А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

III

КРЕКИНГ, ПИРОЛИЗ И АРОМАТИЗАЦИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

ESTICA

A-9925

А. В. КОЖЕВНИКОВ

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

III

КРЕКИНГ, ПИРОЛИЗ И АРОМАТИЗАЦИЯ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Kohustuslik kontrolleksemplar

ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“
ТАРТУ, 1947

Est.

Bibliotheca
Universitatis
Tartuensis

7999

Предисловие.

Процессы высокотемпературной переработки отдельных фракций сланцевой смолы не нашли ещё достаточного освещения в литературе. Однако, они представляют значительный интерес в связи с возможностью, путём их применения, увеличить выходы бензинов, ароматических углеводородов и ценных газообразных олефинов.

Приводимое ниже изложение пиролиза является результатом работы, проведённой автором в Лен. ВНИГИ. В экспериментальной части этой работы участвовали Е. М. Тарасенкова и К. М. Дворкина, которым автор выражает свою благодарность.

В работе по ароматизации мне пришлось участвовать под руководством Н. И. Зеленина, а данные опытов полимеризации заимствованы из самостоятельной работы С. С. Семенова, которую последний проводил, работая в то время в моей группе.

Вполне сознавая необходимость тщательной проверки приводимых данных, считаю всё же опубликование последних полезным для привлечения внимания к проблеме в целом.

Автор.

I. Опыты крекинга сланцевых масел.

Процесс крекинга завоевал себе прочное место в технологии переработки нефти и позволяет в значительной мере увеличить общий выход бензинов. Современный прогресс в области распространения двигателей внутреннего сгорания был бы невозможен при отсутствии крекинга, дающего столь огромное количество бензинов.

К сожалению, в приложении к сланцевым смолам процесс крекинга ещё не проработан и не имеет популярности, вследствие мнения, что при крекинге происходит чрезмерное выделение карбоидов, делающее невозможным техническое осуществление процесса. Следует сожалеть, что такой важный процесс не нашёл пока признания и остался заброшенным в результате недостаточно хорошо проведённых опытных работ.

Известно, что Тиличеев и Саледжиев[1]) проводили лабораторные опыты по крекингу эстонских и кашпирских сланцевых смол, но ими было применено явно недоброкачественное сырьё. Так, сланцевая смола эстонского месторождения имела следующие константы: $d_4^{15} = 1{,}001$, т-ра вспышки по Бренкену = 98° С. Выкипание из медного куба с колонкой:

до 200° С —	3,2%
200—300 „ —	19,8 „
Остаток > 300 „ —	75,4 „
Потери при перегонке —	1,6 „
	100,0%

Смола кашпирских сланцев, полученная от Осташковского завода, имела следующие константы: $d_4^{15} = 1{,}014$; т-ра вспышки = 79° С.

Фракционный состав:

до 200° С	11,5%
200—300° С	29,3 „
Остаток > 300° С	56,5 „
Потери при перегонке	2,7 „
	100,0%

Из приведённых данных видно, что сырьё представляло собой в первом случае, вероятно, сырую смолу из генераторов Пинча, а во втором случае содержало больше половины мазутных фракций. В то же время известно, что в высших фракциях сланцевой смолы всегда содержится значительное количество уже готовых карбоидов и много веществ, легко переходящих при температурном воздействии в кокс. Вот почему авторы получили из эстонской смолы 11% бензина при одновременном выделении 3,14% кокса. Данные опытов помещены в таблице № 1.

Таблица № 1.

№ № п п	Условия крекинга			Выход продуктов крекинга, в вес. %% d_4^{15}						
	Темп. ° С	Давл. атм.	Прод. мин.	Газ и потери	Фракц. до 200° С	Фракция 200—300° С	Карбоиды	Исправленный выход фр. до 200° С	Фракция до 200° С	Фракция 250—300° С
3	425	40	20	4,5	11,6	19,3	1,12	8,4	0,778	0,898
4	425	40	28	6,1	14,5	20,5	1,87	11,3	0,768	0,916
5	425	40	30	8,5	14,1	20,5	3,14	10,9	0,799	0,887

Полный крекинг эстонской смолы до кокса дал выходы:

Газ и потери при крекинге	23,0%
Крекинг-бензин и потери при перегонке	28,7 „
Фракции от 200 до 300° С	6,9 „
Остаток > 300° С	6,2 „
Кокс	35,2 „
	100,0%

При крекинге кашпирской смолы, уже при выходе бензина в 7%, выход кокса составлял около 4%, а при крекинге до кокса были получены сдедующие данные:

Газы и потери	26%
Крекинг-бензин до 200° С . . .	18 „
Крекинг-флегма	15 „
Кокс	41 „
	100,0%

При этом содержание серы в бензине колебалось в пределах от 5,4—5,9%.

Сами авторы отмечают, что при крекинге более лёгких дестиллатов, чем отбензиненная смола, им удалось получить 15% бензина при коксообразовании около 1%. Правда, многосернистость кашпирских сланцевых бензинов вообще ставит под сомнение возможность практического производства их, — такая возможность допустима разве только в случае применения метода деструктивного гидрирования.

Сами авторы также отмечают, что в случае предварительной перегонки эстонской сланцевой смолы можно при крекинге получить до 25% бензина, сопровождаемого образованием только 2% кокса.

И. П. Нихамов[2]) крекировал по парофазному способу полученную им самим в лаборатории смолу из веймарнских сланцев, при этом в условиях 600° С получил: 8,6% бензина до 230° С, при выходе кокса = 1,75%. При крекинге фракции той же смолы, выкипающей в пределах 230—350° С, он получил данные, помещённые в таблице № 2.

Данные этих опытов показали возможность получения до 16,7% лёгких крекинг-продуктов при одновременном выходе кокса всего лишь в 0,4%.

Таблица № 2.

Темп. ° С	Получено в весовых % %			
	Смолы %	Кокса %	Газа %	фракции до 230° С %
500	98,7	0,2	—	10,5
550	94,5	0,3	1,7	11,0
600	88,5	0,4	6,8	16,7

В заключение следует отметить, что применяя крекинг к сланцевым маслам, не следует механически копировать процесса. Например, температура процесса должна быть несколько выше, чем для нефтяного сырья, так как сланцевые масла являются продуктом термического распада и обладают большей термической устойчивостью, нежели нефтяные продукты, ранее не подвергавшиеся воздействию высоких температур. Наконец, в опытах, особенно парофазного крекинга, не были соблюдены предосторожности, которые даже в нефтяной технологии считаются обязательными для предохранения от закоксовывания трубчаток. Мы имеем в виду предварительное испарение сырья.

Поэтому, при попадании в зону высоких температур жидкие дестиллаты частично испаряются, а частично „пригорают“ — разлагаются с отложением карбоидов на стенках трубки.

Неосновательность выводов, принадлежащих вышеуказанным авторам, отрицательно относящимся к крекингу сланцевых масел, в настоящее время опровергнута многолетней практикой крекингового цеха на заводе в Кохтла-Ярве (ЭССР), работавшего до 1941 г.

Ниже приводятся данные опытов парофазного крекинга сланцевых масел, проведённых при температурах 600—700° С, т. е. в области, которую обычно принято считать областью пиролиза.

II. Пиролиз средних фракций сланцевой смолы.

1. Введение.

Одной из основных задач при разработке химической технологии смолы прибалтийских сланцев является изыскание способов, при осуществлении которых можно было бы получить максимально возможное количество бензинов.

Теперь достаточно ясно определились основные контуры технологии сланцевой смолы. Если принять баланс смолы швелевания гдовских сланцев на тоннельной печи в цифрах:

1. Сырого бензина прямой гонки 15% на смолу
2. Фракции 180—300° С . . . 30 „ „ „
3. „ >300 „ . . . 55 „ „ „

то очевидно, что $^1/_3$ часть смолы, представленная средними фракциями, не может быть целесообразно использована как таковая. Имеющиеся в смоле 15% сырого бензина после соответствующего рафинирования представляют собой очень ценный и нужный продукт — бензин. Фракции смолы, выкипающие > 300° С (55% на смолу), завоевали себе общепризнанное место в качестве сырья для производства топочных мазутов или продувочных, дорожных битумов, средние же фракции могут:

а) быть использованы для сжигания в дизельмоторах после соответствующей очистки;

б) служить сырьём для получения дополнительных количеств сланцевого бензина путём:

1. деструктивного гидрирования, или
2. пиролиза (высокотемпературного крекинга).

В данной работе имеется в виду переработка средних фракций сланцевой смолы путём пиролиза и последующей полимеризации непредельных компонентов газа, получаемого в процессе.

Общий баланс такого комбинированного (пиролиз и полимеризация) процесса имеет следующий вид:

	На фракцию	На смолу
1. Сырого бензина пиролиза до 200° С . .	21,0 %	6,3 %
2. Сырого бензина полимеризации до 200° С	23,0 „	6,9 „
3. Газа Q = 7000 кал/м³	19,0 „	5,7 „
4. Пиросмолы > 200° С	27,0 „	8,1 „
5. Кокса	1,0 „	0,3 „
6. Общие потери	9,0 „	2,7 „
	100,0 %	30,0 %

Таким образом, предлагаемый процесс позволяет получить 13 % на смолу дополнительного высококачественного бензина и тем самым увеличивает потенциальные возможности бензиноотдачи сланцевой смолы приблизительно на 87—90 %.

Получение бензина путем пиролиза и полимеризации газов представляется тем более целесообразным, что даёт возможность получить бензины с высоким октановым числом, т. е. около 82—92 окт. единиц на Вокеше, и тем самым иметь бензины, необходимые для наиболее ответственных форсированных моторов.

2. Теоретические предпосылки.

Исследование пиролиза сланцевых смол само по себе не является новым. Так, известна работа Н. Вейдерпасса по пиролизу смол эстонских сланцев[3]), в разделе об ароматизации нами освещается разработка вопроса о пиролизе сланцевых смол, полученных из кашпирских, веймарнских, эстонских и гдовских сланцев, — но все эти работы ставили единственной своей задачей получение низших ароматических углеводородов и являются, таким образом, работами по собственно-ароматизации сланцевых смол. В данной работе была взята ориентация на получение смесей легкокипящих углеводородов с целью превращения их путем рафинирования и стабилизации в бензины, годные для работы на карбюраторных двигателях.

