определяемого путем экстракции, — ничтожно.

Полученный диэтил-*m*-аминофенол содержит около 10% минеральных солей и может быть очищен кристаллизацией из органических растворителей (из толуола, лигроида, бензола).

Дальнейшие опыты показали, что для освобождения диэтил-*m*-аминофенола от минеральных солей может быть применено фильтрование предварительно высушенного расплавленного продукта. Получаемый таким образом диэтил-*m*-аминофенол образует при застывании друзы кристаллов темного цвета с температурой плавления $70-73^\circ$. Согласно анализу (по сочетанию с *m*-нитрофенилдиазонием) — вещество 99% чистоты. Перегонкой в вакууме получается маслосветло-желтого цвета, застывающее в кристаллическую массу, темнеющую при хранении.

О температуре плавления. Путем многократной кристаллизации было получено вещество с т. пл. $72-74^\circ$.* Следует заметить, что в начале нашей работы мы получали диэтил-*m*-аминофенол с температурой плавления $47-48^\circ$ (без очистки), который после очистки и многократной кристаллизации давал вещество в виде крупных, отлично образованных кристаллов ромбической формы с температурой плавления 54° .

Вещество с данной температурой плавления получалось в течение весьма длительного времени (тремя разными химиками, последовательно работавшими по данному вопросу) и настолько постоянно, что создавалось мнение, что или литературные указания неверны или что диэтил-*m*-аминофенол существует в двух модификациях. Сочетание с *p*-нитрофенил-диазонием давало цифры, близкие к 100% ; конденсация с фталевым ангидридом давала краситель „родамин В“ с надлежащими calorистическими свойствами.

Интересно отметить далее, что вещество, плавившееся ранее при 54° , после длительного хранения расплавилось при $72-74^\circ$. Далее, при проведении процесса в полужаводском масштабе, мы в первом же опыте получили диэтил-*m*-аминофенол с т. пл. $70-73^\circ$.

Эти наблюдения не могли не привлечь нашего внимания, и нами были повторены опыты получения диэтил-*m*-аминофенола с точным соблюдением условий прежних опытов. В этих повторных опытах нам, однако, больше не удалось получить вещество с т. пл. 54° .

Очистка вещества в прежних, более старых, опытах была проведена тщательно, были получены крупные, хорошо образованные кристаллы.** Поэтому мы считаем весьма вероятным, что мы имели дело с неустойчивой модификацией диэтил-*m*-аминофенола, с т. пл. 54° , образованию которой способствовали или качество исходных вещества, или особые, не зафиксированные нами, условия при получении.

* J. Viehringer¹⁴ указывает для диэтил-*m*-аминофенола т. пл. 74° .

** При длительном хранении кристаллов наблюдалось, что процесс окисления (почернение) начинается со стороны двух противоположных углов.

Экспериментальная часть

А. Получение диэтилметаниловой кислоты

Этилирование метаниловой кислоты производилось в стальном автоклаве емкостью 1.5 л, с хорошо действующей сребрующей мешалкой якорного типа, с манометром, термометрической гильзой и предохранительными и спускными вентилями.

В охлажденный автоклав вносилось 134.55 г метаниловой кислоты, 90% (0.7 г-мол.), 120.5 г раствора едкого натра, 46.5% (1.4 г-мол.), 118.9 г соли калийной, 98% (1.1 г-мол.), 5.25 мл спирта этилового, 96%. После перемешивания было прибавлено при 5—10° 183.9 г хлористого этила (2.85 г-мол.), охлажденного до 0—5°, после чего автоклав быстро закрывался крышкой и нагревался при работающей мешалке в течение 15 мин. до 125°. Реакция проводилась в течение 12—13 час. при 125—127°.

Давление к началу выдержки — 14 атм., к концу ее до 23—25 атм. После охлаждения автоклава до 20° остаточное давление, которое достигало 6 атм., спускалось через штуцер в крышке; при этом улетала углекислота, остаточный хлористый этил и, частично, эфир и спирт.

Реакционная масса подвергалась фильтрованию. Осадок промывался 276 мл спирта 96% и отжимался. Получают 237.9 г минеральных солей следующего состава:

Поваренной соли (NaCl)	%
Бикарбоната натрия (NaHCO ₃)	65.26
Натровой соли диэтилметаниловой кислоты	11.46
Натровой соли моноэтилметаниловой кислоты	1.38
Влаги (спирт + вода)	0.45
	20.0

В осадке минеральных солей теряется таким образом около 2% теоретического выхода диэтилметаниловой кислоты.

Фильтрат, содержащий водноспиртовой раствор натровой соли диэтилметанилов и кислоты, переносился в колбу Вюрца и нагреванием на водной бане от него отгонялся эфир и спирт.