Вышеуказанное направление прошлых исследований (т. е. в сторону собственно-ароматизации) имело свое значение для выбора путей переработки сланцевых смол. Но отметим, что это направление, разработанное гораздо полнее, нежели область получения бензинов из высокомолекулярной части смолы, было единственным в своём роде только в результате мнения о невозможности крекинга смолы на бензин. В то же время теоретически не предвиделось препятствий для ароматизации этих смол.

Представлялось, что единственной возможностью дальнейшей термической переработки смолы может быть ароматизация, которая ведётся обычно при 675—725° С.

Нам кажется, что такая точка зрения не является исчерпывающей. Нет сомнений, что продукты швелевания сланцев, в частности смолы, побывав в условиях $t^0 = 500—550^0$ С и по существу претерпев весь возможный ряд превращений органического вещества в данных условиях, будучи подвергнуты этим условиям вторично — не будут изменяться; следовательно, подвергать их процессу высокотемпературной ароматизации логично. Однако, существует интервал температур от 550° до 675° (т. е. = 125° С), в пределах которого обязательны все превращения, присущие данным температурным условиям. Таким образом, имеется полная возможность направить разложение в сторону получения более или менее равномерно выкипающих смесей бензиновых углеводородов. Эти рассуждения приводят к допущению возможности крекинга средних фракций сланцевой смолы, но этот крекинг будет высокотемпературным, когда будет итти и ароматизация, что дела не меняет, тем более, что примесь некоторых количеств ароматических углеводородов нисколько не ухудшит, а даже улучшит получаемый бензин.

Извёстно, что изменение состава сырья при пиролизе незначительно отражается на его продуктах, и если будут взяты нефтяные фракции различных месторождений и, следовательно, различного химического состава, но в одних и тех же пределах выкипания, то продукты пиролиза будут достаточно идентичными.

Такое замечание лишь до известной степени приложимо и к сланцевой смоле, т. к. последняя имеет ряд характерных особенностей. Сюда прежде всего следует отнести вышеприведённое положение о том, что сланцевая смола всё же является продуктом распада органического вещества сланца при воздействии довольно высоких температур, что несомненно несколько затрудняет последующее термическое превращение и может направлять это превращение по специфическому руслу; затем следует отметить характерное высокое содержание кислых частей в составе средних фракций сланцевой смолы, которые представлены, как показали П. К. Когерман[4]), а также А. С. Броун[5]), фенолами различного строения, а также предельными и непредельными кислотами жирного ряда. Безусловно, эти кислородные соединения также будут накладывать соответствующий отпечаток на характер пиролиза и его результаты, тем более, что этих соединений в средних фракциях содержится значительное коли-

чество, т. к. щёлочная вытяжка выделяет до 20% первоначального количества фракций. Насколько и в каком направлении искажается процесс пиролиза в результате наличия кислородных соединений, сказать трудно. Взгляды различных исследователей на этот вопрос неодинаковы. Но, исходя из предварительно проделанных нами наблюдений, следует считать, что удалять кислородные части из сырья, повидимому, не является целесообразным. Чистые, индивидуальные фенолы, напр. о-крезол в условиях 700° С, разрушаются с образованием некоторых количеств нейтрального масла и без повышенного выделения сажи (в фарфоровой трубке). Ещё лучше, повидимому, поведут себя более сложные фенолы. Сам фенол, C_6H_5 OH, в этих условиях не изменяется, но он и не содержится в смоле в сколько-нибудь заметных количествах. Кислоты, имеющиеся в сырье, превращаются в углеводороды, теряя карбоксил.

Наличие значительных количеств CO в газах пиролиза, доходящее до 6 и более %, как раз убеждает в указанных превращениях кислот; полезно указать, что при нефтяном пиролизе CO в газе отсутствует.

Наша попытка подвергать пиролизу кислые соединения, выделенные из средних масел сланцевой смолы, не удалась, т. к. испаритель (поставленный перед трубкой крекирования), имеющий температуру около 300° С, сразу забивался сухим коксом. Кроме того, даже в вакууме кислые части не удаётся перегнать до конца, и значительная часть их остается в колбе в виде хрупкого пека. Это значит, что выделенные щёлочью из средних фракций вещества уже в условиях незначительного нагревания полимеризируются, или претерпевают иной ряд превращений, и тем самым представляют собой как бы потенциальную возможность дальнейшего коксообразования. Но при пиролизе всей сырой средней фракции, т. е. без выделения кислых частей, коксообразование вполне сравнимо с тем, которое получается в случае применения тех же средних масел, но предварительно промытых щёлочью.

Эти данные позволяют думать, что кислые соеденения, имеющиеся в средних маслах сланцевой смолы, будучи растворёнными в общей массе фракций, ведут себя иначе, нежели в свободном состоянии.

Наконец, рассмотрим последнюю характерную особенность сланцевой смолы — наличие значительных количеств сернистых соединений. Данные анализа показывают, что средние фракции смолы содержат до 0,8—0,9 % S. Следует считать, что сернистые соединения сланцевой смолы претерпевают всевозможные изменения так же, как и

углеводородные молекулы, т. е. такие изменения, которые могут приводить:

1) К расщеплению молекулы до газовых осколков и элементов. Так например, для метана наблюдается разложение при 650—700° С [6]) по уравнению:

$$CH_4 = C + 2H_2$$

или подобный же пример, но не элементарного распада дают Нейхауз и Марек [7]) для бутана, выражая в процентах главнейшие направления реакции:

		Удельное значение:
C_4H_{10}	$\rightarrow CH_4 + C_3H_6$	48,0—48,5 %
	$\rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	34,5—37,7 „
	$\rightarrow C_4H_8 + H_2$	16,0—12,3 „

Очевидно, что молекулы, имеющие в своём составе большое количество атомов углерода, показывают ещё большее разнообразие в направлениях расщепления, но уже приведённый пример достаточно убеждает в этом.

2) К полимеризации углеводородных молекул, основанной на наличии активных двойных связей и приводящей к укрупнению молекулы.

Нужно отметить, что если подобный процесс на нефтяном сырье следует считать только вторичным (вследствие того, что двойные связи в молекулах нефтяных углеводородов не предсуществуют, а получаются в результате самого пиролиза), то для случая пиролиза сланцевых смол процесс полимеризации есть процесс прежде всего первичный, т. к. в сланцевой смоле достаточно готовых, заранее существующих непредельных молекул, способных полимеризоваться.

Сюда же следует отнести многочисленные реакции конденсации молекул с одновременно протекающей дегидрогенизацией; этот вид превращения также приводит к уплотнению молекул в более крупные. Так, А. Ф. Добрянский [8]) указывает на процесс конденсации, как на приводящий в конечном итоге к коксу — углероду, в процессе непрерывного ряда превращений, характеризующихся сочетанием дегидрогенизации с последующей конденсацией молекул.

3) Наконец, третий тип первичных реакций, которые можно наблюдать при пиролизе, это изомеризация молекул в направлении приобретения более стабильных форм, соответствующих созданным в процессе физическим и химическим условиям.

Эта классификация основных направлений пирогенных реакций даёт как бы фон, на котором может быть показано своеобразие поведения сернистых соединений сланцевой смолы.

Углеводородная часть смолы подвержена всем вышеуказанным превращениям.

Кислородные соединения смолы отличаются только моментом первичного распада и в остальном ведут себя, как обычные углеводороды. Например, для кислот можно написать:

$$R - COOH \rightarrow RH + CO + O$$
$$R - COOH \rightarrow RH + CO_2^{*})$$

Сернистые же соединения ведут себя совершенно отлично, они в условиях пиролиза не подвержены разложению и остаются неизменёнными или изменяются в сторону укрупнения молекулы.

Это положение можно утверждать для пиролиза средних фракций смол из сланцев гдовского месторождения. Подтверждение только что высказанного положения находим в следующих данных: газовый анализ не обнаруживает сколько-нибудь заметных количеств H_2S; распределение серы в продуктах пиролиза следующее:

		%S
1.	Газ	0,60
2.	Фракция пирогенизата до 200°	1,32
3.	Фракция пирогенизата > 200°	1,96
4.	Кокс пиролиза.	1,17

Высказанное положение станет тем более ясным, если учесть, что один и тот же атом серы, находясь в соединении с углеводородной частью молекулы, выкипающей в пределах бензиновых фракций, связывает меньшее количество углерода и водорода, нежели атом серы, связанный с углеводородной частью молекулы, выкипающей в пределах хвостовых фракций керосина, или т. п. Таким образом, даже если бы фракция пирогенизата > 200° С содержала тоже 1,32%, как и ей предшествующая, то всё же весовое количество сернистых соединений было бы в ней большим, нежели в лёгкой.

Очевидно, что сернистые соединения при пиролизе более склонны к реакции укрупнения молекулы, нежели распада. Повидимому, сера заключена в молекулы тиофенового строения.

---

*) Т. к. в газах пиролиза сланц. смолы углекислоты не бывает в колич. более 3%, то можно представить вторичный процесс образования CO по уравнению: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$, тем более, что водорода в газах пиролиза всегда имеется значительное количество.

Заканчивая рассмотрение характерных особенностей пиролиза сланцевой смолы, следует указать, что вследствие большого количества непредельных углеводородов, составляющих средние фракции смолы, последние при пиролизе в значительной мере подвержены полимеризации.

3. Общие данные пиролиза.

Приводимые ниже опыты пиролиза следует разделить на три категории:

а) опыты, проведённые в лабораторном аппарате обычного типа;

б) опыты, проведённые в полузаводской опытной печи Пинча и, наконец,

в) опыты, проведённые в обычных заводских ретортах Пинча.

Аппаратом для лабораторных опытов, как видно из приводимой ниже схемы, служила железная трубка с внутренним диаметром — 25 мм и общей длиной = 1000 мм. При этом средняя часть трубки, длиною в 800 мм, обогревалась печью с электрической обмоткой. Температура измерялась милливольтметром, соединённым с термопарой, которая, в свою очередь, помещалась внутри реакционной трубки с расчётом, чтобы спай термопары находился на середине длины трубки. Сырьё, подвергаемое пиролизу, пропускалось через капельную воронку с заранее отградуированной скоростью поступления капель. Продукты пиролиза, выйдя из печи, поступали в приёмник пирогенизата, где и конденсировались, в значительной мере не доходя до холодильников; частично же конденсация паров жидкости происходила в 2-х обратно поставленных холодильниках. Газ и конденсирующиеся пары проходили через 2 орошаемые соляровым маслом (или керосином с $t^0 > 250^0$ С) скруббера, где поглощались пары бензола и других легкокипящих углеводородов, с последующей отгонкой их от скрубберного масла. Остаточный же газ, пройдя счётчик, выводился в атмосферу.

Перед этим отбиралась проба на газовый анализ.

Анализ газа производился по Гемпелю с разделением непредельных углеводородов путём избирательного поглощения серной кислоты различной концентрации.

Жидкие продукты пиролиза разделялись на фр. до 200° С и > 200° С, причём фр. до 200° С в последующей работе разделялась на фр. до 180° С и 180—200° С.

Фракция, выкипающая до 180° С, служила сырьём, в результате очистки которого получали описываемые ниже бензины.

Кокс вынимался из реакционной трубки, взвешивался и не подвергался дальнейшему исследованию. Такая методика исследования продуктов пиролиза была применена не только для лабораторных опытов, но также полузаводских и заводских.

Для пиролиза была использована фракция смолы, представляющая собой дизельное топливо и выкипающая в пределах 250—350° С. Такую фракцию смолы обычно получали лабораторной разгонкой при помощи острого пара. Разгонка производилась в кубе ёмкостью в 12 л. с

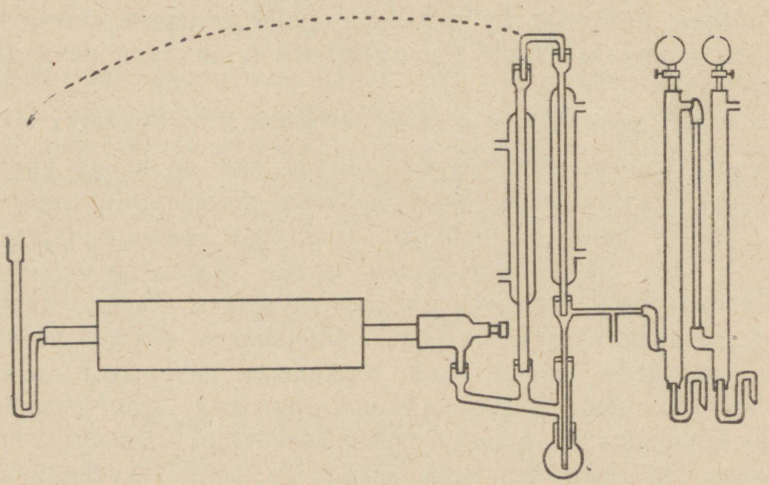


Рис. 1. Лабораторный аппарат для пиролиза.

электрическим обогревом. В начале и в конце гонки дестиллат собирался по узким фракциям, которые затем последовательно присоединялись к средней фракции до тех пор, пока контрольная разгонка по Энглеру не показывала требуемого фракционного состава. Таким образом было получено сырьё, отвечающее следующим данным:

Удельный вес		0,93
Фракционный состав по Энглеру до	260° С	4,0 %
„ „ „ „ „	300 „	60,0 „
„ „ „ „ „	350 „	95,0 „
Вязкость по Энглеру при	20 „	2,00 „
„ „ „ „	50 „	1,36 „
Содержание серы		0,71 „
Сульфирующихся 85%-й H_2SO_4		51,0 „
„ смесью Катвинкеля		75,0 „

Всего кислородных соединений . . . . . 16,0 %
из них: фенолов . . . . . 6,5 „
кислот . . . . . 3,5 „

$C = 83{,}28\%$; $H = 11{,}46\%$; $\frac{C}{H} = 7{,}25$ „

С данным сырьём проведено больше 10 опытов пиролиза при различных условиях. Общие данные опытов помещены в таблице №. 3, где представлен баланс всех опытов и даны количества полученных основных продуктов. Эти данные позволяют судить о том, что общее количество сырого бензина до 200° С невелико и в оптимальных условиях достигает 14%.

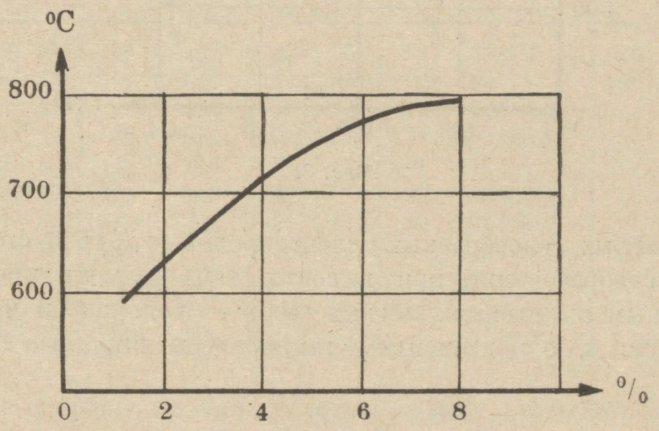


Рис. 2.

Максимальный эффект получается при 650° С, причём — лучше при замедленных скоростях питания сырьём, т. е. при увеличенном времени контакта сырья с горячими стенками аппарата. Следует отметить, что процесс не выходит из пределов обычных температур, применяемых для нефтяных продуктов. Нужно заметить, что в пределах температур 625—650° С коксообразование равно 1,8—2,4%, т. е. также равно наблюдаемому коксообразованию в аналогичном процессе на нефти.

Наростание количества кокса видно из рис. 2. В интервале температур выше 650° С коксообразование настолько значительно возрастает, что может служить препятствием при техническом осуществлении процесса. Одновременно с этим наблюдается изменение со-

става газа. Так, при температуре 625—650° С, как показано на рис. 3, наблюдается максимум плотности газа, и при более высоких температурах пиролиза газ становится легче. Это обстоятельство вполне закономерно, т. к. в условиях высоких температур затрудняется пре-

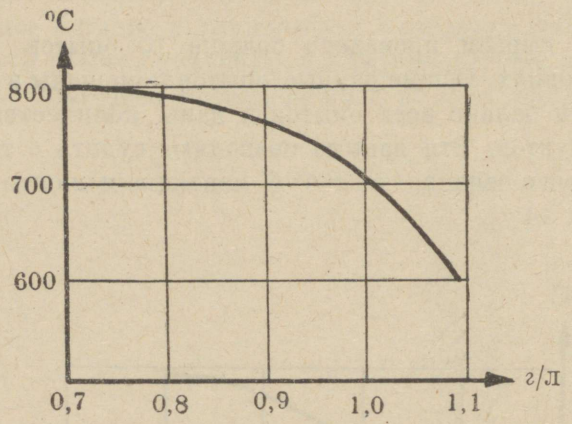


Рис. 3.

бывание тяжёлых газообразных углеводородов, с другой стороны, усиленное коксообразование при высоких температурах происходит с одновременным выделением лёгких газов — водорода и метана. Как видно из рис. 4, с повышением температуры пиролиза понижается

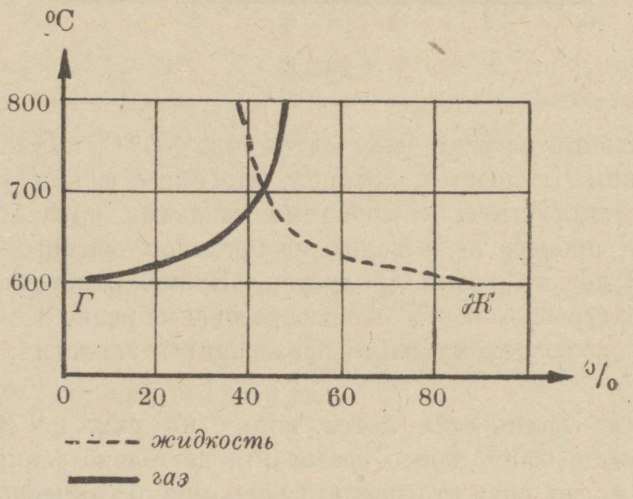


Рис. 4.

выход жидких углеводородов и значительно усиливается газообразование. В температурном интервале около 675—700° кривые пересекаются, т. е. в этих условиях половина сырья превращается в газообразные продукты.

Таблица № 3.

№ № опытов	Температура в °С	Сырьё		Жидкие				Газ				Кокс		Сумма продукт.	
		Скорость в мин.	Всего пропущено в г	Пирогенизата в г	Отгонано до 200°С из скрубберного масла в г	Всего жидких		Плотность в г на литр	Газа в литрах	Всего газа		Всего кокса		Вес. % % на сырьё	Потери в % % на сырьё
						г	Вес. % % на сырьё			г	Вес. % % на сырьё	г	Вес. % % на сырьё		
4	550	1,9	373	358	нет	358	95,2	0,95	4,5	4,3	1,2	5,0	1,3	97,7	2,3
4—7	600	2,0	1 339	1 155	10,0	1 165	87,0	1,09	78	85	6,3	15,0	1,1	94,5	5,5
1	625	2,0	570	349	34,0	383	67,0	1,12	142	159	28,0	10,3	1,8	96,9	3,1
9	650	2,0	510	228	18,0	246	49,2	0,98	200	196	39,2	12,0	2,4	90,8	9,2
2	675	2,0	373	114	23,0	167	47,6	0,94	168	158	42,3	12,7	3,4	97,0	3,0
10—12	700	2,0	1 065	418	66,0	484	45,5	0,99	473	469	44,0	37,3	3,5	93,4	6,6
14—15	750	2,0	863	333	30,0	363	42,0	0,94	432	406	47,0	43,1	5,0	94,1	5,9
16—17	800	2,0	823	280	44,0	324	39,4	0,71	570	405	49,0	65,0	7,9	96,4	3,6
20	650	1,5	300	109	30,4	139,4	46,0	0,97	144	441	47,0	9,0	3,0	96,4	3,6
21	650	2,5	373	216	30,1	246,1	63,3	0,96	103	98,8	26,0	8,2	2,2	94,6	5,4
22	650	3,0	330	202	22,0	222	78,7	0,98	80	79,2	24,0	4,8	1,5	93,5	6,5

Влияние скорости питания реторты на результаты пиролиза можно наблюдать в таблице № 4.

Таблица № 4.