Оставшийся после отгонки растворителя концентрированный водный раствор натровой соли диэтилметаниловой кислоты или непосредственно применялся для плавки на диэтил-*m*-аминофенол или выпаривался при перемешивании досуха — в последнем случае получают 178.82 г сухой натровой соли диэтилметаниловой кислоты — светлорозовый порошок следующего состава:

Натровой соли диэтилметаниловой кислоты	%
Натровой соли моноэтилметаниловой кислоты	95.72
Поваренной соли	0.77
	3.02

Таким образом при общем выходе по этилированию 97.5% выделить удается 95.5% теоретического количества диэтилметаниловой кислоты.

Хлористый этил почти полностью претерпевает превращение в процессе реакции, и избыток его, применяемый при этилировании, теряется.

По окончании реакции этилирования в реакционной массе находится 516 г 78.5% спирта. После присоединения спирта, взятого для промывки минеральных солей, получают 708.7 г 81.4% спирта (путем ректификации спирт может быть регенерирован).

Анализ. Определение диэтилметаниловой кислоты и моноэтилметаниловой кислоты проводилось следующим образом. Навеска натровой соли диэтилметаниловой кислоты (или минеральных солей) титровалась в среде уксуснокислого натрия солянокислым *p*-нитрофенилдиазонием, вторая навеска титровалась нитритом натрия в солянокислой среде; сочетание дает сумму аминов, титрование нитритом (нитрозирование) — количество вторичного амина (моноэтилметаниловой кислоты). Первичный амин (исходная метаниловая кислота)

в нормально проведенных опытах отсутствовала, ибо при титровании нитритом образование диазония не обнаруживалось. Количество третичного амина (диэтилметаниловой кислоты) определяется по разности числа сочетания и нитритного числа.

Поваренная соль определялась по количеству хлориона, найденного титрованием иодатом натровой соли диэтилметаниловой кислоты (или минеральных солей) по Volgard'у.

Щелочность определялась титрованием соляной кислотой в присутствии метилоранжа и фенолфталеина.

Анализ исходной метаниловой кислоты осуществлялся титрованием нитритом натрия в кислой среде (диазотированием). Применяемая нами метаниловая кислота получалась осаждением соляной кислотой из водного раствора натровой соли метаниловой кислоты, выходящего с завода. Этот продукт, согласно пробе с бромной водой, не содержал заметных количеств сульфаниловой и ортаниловой кислот.¹³

В отдельных опытах применялась метаниловая кислота, кристаллизованная из воды.

В. Получение диэтил-*m*-аминофенола

Щелочное плавление диэтилметаниловой кислоты проводилось в чугунном котле с мешалкой, делающей около 60 оборотов в минуту с плотно закрывающейся крышкой с загрузочным отверстием, термометрической гильзой, хорошо работающим обратным холодильником.

Концентрированный водный раствор 178.82 г натровой соли диэтилметаниловой кислоты, полученный после отгонки спирта от реакционной массы (после этилирования 0.7 г-мол. метаниловой кислоты) (по анализу), или 178.82 г сухой натровой соли диэтилметаниловой кислоты (0.669 г-мол.), пастированной с соответствующим количеством воды, смешивались в котелке с 140.8 г едкого натра 95% (3.345 г-мол.), и при работающей мешалке и открытом загрузочном отверстии смесь нагревалась до 265°; затем загрузочное отверстие закрывалось, и включался обратный холодильник. Реакция проводилась при 270—275°.

По мере течения процесса, вследствие изменения состава реакционной массы, температура ее кипения падает и для поддержания требуемого температурного режима (270—275°) приходилось либо, применяя энергичное нагревание, держать значительную часть воды в газовой фазе (в холодильнике) или, если источник тепла недостаточен, время от времени частично выпускать пары из аппарата.

По окончании выдержки реакционная масса разбавлялась прибавлением (через холодильник) 900 мл воды (при размешивании) к горячему плаву. Полученный раствор плава фильтровался от случайных примесей. Охлажденный фильтрат нейтрализовался при 8—10° постепенным приливанием соляной кислоты. Как только раствор приобретал слабо щелочную реакцию на фенолфталеин, прибавляли 3.5 г бикарбоната натрия и продолжали нейтрализацию до слабощелочной реакции на лакмус. Выпавший при этом мелкокристаллический светло-серого цвета осадок диэтил-*m*-аминофенола отфильтровывали, отжимали и сушили. Выход 87.3 г. Температура плавления 69—73°.

На 0.3936 г вещества идет 21.3 мл 0.1 н. раствора солянокислого нитрофенилдиазония, что отвечает 89.3% содержания.