№ № опытов	Температура в °С	Скорость сырья в г/мин.	Жидких в вес. % % на сырьё	Сырого бензина до 200°С в вес. % % на сырьё	Газа в вес. % % на сырьё	Кокса в вес. % % на сырьё
20	650	1,6	46,0	14,3	47,0	3,0
9	„	2,0	49,2	13,6	39,2	2,4
21	„	2,5	63,3	12,2	26,5	2,2
22	„	3,0	76,7	11,2	24,0	1,5

Изложенные данные позволяют сказать, что общая картина пиролиза сырой фракции дизельного топлива идентична с подобным же процессом на других видах сырья. Особенностью является фракционный состав пирогенизата, т. к. в результате проведённых опытов было

получено не более 14% углеводородов, выкипающих до 200° С. Нет никаких оснований думать, что условия опытов были недостаточными для реакций крекинга; повидимому, высшие фракции сланцевой смолы, в том числе и фракции дизельного топлива, относительно более склонны к реакциям термической полимеризации, нежели более низкокипящие углеводороды керосиновой фракции. Подобное поведение дизельной фр. сланцевой смолы при пиролизе объясняется её высокой непредельностью. Фактическая сторона усматриваемой нами разницы при крекинге дизельной и керосиновой фракции вполне явствует из приведённых ниже опытов пиролиза керосиновой фракции сланцевой смолы.

Эта фракция, выделенная также из смолы швелевания гдовских сланцев на тоннельной печи Ленинградского ВНИГИ, изготовлялась в пределах выкипания 180—300° С следующим образом: широкая средняя фракция заводской разгонки, имевшая значительное количество „хвостов" как в головной, так и в конечной части выкипания, была подвергнута разгонке в лабораторном кубе с метровой колонкой; „хвосты" были отдельно собраны, часть же продукта, выкипавшая около нижнего и верхнего температурных пределов, разделялась на узкие фракции, которые последовательно приливались к основной части фракции при соответствующем контроле выкипания по Энглеру. В результате этих операций получен продукт, имеющий следующие данные:

d_4^{15} 0,8901

n 1,4880

Разгонка по Энглеру. Начало кипения: 182° С

до 200— 7,0%
„ 220—24,5 „
„ 240—47,5 „
„ 260—68,5 „
„ 280—81,0 „
„ 300—93,5 „
„ 320—98,0 „

Содержание оснований 0,39%
„ кислородных соединений 14,63 „
Из них: кислот . . . . 0,49 „
фенолов . . . 7,25 „
нейтральных. . 6,89 „
Содержание серы . . . . . 0,75 „

Таблица № 5.

№№ опытов	Температура в °С	Скорость в г/мин.	Сырьё	Жидкие				Газ				Кокс		Сумма продуктов		Содержание сырого бензина до 200° в % % на сырьё
			Всего пропущено в г	Пирогенизата г в	Отогнано до 200° С из скруббер. масла в г	Вес жидких		Плотность в г/л	Газа в литрах	Всего газа		г	Вес. % % на сырьё	Вес. % % на сырьё	Потери в % % на сырьё	
						г	Вес. % % на сырьё			г	Вес. % % на сырьё					
7	585	1,98	592	491	7,95	499	84,2	1,12	44,3	49,6	8,3	2,4	0,40	93,1	8,9	19,5
9	600	2,15	592	455	18,1	474	80,0	1,08	58,0	62,6	10,5	5,7	0,96	91,6	8,4	20,9
10	625	2,10	574	341,7	24,6	336	63,4	1,13	164,0	174,0	30,0	1,1	0,20	93,7	6,3	20,3
11	650	2,02	445,0	255,5	29,8	265,3	59,6	1,05	130,0	136,5	30,6	2,17	0,48	93,0	7,0	22,7
12	675	1,94	583,0	174,3	42,3	216,5	37,1	0,94	355,0	334,0	57,2	4,57	0,77	95,4	4,5	21,5
5	700	1,98	458,0	266,6	30,0	236,6	57,6	1,06	137,0	145,2	31,8	4,6	1,30	91,3	8,7	21,1
3	800	1,90	378	118,3	37,1	155,4	41,0	0,73	197,3	140,8	38,0	38,1	5,82	85,2	14,8	16,5

$$C = 82{,}95\%;\ H = 12{,}61;\ \frac{C}{H} = 6{,}57.$$

Общие данные лабораторного пиролиза этого сырья, а также выход сырого бензина до 200°С приведены в таблице № 5.

Из данных таблицы видно, что в пределах температуры от 600° до 800° С сильно изменяется соотношение между пирогенизатом и газом. Тогда как выход пирогенизата падает по мере повышения температуры от 80 до 40%, выход газа повышается от 10% до 40%. При этом наблюдается обычная картина понижения плотности газа от 1,12 до 0,73 г/л.

Таким образом, объёмный выход газа увеличивается ещё быстрее нежели весовой, за счёт образования метана и водорода. Следует отметить, что нигде в пределах 600—700° кокса практически не получается больше 1,3%. Это обстоятельство очень важно при суждении о техническом осуществлении крекинг-процесса.

Изменения количества сырого бензина до 200° С не наблюдается в широком интервале температур от 600 до 700° С.

Это обстоятельство как будто даёт возможность вести процесс получения бензина на нижнем пределе температур, как наиболее легкоосуществимом и наиболее экономичном. Но практически приходится считаться с обстоятельствами, изложенными ниже.

Фракция до 200° С, оставаясь количественно одинаковою, качественно, т. е. по составу составляющих её углеводородов, всё время изменяется, причём в нижнем пределе температур мы получаем подавляющее преобладание непредельных соединений, а в верхнем пределе преобладание ароматических углеводородов.

Может быть, и следовало бы вести процесс при относительно низких температурах (600° С), но при условии дальнейшего проведения не обычной химической очистки бензина, а стабилизации методом гидрирования под давлением. Кроме того, при низкой температуре не получается больших количеств газов, которые необходимы для сопряжённого процесса — полимеризации (см. ниже). Работать на верхнем пределе, т. е. при t° 700° и выше 700° С, повидимому, не будет целесообразным, т. к. это сопряжено с значительным коксообразованием, обеднением газов из-за недостаточных количеств бутиленов, пропилена и этилена, а также ведёт к значительному наростанию в бензине бензола, вместо более или менее равновеликого количества толуола, ксилолов и др. ароматических углеводородов, которые с точки зрения антидетонирующих свойств и некоторых других (t° замер-

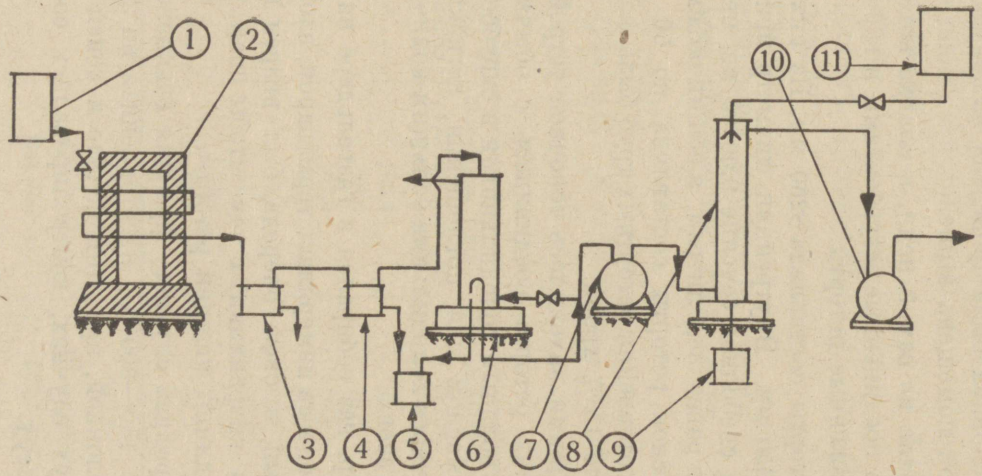


Рис. 5. Схема установки по пиролизу сланцевой смолы.

№№	Наименование
1.	Бак для горения
2.	Печь ароматизации
3.	Гидравлика
4.	Конденсац. горшок
5.	Приёмник пирогенизата
6.	Холодильник
7.	Эксгаустер Биля
8.	Скруббер
9.	Сборник соляр. масла
10.	Газовые часы Линца
11.	Бак д. соляр. масла

зания, растворение воды и т. п.) гораздо ценнее, нежели сам бензол. Наконец, при техническом осуществлении процесса, рассчитанного на такие высокие температуры, пришлось бы столкнуться с такими явлениями, как быстрое прогорание реторт, или отсутствие возможности долго держать подобную температуру, если работа ведётся в генераторе и т. д.

Эти рассуждения и то обстоятельство, что при 650° С мы сможем получить равномерно ароматизированный (содержащий наряду с бензолом и его производные) бензин, привели нас к выводу о необходимости вести пиролиз средних фракций сланцевой смолы при температуре, не более 20° С отклоняющейся от 650° С.

Работа в этих условиях была проведена на полузаводской реторте Пинча, схема которой помещена выше.

Установка состояла из самой печи, в кладке которой закреплены три последовательно соединённые ретурбентами и горизонтально (одна над другой) расположенные реторты.

Общая длина реторты составляла 8260 мм. Из них — обогреваемая часть была равна 4650 мм. Внутренний диаметр применённой трубы составлял 100 мм, а свободное сечение 0,00785 кв. метра. Объём обогреваемой части был равен 36,5 литрам, а общий объём реторты = 64,8 литра. Толщина стенок реторты составляла по 50 мм на сторону. Материалом для изготовления ретортных труб была жароупорная сталь с содержанием около 15% хрома.

Внизу под ретортами находилось топочное устройство.

Через гидравлику реторта соединялась с обычной аппаратурой конденсации, т. е. с водяным холодильником и скруббером, орошаемым сверху соляровым маслом для поглощения легкокипящих жидких погонов, уносимых через холодильник большим количеством выделяющихся в процессе газов.

Пройдя скруббер, газ собирался в газгольдере над водой.

Температура процесса измерялась термопарой, вложенной в железный карман, который, в свою очередь, был вварен в конец нижней реторты (со стороны гидравлики) с тем, чтобы спай термопары находился на середине длины нижней реторты.

Сырьём для пиролиза служила фракция сланцевой смолы, выкипающая в пределах 180—300° С, изготовленная на заводском кубе с небольшой (2 м) колонкой, при этом начало и конец кипения, также как и в первых двух случаях, контролировались соответствующими разгонками по Энглеру.

В результате была получена фракция, имеющая следующие данные:

Разгонка по Энглеру:

н. к. = 175° С
до 180° С = 0,5 %
„ 200 „ = 5,0 „
„ 220 „ = 26,5 „
„ 240 „ = 47,5 „
„ 260 „ = 66,0 „
„ 280 „ = 84,0 „
„ 300 „ = 92,5 „
„ 320 „ = 95,5 „
„ 330 „ = 98,5 „

Удельный вес при 15° С 0,8340
Рефракция 1,4860
Содержание серы . . . . . 0,82 %
„ органич. оснований . . . . . 0,33 „
„ фенолов . . . . . 0,80 „
„ кислот . . . . . 0,53 „
„ нейтральн. кислородн. соедин. . . . . 5,61 „
„ всех кислородных соединений . . . . . 15.00 „

Элементарный состав:

$$C = 82{,}07;\ H = 12{,}10;\ \frac{C}{H} = 6{,}78$$

Таблица № 6.

Пропущено сырья в литрах	Получено пирогенизата в литрах	Загружено соляра в литрах	Получено кокса в г
190,4	106,4	88,0	2,0
54,8	28,0	36,0	1,1
95,2	61,0	113,5	1,5
91,4	60,0	64,2	—
77,0	42,0	39,2	2,3
86,3	57,0	119,0	4,1
131,0	75,0	76,6	2,7
160,8	92,0	54,0	2,5
131,4	69,6	44,8	—
Всего 1018,3	591,0	635,3	—
	$d_4^{15} = 8901{,}0$ Вес 908 кг	$d_4^{15} = 0{,}9582$ 567,5 кг	

С данным сырьём была проведена большая работа.

Подвергнуто пиролизу больше 1 000 литров фракции, для получения больших количеств бензиновой фракции ,которая дала бы возможность провести полную химическую и техническую характеристику получемого бензина. В таблице № 6 собраны общие данные материального баланса, полученные при работе установки на следующем режиме.

Температура = 650° С, скорость питания реторты сырьём = 5,0 л/час

Таким образом получено:

Пирогенизата	= 567,5 кг	или	62,50 %	сырья.
Фр. до 200° С из соляра . .	37,5 „	„	4,13 „	„
Всего жидких получено . .	605,0 „	„	66,63 „	„
Кокса	15,3 „	„	1,80 „	„
Газа и потерь	586,7 „	„	31,57 „	„
Сырого бензина до 200° С .	189,5 „	„	20,70 „	„
„ фракции 200—300° С	201,0 „	„	22,20 „	„
„ фракции > 300° С	214,0 „	„	23,50 „	„

Из приведённых цифр следует, что на полузаводской установке картина пиролиза в общем такая же, как и в случае лабораторных опытов. Отклонение от данных лаборатории замечается только в коксообразовании, — так в лаборатории при 650° С получали 1,0 % кокса, на установке же, при прочих равных условиях, 2,0 % кокса.

Количество сырого бензина до 200° С практически остаётся тем же и равняется 20—21 % на исходную фракцию.

Кроме того, на установке проведены опыты, где изучалось влияние температуры на выход сырого бензина до 200° С и его качество.

Эти опыты представлены следующими данными:

Таблица № 7.

	$t^0 = 600^0$ С	$t^0 = 650^0$ С	$t^0 = 700^0$ С
1. Получено всего жидких в % на сырьё. .	70,7 %	66,5 %	65,0 %
2. Из них сырого бензина до 200° С . . .	16,4 „	20,7 „	20,0 „
3. Фракции 200—300° С	38,0 „	22,2 „	15,1 „
„ выше 300° С	16,3 „	23,6 „	18,7 „
4. Газ, кокс и потери	29,3 %	33,5 %	35,0 %

Для полного освещения вопроса приводим опыт пиролиза сланцевых фракций в заводских ретортах Пинча, хотя эти опыты и не представляют интереса со стороны уточнения баланса и выходов, т. к. сырьём служила растянутая фракция, имеющая большую головку и значительное количество хвостовых фракций.

Сырьём в данной работе служила фракция средних масел сланцевой смолы, состоящая из так называемых „недогонов" и „хвостов", получаемых при первичной разгонке 1-й фракции сланцевой смолы после выделения находящегося в ней сырого бензина. Указанная фракция имела следующие данные:

Удельный вес $d_4^{20} = 0{,}8737$.

Разгонка по Энглеру: Начало кипения 134° С

до 140° С = 0,8 %
„ 160 „ = 8,5 „
„ 180 „ = 30,0 „
„ 200 „ = 45,5 „
„ 220 „ = 56,0 „
„ 240 „ = 65,0 „
„ 260 „ = 72,0 „
„ 280 „ = 76,0 „
„ 300 „ = 80,0 „
„ 320 „ = 83,5 „
„ 340 „ = 87,0 „
„ 350 „ = 90,0 „

Количество серы = 0,88 %

Температура специально не измерялась и по данным „Химгаза" была = 650° С, нам же кажется, что t° С, повидимому, равнялась ~ 700° С, т. к. продукт получен глубоко ароматизированным и по всем свойствам аналогичен продуктам, получаемым при 700° С. Скорость питания реторт была 24,7 кг в час на реторту.

Всего было переработано 15 594 кг сырья.

1.	Получено	лёгкой смолы	в % на сырьё	15,4
2.	„	тяжёлой „	„ „	45,3
3.	„	сырого газа	„ „	34,6
4.	„	кокса	„ „	2,9
5.	„	потерь	„ „	1,8
			всего	100,00

Полученные от завода жидкие продукты перегонялись из ректификационного куба с отбором лёгкого масла (до 150° С) и лигроина (фракции 150—250° С), с тем расчётом, чтобы остаток после 250° С превратить путём окисления воздухом в дорожный битум.

Загружено в куб пирогенизата			9356 кг = 60,0 %
Отогнано I-й фракции (лёгкое масло)			1672 „ = 10,05 „
„ II-й	„	(лигроин)	1976 „ = 12,40 „
Уд. вес I-й	„	= 0,8404	
„ II-й	„	= 0,8918	

Основным недостатком опыта являлось отсутствие возможности уловить газовый бензин, который в температурных условиях 700° С составляет от 80 до 100 % к лёгкому маслу, получаемому из пирогенизата. Поэтому смола была обеднена лёгкими фракциями.

Средняя продолжительность работы печи (до закоксования) на сланцевой фракции равнялась 60 часам, тогда как на нефтяном сырье = 72 часам.

Расход топлива составляет 45 % к сырью, т. е. тяжёлые фракции смолы могут удовлетворить потребность в топливе полностью.

В среднем, за весь пуск количество непредельных углеводородов в газе = 38 объёмн. %, причём количество пропилена, как правило, превышало количество этилена и было равно 20 % по объёму;

изобутилена = 2,8 % по объёму;
этилена = 15,2 „ „ „

Следует отметить, что данной работой безусловно доказана возможность пиролиза средних фракций сланцевой смолы в обычной аппаратуре, предназначенной для нефтяного пиролиза, и при режиме, незначительно отклоняющемся от нефтяного в сторону некоторого повышения температуры.

Выход сырого бензина до 200° С из проведённых опытов установить точно не удалось. Проделанная дважды (разными лицами) разгонка по Энглеру полученного пирогенизата показала, что отгон до 200° С составляет 44 объёмных %. Считая удельный вес сырой фракции до 200° С = 0,85, выход пирогенизата от сырья равным 62 %, получим выход сырого бензина на сырьё — 25 %.

Одновременно следует отметить, что цифры выходов бензина при заводских опытах ни в коей мере не следует считать характерными, т. к. мы были вынуждены применять в виде сырья не среднюю фракцию, а „недогоны“ и „хвосты“, содержащие значительное количество бензиновых фракций. Произвести же предварительный отбор лёгких фракций в то время не представлялось возможным.

Обобщая всё вышесказанное, можно установить, что заводские опыты принципиально показали возможность пиролиза погонов сланцевой смолы. Кроме того, освещён вопрос коксообразования и газообразования при пиролизе.

4. Жидкие продукты пиролиза.

Жидкие продукты пиролиза обычно представляются смолой пиролиза или пирогенизатом и теми лёгкими углеводородами, которые не конденсируются в холодильниках, но улавливаются в скрубберах и после отгонки от поглотительного масла присоединяются к лёгкой части пирогенизата. В наших опытах, поставленных с целью получения лёгкого моторного горючего, суммарный пирогенизат не представлял специального интереса, ибо для получения бензина приходилось выделять лёгкую фракцию, выкипающую до 200° С. Поэтому приводим здесь только общие данные о жидких продуктах:

Таблица № 8.

Температура в °С	Пирогенизат		Фр. до 200°С из скрубб. масла		Фр. до 200°С из пирогенизата	
	Выход в % на сырьё	Уд. вес при 15°С	Выход в % на сырьё	Уд. вес при 15°С	Выход в % на сырьё	Уд. вес при 15°С
600	66,2	0,9499	4,5	0,8152	11,9	0,8535
650	61,2	0,9582	6,5	0,8208	16,2	0,8581
700	57,6	1,0338	6,7	0,8479	15,6	0,8851

В таблице № 8 помещены данные, касающиеся пиролиза средних фракций сланцевой смолы. Ниже, в таблице 9-й, приводятся данные, относящиеся к пиролизу фракции дизельного топлива.

Таблица № 9.

Температура в °С	Выход всех жидких в %% на сырьё	Выход фракции до 200° С	
		в %% на сырьё	уд. вес при 15° С
550	95,2	4,6	0,7910
600	87,0	7,1	0,802
625	67,0	12,1	0,846
650	49,2	13,6	0,873
675	47,6	11,3	0,890
700	45,5	10,9	0,881
750	42,0	10,5	0,887
800	39,4	9,7	0,888

Если сравнить приведённые данные с таковыми же для пиролиза нефтяного керосина, то оказывается, что выходы продуктов практически одинаковы; удельные же веса сланцевых продуктов, как правило, выше соответствующих удельных весов для нефтяных продуктов. Это обстоятельство не должно приводить нас к ложному выводу, будто продукты пиролиза сланцевой смолы в большей степени ароматизированы, — опытом это не подтверждается; повидимому, более тяжёлый уд. вес сланцевых продуктов объясняется более высокой непредельностью неароматизированной части масла и наличием сернистых соединений. Более подробное описание жидких продуктов пиролиза даётся ниже, в связи с изучением отдельных фракций.

А. Лёгкие фракции.