Очистка. Нагреванием технического диэтил-*m*-аминофенола до 80—85° получают подвижную массу, которую фильтруют через бязевый фильтр на обогреваемой воронке Бюхнера. Профильтрованный расплавленный диэтил-*m*-аминофенол свободен от минеральных примесей, он застывает в собранные в друзы кристаллы, плавится при 70—72°, по анализу 98.8%. Вес 78.0 г. Выход 69.9% теории.

Диэтил-*m*-аминофенол перегоняется в пределах нижеуказанных температур:

при 12 мм остаточного давления перегоняется при	158°
" 15 " " " " " "	175° ¹⁶
" 25 " " " " " "	201° ¹⁶
" 100 " " " " " "	209—211°
" 760 " " " " " "	276—280°

Дистиллят, слабо окрашенный в соломенно-желтый цвет, застывает в перламутроподобную массу. Температура плавления 72—73°.

Перекристаллизацией из толуола и лигроида было получено вещество с т. пл. 72—74°.

Анализ диэтил-*m*-аминофенола осуществлялся посредством титрования солянокислым нитрофенилдилизонием в уксуснокислой среде. Соединение протекает гладко и быстро. Загрязнения, имеющиеся в техническом диэтил-*m*-аминофеноле, полученном по описанному здесь способу, лишь незначительно снижают колористическое качество получаемого из него „родамина В“, однако необходимо отметить, что применение очищенного (после посредством фильтрования в расплавленном виде) полупродукта позволяет получить краситель более чистого оттенка.

Выводы

1. Алкилирование метаниловой кислоты на диэтильное производное хлористым этилом протекает успешно в спиртовой среде при температуре не ниже 125° в присутствии соды и концентрированного раствора едкого натра. Для избежания примесей моно-этил-производного необходим избыток хлористого этила (100% против теории), напр. на 1 г-мол. метаниловой кислоты 2 г-мол. едкого натра 42% и 1.57 г-мол. кальцинированной соды, 4.08 г-мол. хлористого этила и 750 мл этилового спирта 96%.
2. Применение в вышеуказанных условиях 35% водного раствора едкого натра позволяет отделить от минеральных солей обычными приемами кристаллизации только 60% от общего выхода диэтилметаниловой кислоты в виде продукта, пригодного для плавки.
3. Натровая соль диэтилметаниловой кислоты хорошо растворяется в 80% спирте, что позволяет очистить продукт реакции от минеральных солей. Растворимость минеральных солей в 80% спирте при наличии в нем растворенной натровой соли диэтилметаниловой кислоты весьма сильно снижается. Вместо 17.7 г NaCl, вычисленных на основании растворимости в 80% спирте (2.44 г NaCl в 100 г раствора), мы находили только 5.42 г, что соответствует примерно 0.75 г NaCl в 100 г раствора 80% спирта, содержащего около 20% натровой соли диэтилметаниловой кислоты.
4. Применяя концентрированную 46—50% едкую щелочь и спирт в таком количестве, чтобы с учетом воды, выделяющейся при нейтрализации метаниловой кислоты, ее концентрация была не ниже 80%, легко удается посредством простого фильтрования реакционной массы получить натровую соль диэтилметаниловой кислоты в виде 95—96% продукта с выходом более 95% теории.
5. Выход диэтил-*m*-аминофенола в большой степени зависит от относительного количества щелочи. Проведение плава при 270—275° в случае применения едкого калия в количестве 5.5 г молей на 1 г-мол. натровой соли диэтилметаниловой кислоты дает выход 74% теории и в случае работы с едким натром — 70.7% теории.
6. С целью создания над плавом защиты от окисляющего действия воздуха и регулирования условий плавки реакция велась в котелке с обратным холодильником.
7. Опыты получения диэтил-*m*-аминофенола, проведенные в разное время, дали вещество с температурой плавления 54 и 74°; повидимому, мы имели дело с двумя модификациями диэтил-*m*-аминофенола.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герм. пат. В. А. и S. F. № 44002 (1887); Friedl., 2, 70. — 2. Герм. пат. А. Leonhardt & Co № 49000 (1889); Friedl., 2, 14. — 3. Герм. пат. В. А. и S. F. № 44792 (1888); Friedl., 2, 12. — 4. G. A. Smyth. Ber., 7, 1243 (1874). — 5. A. Michaelis u. E. Godchaux. Ber., 22, 553 (1890). — 6. Н. Е. Fierz-David. Künstl. org. Farbstoffe. Berlin (1926), 278. — 7. A. Wolf. Chem. Praktikum. Leipzig (1903), II, 326, 327. — 8. Н. Е. Fierz-David. Farbenchemie. Berlin (1922), 80, 146; Г. Э. Фирц-Давид. Производство органических красок (перевод ред. В. В. Шарвина) (1927), 96, 172, 259. — 9. В. А. Измайльский и Б. В. Попов. Ж. О. Х. VII, 112 (1937); Bull. Soc. Chim., (5), 3, 2028 (1936). — 10. В. А. Измайльский и Б. В.

* „Родамин В“ получался по разработанному нами способу.¹⁷

Попов, З. О. Х., VIII 656 (1936). — 11. Корр. Lieb. Ann., 40, 236 (1891), Landolt-Tabellen, Berlin (1912), 569. — 12. В. А. Измайльский и В. В. Попов. Авт. свид. Ком. по делам изобретений при СТО СССР № 48248 (1936). — 13. Ср. Н. И. Аммиантов и В. А. Титов, Английнокрасочная промышленность, № 7, 10 (1932); № 8—9, 24 (1932). — 14. I. Bichinger. Ber., 27, 3299 (1894). — 15. J. C. Cain. Matieres intermediaires. Paris (1920), 132. — 16. F. Maueburg. Ber., 29, 502 (1896). — 17. В. В. Попов. Авт. свид. НКТП СССР № 9280 (1937).

Поступило в Редакцию
19 июля 1938 г.

L'OBTENTION DE L'ACIDE DIÉTHYLMÉTHANILIQUE ET DU DIÉTHYL-MÉTA-AMINOPHÉNOL

VII. RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE L'ALCOYLATION

V. A. Izmailskij et B. V. Popov

On décrit les conditions de l'obtention de l'acide diéthylméthanilique de l'acide méthanilique et du chlorure d'éthyle. Pour obtenir le sel de sodium de l'acide diéthylméthanilique en forme exempte de sels minéraux (de 95—96%), il est nécessaire d'employer un alcali caustique concentré de 46—50% et un alcool en telle quantité que sa concentration ne soit pas au-dessous de 80%. Les sels minéraux sont dégagés au moyen du filtrage. Le rendement est de plus de 95%.

La fusion alcaline avec le potassium caustique à 270—275° dans un appareil à reflux a donné un rendement du diéthyle-*m*-aminophénol de 74%. Outre la forme à température de fusion de 74° les auteurs ont observé une forme instable à température de fusion de 54°.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ
VIII. ОБ АЛКИЛИРОВАНИИ ХЛОРИСТЫМ ЭТИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И ОКИСИ МАГНИЯ

В. А. Измаильский и Б. В. Попов

Институт органических полупродуктов и красителей им. К. Ворошилова (НИОПиК)

В предыдущих наших сообщениях¹ было показано, что для достижения более полного превращения метаниловой кислоты в диэтилметаниловую при проведении реакции в присутствии смеси едкого натра и соды необходимо довольно большой избыток хлористого этила (около 100% от теории), вследствие значительной скорости побочных реакций: гидролиза хлористого этила с образованием спирта и алколиза с образованием примерно равного количества этилового эфира.

Опыты показали далее, что при применении только едкого натра при отсутствии соды омыление хлористого этила настолько значительно, что даже при избытке его в 300% выход диалкилированного продукта не превышает 50%.

С другой стороны, нами было установлено,² что в присутствии соды, окиси кальция и окиси магния в условиях реакции (около 7 час. при 125—126°) омыление хлористого этила весьма незначительно. Оно составляет для окиси магния и окиси кальция 28% в присутствии 87% спирта и 3—4% в присутствии 96% спирта; для соды — 41% в присутствии 84% спирта и 19% при концентрации спирта 96%.

На основании этих данных нами было высказано положение,² что применение при алкилировании соды, окиси кальция и окиси магния вместо едкого натра должно позволить в весьма значительной степени снизить количество избыточного хлористого этила. Задачей настоящего исследования было проверить этот вывод.

Проведенные опыты показали, что, действительно, в случае применения окиси кальция или окиси магния количество хлористого этила, обеспечивающее достаточно полное превращение метаниловой кислоты в диэтилметаниловую кислоту, может быть снижено до 50—55% теоретического.

Опыты проводились и контролировались, в общем, согласно методике, изложенной в предыдущих сообщениях об этилировании метаниловой кислоты. Реакция велась в стальном автоклаве с мешалкой. Метаниловая кислота применялась в виде ее натровой соли. Анализ реакционной массы осуществлялся посредством титрования проб 0.1 н. растворами селенокислого питрофенилдиазония и нитрита натрия. Количество образовавшейся диэтилметаниловой кислоты определялось как разность числа сочетания и нитритного числа. Нитритное число показывает количество недоэтилированной метаниловой кислоты (количество моноэтил-производного) и характеризует степень превращения метаниловой кислоты в диэтильное производное.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Сравнение опытов №№ 3 и 4 говорит о благоприятном влиянии на реакцию этилирования уменьшения разбавления. Этот факт согласуется с высказанным в предыдущем сообщении² положением об отсутствии влияния разбавления на скорость побочной реакции омыления хлористого этила под влиянием окиси

ТАБЛИЦА 1

Все опыты велись при 125° в течение 7 час., после чего температура поднималась до 135°; общее время выдержки 13 час.