В связи с характерным химическом составом, обусловленным значительными количествами ароматических, а также и непредельных углеводородов, лёгкие фракции пиролиза приобретают особый интерес с точки зрения изготовления бензинов. Следует иметь в виду, что моторостроение последнего времени направлено не только к достижению высоких степеней сжатия, т. е. 7—8, но и к увеличению наддува до 1,6 атм и числа оборотов до 2500 и 3500 в минуту. Эти обстоятельства вызывают исключительную термическую перегружённость моторов, которая, в свою очередь, допускает возможность сжигания только высокооктанового бензина. Бензины, не обладающие высоким октановым числом, при сгорании обнаруживают детонацию, которая приводит к быстрой потере мощности двигателя и к его разрушению. Часто явление детонации объясняется, как преждевременное самовоспламенение, вызывающее резкий обратный толчок на поршень. Такое объ-

яснение, повидимому, неправильно. Впервые понятие о детонации и само название было дано лет 35 назад проф. Хонкинсоном, причём последний считал, что явление вызывается чем-то совершенно отличным от преждевременного воспламенения. С. Вишняков[9]) указывает, что детонация происходит в замкнутом пространстве (камера сжатия), вследствие того что волне горения предшествует волна повышения давления (распространяющегося со скоростью звука), причём в некоторых, удалённых от очага воспламенения, точках зоны сгорания не исключена возможность превышения температуры самовоспламенения топлива температурой смеси. Следствием этого будет самовозгорание смеси, что придаёт волне повышения давления ещё большую скорость, превышающую скорость звука и достигающую, как показывают экспериментальные исследования, 1000—2000 метров в секунду. Соответствующее этой скорости уплотнение среды даёт повышение давления до 70—140 атм. Можно думать, что предшествующее детонации местное повышение давления соответствует мгновенному термическому распаду молекул топлива, и только наиболее устойчивые термически соединения способны противостоять распаду в условиях камеры сжатия форсируемого двигателя. Такими свойствами обладают далеко не все углеводороды, а, главным образом, те из них, которые обладают наиболее симметричным строением, т. е. бензольные углеводороды и углеводороды изостроения (обладающие относительно малым молекулярным объёмом).

Таким образом, проводя процесс высокотемпературного крекинга, приводящего к ароматизации (а в первый момент — и к изомеризации), можно получить высокооктановое топливо.

Антидетонирующая способность топлив выражается так называемыми октановыми числами. Условно изооктан (2,2,4-триметилпентан) принято считать за 100. Если примешивать изооктан к н-гептану, то смеси, равномерно изменяя октановое число в соответствии с %-м изооктана в пределах от 40 до 75% последнего, оказываются вполне эквивалентными самым разнообразным естественным бензинам, в смысле их способности противостоять детонации. Повышая же % изооктана от 75 до 100, можно подобрать смесь, эквивалентную почти любому топливу с прибавленным антидетонатором. Таким образом, октановое число есть условное выражение антидетонационной способности топлив, вычисляемое в процентах изооктана в смеси с н-гептаном. Так как нет возможности применять чистый изооктан и н-гептан для каждого определения октанового числа того или иного горючего, то на практике предварительно снимают шкалу вторичных эта-

лонов, т. е. смесей чистого бензола с уайт-спиритом, или Б-70, отвечающим определённым октановым числам, полученным на первичных эталонах, т. е. на 2,2,4-триметилпентане и н-гептане. Само определение октанового числа производится различными методами. Укажем на наиболее распространённые: главенствующим методом является американский моторный метод CFR, при котором работа производится на экспериментальном моторе Вокеш, с переменной степенью сжатия. Общий вид мотора приведён на рис. 6.

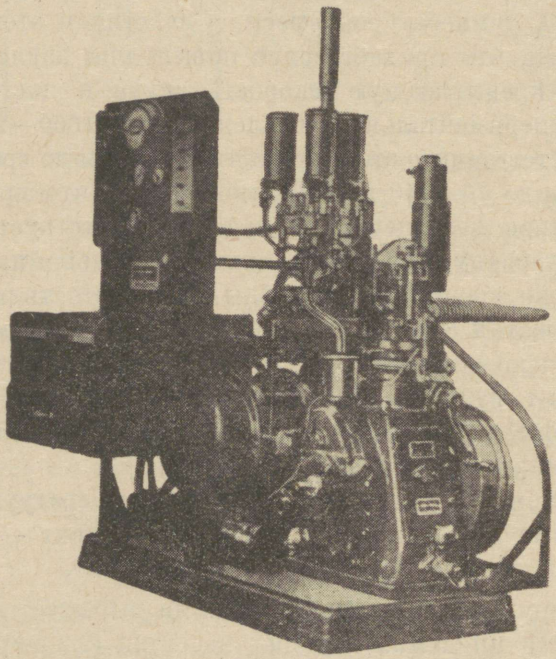


Рис. 6.

Посредством изменения степени сжатия (см. рукоятку с правой стороны мотора) сгорание в моторе доводится до условий, при которых начинается детонация, что и передается через мембрану, расположенную в камере сжатия, на иглу Миджлея, с последней, через электрические контакты на прибор (Knock-Meter) — гальваномер, и отклонение стрелки последнего регистрирует детонацию. В этих же условиях проводится работа на вторичных эталонах, и результат, по соответствующему графику, пересчитывается на первичные эталоны, т. е. находится значение октанового числа. Существует 2-й метод измерения октановых чисел, — так называемый армейский метод, т. к. он при-

нят в практике армии США, где работа ведётся по такому же принципу, но появление детонации регистрируется не по её ударному действию на иглу Миджлея, а путём измерения кривой температуры на стенке камеры сгорания. Обычно расхождение между первым и вторым методом для обыкновенных бензинов исчисляется в 2—3 октановые единицы в сторону повышения в случае применения армейского метода. Для ароматизированных и крекинг-бензинов октановые числа армейского метода ниже, нежели исчисление по моторному методу.

Следует заметить, что все описанные определения являются чисто условными, имеют ряд отклонений и ошибок и не могут рассматриваться, как некая постоянная физическая константа того или иного топлива.

Общераспространенным методом в СССР является моторный метод определения октановых чисел на Вокеше при 900 об. в минуту.

В таблице № 10, данные которой заимствованы из работы В. И. Еланского[10]), представлена сводка параметров определения октановых чисел наиболее распространёнными методами.

Метод „3—С" завоевывает первенствующее значение при оценке качества авиационных бензинов. Смысл его заключается в замере развиваемой мощности, при повышении наддува, в точке предшествующей началу детонации, определяемой на слух.

В результате, с 1946 года изменилась маркировка высокооктановых бензинов, которые стали маркироваться дробным числом, где в числителе обозначен % мощности, снимаемой с двигателя при испытуемом бензине по отношению к мощности, развиваемой на изооктане, а в знаменателе октановое число испытуемого бензина.

В этом свете по новому показывают себя ароматизированные бензины, дающие до 115—130 % мощности без появления детонации.

Сланцевый бензин пиролиза испытывался ранее возникновения описываемого метода, а при его применении следует ожидать очень высоких показателей антидетонационной способности.

Существуют различные методы искусственного повышения антидетонационной способности топлива. Все они сводятся к прибавлению тех или иных антидетонаторов.

В качестве последних применяются:

а) аминосоединения, представляющие собой чаще всего те или иные циклические амины и повышающие о. ч. бензинов на небольшое количество единиц, или же требующие значительных количеств при прибавлении. Так известно, что анилин ($C_6H_5NH_2$), при прибавлении в количестве 2% к сланцевому бензину, повышает его о. ч. от 65

Таблица № 10.

Характеристика двигателя	CFR — исследовательский (старый)	CFR — моторный	CFR — исследовательский 1939 г.	Низкотемпературный	Армейский	CFR — авиационный 1940 г. (1-С)	CFR — метод 3-С 1942 г.
Число обор. в мин. . .	600	900	600	900	1200	1200	1800
Температура рубашки цилиндра, в °С . . .	100	100	100	100	165	190	190
Охлажд. жидкость . . .	Вода	Вода	Вода	Вода	Этиленгликоль	Этиленгликоль	Этиленгликоль
t^0 всасываемого воздуха, в °С	Не контролируется	Не контролируется	Не контролируется	Не контролируется	Не контролируется	52	107
t^0 всасываемой смеси, в °С	Не контролируется	149	Не контролируется	Не контролируется	Не контролируется	104,5	Не контролируется
Угол опережения зажигания	22,5° до В. М. Т. при $\varepsilon = 5$. Изменяется с изменением „ε“ автоматически	26° до В. М. Т. при $\varepsilon = 5$. Изменяется с изменением „ε“ автоматически	13° до В. М. Т. для всех „ε“	26° до В. М. Т. при $\varepsilon = 5$. Изменяется с изменением „ε“ автоматически	30° до В. М. Т. для всех „ε“	30° до В. М. Т. для всех „ε“	45° до В. М. Т. для всех „ε“
Состав рабочей смеси соответствует	Максимуму детонации	Максимуму детонации	Максимуму детонации	Максимуму детонации	Максимуму детонации	Максимуму детонации	Началу детонации
Температура масла, в °С	—	55 — 68	—	55 — 68	71 — 82	60 — 71	76 — 81

Топливная смесь для установления стандартной интенсивности детонации	65% изооктана и 35% n-гептана	65% изооктана и 35% n-гептана	70% изооктана и 30% n-гептана	65% изооктана и 35% n-гептана	Смесь 88% изооктана и 12% n-гептана при сравнении с. х. ч. бензолом должна давать одинаковое показание температурной свечи	Смесь 87% изооктана с 13% n-гептана при сравнении с 10-ным бензолом должна давать одинаковое показание температурной свечи	Не применяется, испытание производится при постоянной степени сжатия $\varepsilon = 7{,}0$
Степень сжатия, при которой установливается стандартная интенсивность детонации (при давлении воздуха 760 м/м. р. ст.) . .	5,3	5,3	5,75	5,3	—	—	—
Способ измерения детонации	Игла Миджлея	Игла Миджлея.	Игла Миджлея	Игла Миджлея	Температурная свеча.	Температурная свеча	На слух
Способ изменения интенсивности детонации .	Изменением „ε“	Изменением „ε“.	Изменением „ε“.	Изменением „ε“	Изменением „ε“.	Изменением „ε“.	Наддувом
Предел изменения степени сжатия (ε) . . .	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0	4,0—10,0
Диаметр цилиндра и ход поршня в м м.	82,6×114,3	82,6×114,3	82,6×114,3	82,6×114,3	66,7×112,6	82,6×114,3	82,6×114,3
Рабочий объём в метр .	0,6121	0,6121	0,6121	0,6121	0,3850	0,6121	0,6121
Особенности распределения	Клапанное	Клапанное	Клапанное	Клапанное	Клапанное	Клапанное	Клапанное
Всасывающий клапан .	Без ширмы	С ширмой	С ширмой	С ширмой	Без ширмы	Без ширмы	Без ширмы
Количество свечей . . .	1	1	1	1	1	1	1

до 69, аминопарацимол ($C_6H_4C_3H_7NH_2$), при прибавлении в количестве 2% к тому же сланцевому бензину, повысил его о. ч. от 65 до 69.