№№ п/п.	Взато в реакцию					Максимальное давление в аппар. (в атм.)	Получено Недоэтилированной метаниловой кислоты (в % от взятого болич.)	
	соль метаниловой кислоты в молях	СаО и MgO (в молях)	хлористый этил		растворитель			
			в молях	избыток (в % теории)	вода (в г)			спирт 96% (в г)

Опыты с СаО

1	0.706	0.86	1.70	20	60	431.2	8	24.59
2	0.706	0.95	1.76	25	25	387.0	9	20.6
3	0.706	1.09	2.12	50	60	431.2	9	8.02
4	1.00	1.55	3.10	55	25	387.0	10	4.88
5	0.70	1.25	2.33	66	60	604.5	10	10.74

Опыты с MgO

6	0.706		3.10	50	30	431.2	10	5.04
7	0.587		1.75	50	25	357.8	8	8.65

кальция и окиси магния в спиртовой среде и объясняется ускорением основной реакции этилирования, скорость которой, как реакции второго порядка, зависит от концентрации реагентов (от разбавления).*

Давление в аппарате не превышало 10 атм., т. е. было значительно ниже, чем в опытах этилирования метаниловой кислоты с применением в качестве нейтрализующего агента смеси соды и раствора едкого натра (где оно достигало 25 атм.).

Это обстоятельство позволяет вести процесс при более высокой температуре.

Количество недоэтилированного продукта могло быть легко доведено до 5% при избытке хлористого этила всего лишь в 50% против теории. Таким образом можно было ожидать, что применение окиси магния и окиси кальция возможно будет использовать и для производственного получения диэтилметаниловой кислоты. Применить этот способ, однако, пока не оказалось возможным вследствие трудностей выделения получаемой в этих условиях диэтилметаниловой кислоты в чистом, свободном от минеральных примесей, виде.

Для случая применения в качестве нейтрализующих агентов едкого натра или соды нами применяется (для отделения минеральных солей от спиртового раствора натровой соли диэтилметаниловой кислоты) метод отфильтровывания. При условии применения спирта не ниже 80%³ этот способ давал продукт, практически свободный от примесей минеральных солей.

В данном случае этот метод, однако, не может быть применен вследствие значительной растворимости образующегося при этилировании хлористого кальция в спирте. Разрешение этого затруднения мы надеялись найти путем проведения обменного разложения хлористого кальция с содой или с сульфа-

* В оп. 6 и 7 вместо натриевой соли метаниловой кислоты бралась свободная метаниловая кислота и эквивалентное количество раствора едкого натра. Повидимому, вследствие какого то незамеченного отклонения в этих опытах с окисью магния они не дали столь ясной картины влияния концентрации спирта на полноту этилирования, какая наблюдалась в опытах с окисью кальция.

том натрия, в результате чего должны были бы образоваться нерастворимые в спирте соли: поваренная соль, мел или сульфат кальция:



Проведенные опыты показали, однако, что это обменное разложение в спиртовой среде протекает исключительно медленно. После длительного нагревания реакционной массы с содой спиртовой раствор, отфильтрованный от минеральных солей, содержал большое количество хлористого кальция; фильтрование при этом шло очень медленно, и в результате получился мутный, опалесцирующий раствор.

Для проверки этого наблюдения реакция обменного разложения хлористого кальция с содой в спиртовой среде была проведена нами с чистой содой без примеси дигидрометановой кислоты.

Опыт 1. 120 г хлористого кальция химически чистого (0,108 г-мол.) растворили в колбочке с обратным холодильником в 110 мл этилового спирта 96% и 7 мл воды (5 г спирта 89%). При температуре кипения к полученному раствору прибавилось 12 г соды (0,113 г-мол.), и полученная смесь нагревалась при размешивании в течение 5 час., после охлаждения до комнатной температуры и фильтровалась. Фильтрат по анализу содержит 0,1616 экв. хлора (74,0%), такого количества) и 0,1205 экв. соды (55,8%, такого количества), что при условном пересчете отвечает 9,5 г поваренной соли и 6,7 г соды.

Эти количества весьма значительно превышают цифры, возможные на основании растворимости этих солей в спирте данной концентрации.

Растворимость поваренной соли в 88% этиловом спирте при 30°—0,9 г на 100 г раствора; в 90% спирте при 30°—0,43 г на 100 г раствора; растворимость соды в 91,5% спирта при 30°—0,06 г на 100 г раствора.⁵

Полученные результаты указывают на то, что раствор содержал значительное количество хлористого кальция. Обменное разложение, таким образом, не произошло.

Следующий опыт показал, что увеличение относительного количества соды также не дает ожидаемого результата.

Опыт 2. 110 г хлористого кальция, 165 г соды, 40 мл этилового спирта, 96%, 4 мл воды и 0,8 мл раствора едкого натра, 45%, нагревались с обратным холодильником в течение 2 час.

Отфильтровано по охлаждению. В фильтрате (40 мл) найдено 0,04168 экв. хлора, что отвечает 2,43 г поваренной соли, тогда как растворимость поваренной соли в 82% спирта 1,57 г NaCl на 100 г раствора.

Не дали практически пригодных результатов и опыты обменного разложения в спиртовой среде хлористого кальция с сернокислым натрием.

Замедленное течение реакции обменного разложения хлористого кальция в спиртовой среде объясняется, по видимому, образованием комплексных соединений хлористого кальция со спиртом.

Таким образом, хотя проведенные опыты этилирования хлористым этилом метановой кислоты в присутствии окиси кальция и окиси магния дали хорошие результаты, однако указанные затруднения, вызванные специфичностью условий выделения натровой соли дигидрометановой кислоты не дали возможности получить последнюю в достаточно чистом виде путем простых операций.⁶

С другой стороны, наша работа показала, что применение окиси кальция и окиси магния в качестве нейтрализующих агентов при этилировании хлористым этилом имеет значительное преимущество перед едким натром в смеси едкого натра и соды и в тех случаях, когда выделение продукта из реакционной смеси не вызывает трудностей, будет вполне целесообразно.

⁵ Выделение могло бы быть осуществлено, напр., посредством удаления спирта путем обменного разложения с последующим применением экстракции спиртом для отделения натровой соли дигидрометановой кислоты от минеральных солей.

Выводы

1. Были проведены опыты этилирования метаниловой кислоты с применением окиси кальция и окиси магния в качестве нейтрализующего агента.² При проведении реакции в среде спирта с концентрацией не ниже 80% и при температуре 125—135° в течение 13 час. избыток хлористого этила может быть уменьшен до 50% (вместо 100—105% в случае применения смеси едкого натра и соды) при сохранении результата, полученного в прежних опытах с едким натром и содой.

2. Освобождение раствора, полученного после реакции от хлористого кальция посредством обменного разложения с содой или сульфатом натрия, оказалось в данном случае невозможным без предварительной отгонки спирта, так как эта реакция в условиях опыта не проходила до конца.

3. Особыми опытами установлено, что реакция обменного разложения с содой или сульфатом натрия в спиртовой среде идет весьма медленно: реакция прошла далеко не полно даже после длительного нагревания (6 час. при 80°).

Это явление объясняется образованием комплексного соединения хлористого кальция со спиртом.

4. В том случае, когда выделение продукта реакции из реакционной смеси не представляет особых трудностей, применение при этилировании хлористым этилом в качестве нейтрализующих агентов окиси кальция и окиси магния вполне целесообразно (снижение избытка хлорэтила, снижение давления).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Измайльский и Б. В. Попов. Ж. О. Х., VII, 111 (1937); Bull. Soc. Chim., (5), 3, 2028 (1936); Ж. Пр., X (1938). — 2. В. А. Измайльский и Б. В. Попов, Ж. О. Х., VIII, 695 (1938). — 3. В. А. Измайльский и Б. В. Попов. Авт. свидетельство Комитета по делам изобретений № 4 288 81 VIII 1936. — 4. Bathrick. J. Phys. Ch., 1, 160 (1896); Landolt-Tabellen, Berlin (1912), 569. — 5. Taylor. J. Phys. Ch., 1, 724 (1897); Landolt-Tabellen, Berlin (1912), 569. — 6. Cocheret. Diss. Leiden, 1911; Landolt-Tabellen, Berlin (1927), 292.

Поступило в Редакцию
19 июля 1938 г.

L'ALCOYLATION PAR LE CHLORURE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE
D'OXYDE DE CALCIUM OU D'OXYDE DE MAGNÉSIUM

VIII. RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE L'ALCOYLATION

V. A. Izmaïlskij et B. V. Popov

Le remplacement du sodium caustique et de la soude lors de l'alcoylation avec les halogénures d'alcoyle, par l'oxyde de calcium et l'oxyde de magnésium permet de diminuer considérablement l'excès des halogénures d'alcoyle et de baisser la pression dans l'autoclave.