б) Сильным антидетонатором является пентакарбонил железа — $Fe(CO)_5$, но обладает отрицательной способностью легко, особенно при освещении, разлагаться.

в) Наиболее сильным антидетонатором считается тетраэтил-свинец (ТЭС), представляющий собою прозрачную, бесцветную маслянистую жидкость, фруктового запаха. Уд. вес = 1,66, т. к. = 91°/19 mm. Так как при сгорании ТЭС-а образуется тяжёлая окись свинца, засоряющая цилиндр, то само соединение в чистом виде не употребляется, а только в смеси с бромистыми алкилами (выносителями), т. к. при сгорании этих органических соединений происходит взаимодействие свинца и брома, а образующиеся летучие бромистые соли свинца легко уносятся при выхлопе из цилиндра мотора.

Примерный состав свинцовой жидкости следующий:

Тетраэтилового свинца	$(C_2H_5)_4Pb$,	уд. вес =	1,66—54,60%
Бромистого этила	$C_2H_5Br_2$,	„ „	1,4685—36,39 „
Монохлорнафталина	$C_{10}H_7Cl_2$,	„ „	1,2025— 9,00 „
Краска „Судон“			0,01 „

Свинцовая жидкость указанного состава (обычно называемая „Р — 9“) представляет собою тяжёлую яркокрасную жидкость, уд. вес = 1,5. На солнечном свету разлагается; выпадает белый осадок и окраска бледнеет. Свинцовая жидкость очень ядовита. Имеются ещё антидетонаторы, аналогичные Р—9. Это жидкости В—20 и 1—Тс, отличающиеся от Р—9 химическим составом выносителя, дозировкой ТЭС-а и внешней окраской.

Считается возможным прибавление 1,5 мл ТЭС-а на 1 кг бензина или 2,48 г на кг.

Приёмистость бензина к ТЭС-у различна для бензинов различного химического состава. Приёмистостью называют способность бензинов подымать октановое число от прибавления определённого количества антидетонатора.

г) Наиболее интересующими нас в данной работе антидетонаторами являются ароматические углеводороды.

Чистые углеводороды имеют след. октановое число

Бензол	101,0
Толуол	113,0
о-ксилол	141,0
м- „	125,5
п- „	128,0

Хорошо очищенные продукты пиролиза тоже обладают высоким октановым числом. Так, лёгкое масло, отогнанное до 130° и перегнанное после очистки серной кислотой и раствором щёлочи, дало следующие о. ч. на моторе Вокеша, в чистом виде и будучи примешано к сланцевому бензину прямой гонки.

Таблица № 11.

Наименование бензина	% пиробензина в смеси	Октановое число
Пиробензин	100	100
»	30	76
»	20	70

В таблицах 12 и 13 приводятся данные[11]) по октановым числам, полученным для смесей пиробензина с бакинским авиационным бензином, и октановые числа смесей пиропродуктов с различными бензинами прямой гонки при одновременном прибавлении ТЭС-а.

Таблица № 12.

Наименование компонентов	Октановые числа с добавкой этил. жидкости см³/кг						
	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
60% ав. б. майкопск. 40% пиробензина	76	83,5	85,0	86,0	87,0	—	90
70% ав. б. грозненск. 30% пиробензина	66	77,5	82,0	84,5	86,0	—	88
50% ав. б. майкопск. 50% ксилола	74	80,0	82,5	84,0	85,5	—	86
50% ав. б. майкопск. 25% C_7H_8 25% C_8H_{10}	75	81,5	84,0	86,5	87,5	—	90
Пиробензол 100%	87	90,5	91,5	93,0	94,0	—	—

Наибольшее значение ароматики, как высокооктанового топлива, заключается в том, что она может быть получаема в больших количествах и в естественной смеси с другими бензиновыми углеводородами.

Пиробензолы и авиабензолы обладают октановым числом около 90 и выше. Изменения в октановом числе проявляются в результате раз-

Таблица № 13.

% бакинского авиабензина	% пиробензола	Октановое число
100	0	70
50	50	77
40	60	78
30	70	79
20	80	80
10	90	83,5
0	100	87,0

личной степени очистки и находятся в зависимости от пределов выкипания данного топлива. Казалось бы, что обладая таким октановым числом, пиробензолы могли бы быть использованы в качестве самостоятельного горючего. Но применение пиропродуктов в таком виде не практикуется, и считается более целесообразным производить смешение их с бензинами прямой гонки, не обладающими высокими антидетонационными свойствами, но обладающими качествами, отсутствующими у пиропродуктов, напр. полной негигроскопичностью, что важно для авиабензина при высотных полётах.

Растворимость воды в углеводородах (по литературным данным различных авторов) приведена в таблице № 14.

Таблица № 14.

Продукт	Растворимость в % % при температуре °С					
	5	20	25	50	75	94
Бензин	—	0,051	—	0,051	—	—
Бензол	0,034	—	0,072	0,061	0,318	—
Нефть	—	0,006	—	0,024	—	0,097
Бензин	0,003	—	0,007	0,025	0,057	—

Кроме того, приводятся следующие данные[12]) о растворимости воды в бензоле:

Темп. °С		Растворимость воды в бензоле в %%
5,4	—	0,034
15,0	—	0,054
25,0	—	0,073
37,5	—	0,115
50,0	—	0,156
57,5	—	0,185
55,5	—	0,230
69,5	—	0,265

Находясь во влажной и тёплой атмосфере, подобное топливо насыщено влагой, и, в случае последующего полёта на значительную высоту, в условиях пониженной температуры, предел насыщения водой быстро понижается, влага выпадает на дно бака, может попадать в бензинопроводящую систему и нарушать работу мотора.

Например: (см. рис. 7). Если начать полёт при $t^0 = 25^0$ С и продолжать его в условиях $t^0 = 5{,}0^0$ С, то капельно-жидкой воды должно будет выделиться 0,04% — или на 1 тонну топлива 400 г

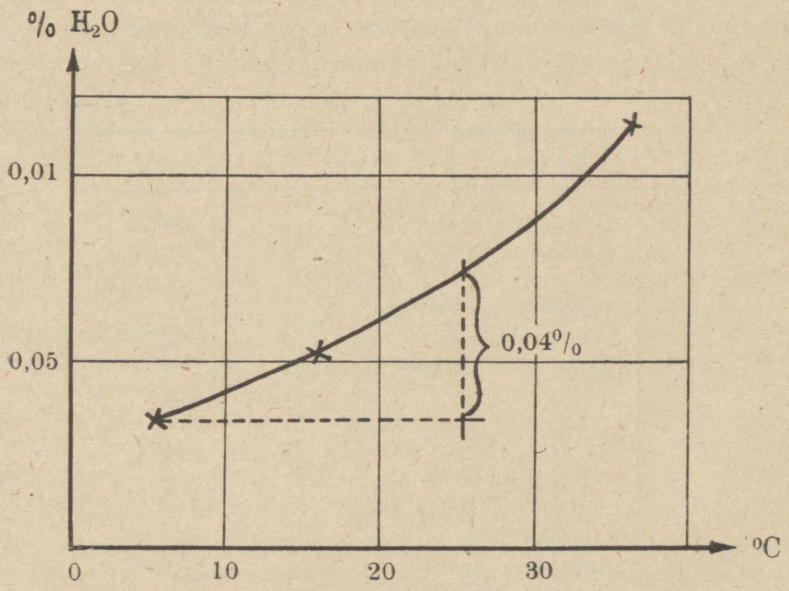


Рис. 7.

воды. Всё же содержание воды = 735 г. на тонну и может полностью выделиться в виде льда при дальнейшем понижении температуры.

Гигроскопичность лимитируется 0,01% H_2O при 30^0 С.

Большое количество бензола в топливе может вызвать в условиях морозной зимней погоды или высотного полёта затруднения или аварию в результате кристаллизации самого бензола. Наконец, бензольные углеводороды, будучи относительно обеднёнными водородом, обладают пониженной теплотворной способностью, и последняя может оказаться значительно ниже требуемой — 10 500 кал/кг. К недостаткам бензольных топлив следует отнести также их способность оставлять сажу при горении в камере сгорания.

Полное сгорание возможно после специальной регулировки соотношения между топливом и воздухом. Все указанные обстоятельства заставляют применять на практике не чистые пиропродукты, а смеси с бензином, для достижения высокого октанового числа и устранения только что указанных неприятных свойств.

Обычно применяют смеси, содержащие не менее 20—25 % ароматических углеводородов; ниже этих пределов повышение октанового числа смеси — ничтожно. Наиболее распространёнными смесями являются: 85 % авиабензола и 15 % грозненского бензина (по весу) или 65 % авиабензола и 35 % бакинского бензина. Ниже, в таблицах 15 и 16, приводим требования, предъявляемые к пиропродуктам, применяемым в качестве антидетонационного горючего для моторов.

Таблица № 15.

№№ пп	Характеристика	Значение
1	Октановое число	90,9
2	Удельный вес при 15° С	0,849
3	„ „ „ 20° С	0,845
4	Разгонка по Энглеру:	
	нач. кипения не выше	82° С
	Выкипание до 100° не ниже	32%
	„ „ 120° С	56%
	„ „ 140° С	70%
	„ „ 175° С	98%
	Остаток не более	1%
5	t° помутнения не выше	— 5° С
6	t° замерзания „ „	—32° С
7	Кислотная проба не выше	2-х баллов
8	Сульфирование не ниже	80%
9	Сернистые соединения	отсутствуют
10	Смол	не вниже 5 мг

То же для авиа- и моторного бензола:

Таблица № 16.