Lors de l'obtention de l'acide diéthylméthanilique dans un milieu d'alcool de 80% l'excès de chloréthyle peut être réduit à 50%. Le dégagement du produit sans distillation préalable de l'alcool est impossible, car la réaction d'échange du chlorure de calcium avec le sulfate de sodium ou le carbonate de sodium procède dans un milieu d'alcool très lentement.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ
ВЛИЯНИЕ ГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ НА ИХ РАСТВОРИМОСТЬ

(О статье Н. А. Тацанаева¹)

П. А. Этик

Лаборатория аналитической химии Киевского индустриального института

На страницах настоящего журнала была опубликована статья Н. А. Тацанаева, в которой обсуждается вопрос о влиянии гидролиза солей на их растворимость, причем автор приходит к таким выводам, которые явно противоречат общеизвестным фактам.

Согласно принципу Нернста,² в насыщенных водных растворах электролитов произведение концентраций ионов (произведение растворимости) при постоянной температуре является величиной постоянной; эту величину Н. А. Тацанаев (как и некоторые другие авторы) выражает знаком L_p .

Тогда в отношении бинарного электролита КА будет иметь место следующее равенство:

$$[K^{x'}][A^{y'}] = L_p,$$

где L_p — величина постоянная (x — валентность ионов).

Этот принцип Н. А. Тацанаев и принял в основу своих вычислений, заявив, что „какие бы изменения ни произошли с концентрациями катиона или аниона, произведение их должно остаться величиной постоянной“.

Растворимость электролитов Н. А. Тацанаев выражает посредством знака Li и вычисляет следующим способом: $Li = \sqrt{L_p}$. Тогда, по Н. А. Тацанаеву, следует, что растворимости солей являются также величинами постоянными независимо от изменения концентраций их ионов вследствие гидролиза; в действительности же это неверно,³ так как растворимость электролита, подвергнутого в значительной степени гидролизу, не будет равна выражению $\sqrt{L_p}$.

Через несколько строк Н. А. Тацанаев заявляет, что в случае гидролиза „возрастает растворимость Li “, и на основании этого заключает, что „гидролиз повышает растворимость, которая растет по мере увеличения гидролиза“. Но в следующем абзаце Н. А. Тацанаев опять утверждает, что „Выражение $\sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$, на которое приходится умножить Li , представляет собою коэффициент, изменяющийся, в меру изменения гидролиза, величину растворимости“, причем из выводов следует, что величину Li „приходится“ умножать только при том условии, если она равна $\sqrt{L_p}$, т. е. величине постоянной.

Эти противоречивые утверждения Н. А. Тацанаева прежде всего вызывают следующие вопросы:

1. Какую же именно растворимость солей надлежит понимать под величиной Li : или растворимость действительную, т. е. естественную, которая имеет место в случае отсутствия в растворе посторонних электролитов и, следовательно, при наличии гидролиза, или же растворимость, достигаемую искусственно при элиминировании гидролиза действием посторонних электролитов?

2. Как согласовать совершенно противоположные в данном случае утверждения Н. А. Таванаева? С одной стороны, величина Li возрастает с увеличением степени гидролиза, а с другой — ее „приходится умножать“ на выражение $\sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$, возрастающее с повышением гидролиза.

3. В каком же случае величина Li может возрастать, если Н. А. Таванаев принял ее в качестве постоянной, равной \sqrt{Lp} ?

Далее в статье приведена следующая таблица:

№ п/п.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$Li\%$	0.01	0.1	1	10	25	50	75	90	99	99.9	99.99
α	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.25	0.50	0.75	0.90	0.99	0.999	0.9999
$1-\alpha$	0.9999	0.999	0.99	0.9	0.75	0.50	0.25	0.1	0.01	0.001	0.0001
$\Phi = \sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$	1.00005	1.0005	0.0051	1.054	1.155	1.414	2.00	3.163	10	31.63	100

(Величина α означает степень гидролиза).

Из этой таблицы Н. А. Таванаев делает явно неправильный вывод, утверждая, что „гидролиз не слишком заметно влияет на растворимость и, наоборот, изменение в растворимости от гидролиза не должно сильно влиять на степень гидролиза“.

В действительности же и самая таблица и формула $\Phi = \sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$ показывают совершенно другую зависимость между коэффициентом растворимости Φ и степенью гидролиза α , а именно: когда α очень мала по сравнению с единицей, тогда небольшие изменения ее мало отразятся на коэффициенте растворимости Φ , но когда α приближается к единице, тогда самые незначительные колебания ее повлекут весьма сильные изменения величины Φ , а значит, и растворимости соли. Например в 8-й колонке $\alpha = 0.9$, а в колонке 10-й $\alpha = 0.999$, т. е. больше только на 11%; между тем коэффициент растворимости Φ в 8-й колонке равен 3.163, а в 10-й $\Phi = 31.63$, т. е. больше в 10 раз.

Следовательно, обобщенный вывод Н. А. Таванаева, что „гидролиз не слишком заметно влияет на растворимость“ и что последняя „значительно отстает от него“, противоречит вычислениям самого же автора этого вывода.

Рассматривая в качестве примера влияние гидролиза на растворимость карбоната кальция, Н. А. Таванаев сначала приравнивает ее величине $Li = \sqrt{Lp} = 1.1 \times 10^{-4}$, а затем утверждает, что „с поправкой на растворимость концентрация углекальцевой соли будет равна:

$$C_{CaCO_2} = 1.1 \times 10^{-4} : 1.4 = 7.9 \times 10^{-5}$$

Следует обратить внимание на то, что примененный здесь делитель 1.4* равен выражению $\sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$. Но и, по утверждению самого Н. А. Таванаева, (там же) степень гидролиза α , концентрация водородных ионов и константа диссоциации K_{HA} кислоты, анион которой входит в состав гидролизующейся соли, находятся в такой зависимости: $\alpha = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HA}}$.

Если все эти утверждения Н. А. Таванаева верны, то растворимость углекислого кальция должна определяться следующим образом:

$$C_{CaCO_2} = Li : \sqrt{\frac{1}{1-\alpha}} = \sqrt{Lp} : \sqrt{1 : \left(1 - \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HA}}\right)}$$

* При вычислении этого делителя Н. А. Таванаев вместо 1.4 ошибочно поставил 1.5.

Итак, по Н. А. Тананаеву, растворимость в воде солей слабых кислот, как легко видеть из приведенного уравнения, будет уменьшаться с увеличением концентрации водородных ионов в растворе и с уменьшением константы диссоциации кислот, анионы которых входят в состав молекул этих солей.

В действительности же, как всем известно, при этих условиях растворимость солей повышается.

Далее Н. А. Тананаев приводит точно такой же пример вычисления растворимости углекислого бария.

В статье Н. А. Тананаева, кроме явно неправильных заключений по основному обсуждаемому вопросу, имеется также большое количество недопустимых небрежностей. Например:

1. „Если же КА подвергается гидролизу, представляя, например, соль слабой кислоты то $КА + НОН \rightleftharpoons К' + ОН' + НА$ “.

Совершенно непонятно, о какой соли автор ведет речь. Уксуснокислый аммоний, напр., является таким электролитом, т. е. солью слабой кислоты, но реакция гидролиза этой соли пойдет по следующей схеме: $К' + А' + НОН \rightleftharpoons КОН + НА$.

Из дальнейших примеров вычислений можно заключить, что автор, очевидно, имел в виду изобразить реакцию гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты, но и для этого случая приведенная им реакция не подойдет. В самом деле, если бы изображение этой реакции, приведенное Н. А. Тананаевым, было правильно, то согласно закону действия масс, на состояние равновесия этой реакции оказала бы влияние концентрация катиона, причем константа равновесия в этом случае имела бы следующее выражение:

$$K = \frac{[К'] [ОН'] [НА]}{[КА]}$$

Концентрация же аниона на равновесие этой реакции влиять не могла бы. В действительности же дело обстоит как раз наоборот.

2. После уравнения $[К'] = \dots = \sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$ следует комментарий: „В последней формуле α представляет дробную величину, меньшую единицы, а потому (sic!) первый множитель со знаком корня всегда есть число положительное.“

А ведь все же знают, что неравенство $\alpha < 1$ вовсе не означает того, что квадратный корень $\sqrt{\frac{1}{1-\alpha}}$ „всегда есть число положительное“.

3. „Те же значения, но в долях молекул“ и далее:

„... Величина негидролизованной части молекулы“.

Что означает негидролизованная часть молекулы?

4. В формулу:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{НА} + \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg C$$

вместо концентрации аниона поставлена концентрация соли, а между тем при такой высокой степени гидролиза (свыше 0.5) эта замена является недопустимой.

5. В объяснениях приведенной выше таблицы читаем: „Изменение негидролизованной части малорастворимого электролита (осадка) обратно пропорционально квадрату изменения фактора растворимости, что можно выразить следующей формулой:

$$\frac{1-\alpha'}{1-\alpha''} = \left(\frac{\phi''}{\phi'}\right)^2$$

Какие же именно величины означают „изменения“ части электролита и фактора растворимости?

Небрежностей, неправильных заключений и неправильных расчетов обсуждаемая статья Н. А. Тананаева содержит так много, что отнюдь не может освещать вопроса о влиянии гидролиза солей на их растворимость; для некоторой части читателей статья может оказаться даже вредной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Тананаев, Ж. Пр. Х., 8, 352 (1935). — 2. W. Nernst, Z. phys. Ch., 4, 372 (1889). — 3. И. Кольтгоф, Объемный анализ, I, 98 (1932).

Поступило в Редакцию

7 июня 1938 г.