Бензолы.

	Характеристика	Каменноуг. марки А	Нефтяной марки А	Бензол моторный автомобильный
1	2	3	4	5
1	Уд. вес при 15° С	0,871—0,875	0,866—0,872	0,865—0,885
2	„ „ „ 20° С	0,866—0,870	0,862—0,867	0,860—0,880
3	Внешний вид	Прозрачный, бесцветный или слабо жёлтый, не должен содержать взвешенных частей, оседающих на дно при продолжит. стоянии		

1	2	3	4	5
4	Содержание нелетучих примесей	Испаряется полностью, не оставляя масляного пятна		
5	Реакция водной вытяжки	Нейтральная		При охл. до 0° С не
6	Содержание воды . .	При охлаждении до 5° С не допускается появления мути		допускается появления мути
7	Степень очистки по Кремеру	3	3	5
8	Пределы кипения:			
	Начало кипения не ниже	81° С	84° С	Не нормируется
	Отгон до 90° С	7—12%	5%	—
	„ „ 100° С	54—58%	52—58%	не больше 30%
	„ „ 120° С	80—84%	84—88%	—
	„ „ 140° С	не мен. 95%	не менее 98%	—
	„ „ 150° С	—	—	не мен. 90%
	Конец кипения не выше	155° С	155° С	160° С
	Остаток в колбе не более	1,2%	1,0%	1,5%
	Потери не более . . .	1,0%	1,0%	не нормируется
			индоф. реак.	
9	Содерж. серы не более	0,18%	отриц.	0,3%
10	t° замерзания не выше	—26° С	—28° С	не нормируется
11	состав авиабензола:			
	а) бензола	—	50%	—
	б) толуола	—	35%	
	в) ксилолов	—	15%	
12	сульфирование		96%	

С точки зрения изготовления топлива, обладающего описанными выше качествами, чрезвычайно важным является правильный выбор метода очистки. Если при очистке нефтяных дестиллатов основной задачей является удаление соединений, обусловливающих нестабильность продукта, его осмоление (попутно с этим ведется и удаление легко вымываемых сернистых соединений), то в случаях очистки сланцевых погонов, независимо от того — прямой ли гонки или крекинга, обессеривание при очистке является основной задачей. Это проистекает от 2-х причин: количество сернистых соединений в сланцевых смолах значительно больше, нежели в нефтяных фракциях, и представлены они, главным образом, тиофеновыми соединениями, т. е. такими, которые труднее других поддаются удалению химическими реагентами. Оставление же серы в бензине недопустимо*, т. к.

* Не все соединения серы одинаково вредны. В случае крекинг-бензинов предложено повысить предел содержания серы до 0,5%.

считается, что сера и её соединения при сгорании топлива могут способствовать нагарообразованию, коррозировать детали мотора и, что самое главное, — ухудшать приёмистость топлива к ТЭС-у.

Вопрос очистки является предметом интенсивного обсуждения и исследования, тем не менее в последнее время нельзя отыскать способа, до конца удовлетворяющего требованиям. Работы последнего времени сводятся или к проверке старого опыта, или к различному комбинированию ранее разработанных методов в одном процессе. Так, применяемый метод Грея и целая серия разновидностей абсорбционной очистки не могут считаться удовлетворительными, т. к. имеют слабое обессеривающее действие. Очистка щёлочью или плюмбитом, применяемая для продуктов прямой гонки, не может быть применена для крекинг-дестиллатов, т. к. не придаёт достаточной стабильности продуктам, и тем более неприемлема для очистки дестиллатов сланцевой смолы. Эти агенты обладают очень слабой обессеривающей способностью, и при их помощи можно только удалять сероводород и меркаптаны. Применяемый в нефтяной промышленности метод очистки гипохлоритом кальция или натрия также не даёт бензинов удовлетворительной стабильности и совершенно не действует на тиофеновые соединения и элементарную серу.

Относительно применения хлористых металлов для очистки нефтепродуктов и погонов смол швелевания существуют разноречивые сведения, полученные, главным образом, в результате лабораторных исследований и, повидимому, отражающие в своей разноречивости субъективный подход к вопросу. Так, Черножуков[13]), говоря о применении $AlCl_3$, считает метод лишённым практического значения, т. к. $AlCl_3$ является сильным конденсирующим агентом; в то же время Кремер[14]) предлагает применение этого метода как раз к продуктам, склонным к реакции конденсации — бензолу, получаемому на газовых заводах, и утверждает, что в главной массе $AlCl_3$ даёт предельные углеводороды и тем устраняет неизбежные в другом случае большие потери. Им же указано, что употребление $AlCl_3$ в количестве от 1,3% уже даёт бензол, годный для моторов, прибавление же от 7—10% даёт продукты, совершенно свободные от непредельных соединений. Наши опыты по очистке сланцевого бензина $AlCl_3$ показали, что последний даёт бензин нестабильный и с содержанием серы не ниже 0,3%.

Такая же разница в мнениях существует среди нефтяников по вопросу применения $ZnCl_2$. Очистку сланцевых бензинов хлористым цинком проводил Я. И. Хисин[15]), пришедший к выводу, что никаких преимуществ перед обычной серно-кислотной очисткой данный метод

не имеет; больше того, потери бензина вместо 9—11% получаются не менее 15%. Содержание же серы не может быть получено ниже 0,4. Наконец, опыты, проведённые А. С. Броуном[16]) с ленинградским сланцевым бензином, не дали удовлетворительных результатов при очистке $ZnCl_2$ ни по обессериванию, ни по стабилизации полученного бензина.

Серно-кислотный метод — старый метод, имеющий целый ряд всем известных отрицательных сторон, всё же является самым распространённым методом очистки жидкого топлива.

Реагент	Удаляет полностью	Удаляет частично	Переводит в соединения, растворимые в продукте	Не действует на
Щёлочь	Сероводород	Меркаптан	—	Сульфиды, Дисульфиды, Тиофены
Гипохлорит . . .	—	Меркаптаны Сульфиды Дисульфиды	Сероводород Меркаптаны, Сульфиды Дисульфиды	Тиофены, элементарн. серу
Плюмбит	—	Меркаптаны	Сероводород Меркаптаны	Сульфиды Дисульфиды Элемент. серу
Сернист. ангидрид	Элемент. серу	—	—	—
Серная кислота (в достаточном количестве и концентрации)	Меркаптаны, Сульфиды Дисульфиды	Тиофены	Сероводород	Элемент. серу
Жидкий сернист. ангидрид . . .	Меркаптаны Дисульфиды Тиофены	Сульфиды	—	Элемент. серу
Земли	—	Меркаптаны Сульфиды	—	—
Водород в присутствии катализаторов . . .	Почти полностью все сернистые соединения	—	—	—

Превосходство обессеривающего действия серно-кислотной очистки видно из сравнительных данных, приводимых Черножуковым[17].

В сырых бензинах сланцевого происхождения содержится до 1,0% S (для бензинов из ленинградских сланцев). Нормы же на серу в очищенных бензинах допускают не более 0,1% и для бензолов — до 0,2%. Произвести очистку, при которой убиралось бы 0,8% S из бензина, чрезвычайно затруднительно, тем более, что сера в сланцевых продуктах представлена главным образом тиофеновыми соединениями. Механизм действия серной кислоты при очистке бензинов состоит в образовании кислых и средних эфиров серной кислоты, по месту двойных связей непредельной молекулы. Кислые эфиры удаляются (перегонкой) легче, нежели средние, т. к. последние способны распадаться с выделением SO_2. Сероводород окисляется до серы, меркаптаны, в конечном счёте, превращаются в дисульфиды, растворённые в кислом слое, тиофены сульфируются.

Наибольшая надёжность сернокислотного метода очистки привела к применению его и в настоящей работе. Кроме того, были проведены лабораторные опыты очистки с $AlCl_3$.

В тех случаях, когда в результате очистки не удавалось получить стабильного бензина (т. е. такого, который имел бы после 4-х часов окисления в бомбе Рамзая потенциальных смол не более 10 мг на 100 мл испаренного бензина), — в этих случаях к бензину прибавлялся ингибитор, состоящий из фенолов, выделенных из сланцевой смолы, и растворяемый в бензине в количестве 0,02% или точнее 10 мг на 100 мл. Этим обеспечивалась возможность хранения бензина без образования смол. Сущность работы по очистке лёгких фракций пирогенизата сводилась к двум операциям: предварительной подготовке фракций для очистки и самой очистке.

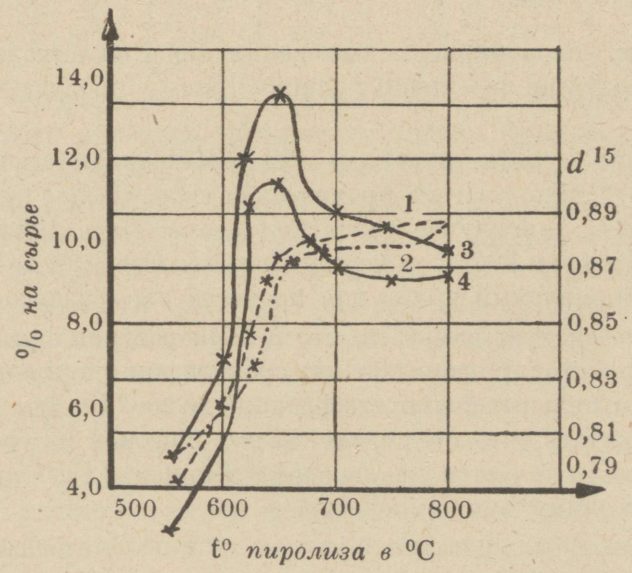
Принято считать потенциал выхода бензина на так называемый товарный бензин, т. е. на фракцию с концом кипения до 220 — 225°. В своей работе мы не придерживались подобных подсчётов, т. к. нельзя считать рациональной характеристику процесса по выходу бензина и в то же время брать исходным сырьём широкую фракцию, далеко превышающую пределы выкипания бензинов, применяемых для большинства моторов. Поэтому в нашей работе исходной фракцией считалась фракция с концом кипения до 180° С, с указанием выходов последнего на исходное сырьё.

Данные о количестве и составе фракций до 200° и до 180° С приведены в таблицах № 17 и 18.

Таблица № 17.

Для пирогенизата. Из дизельной фракции сланцевой смолы.

Температура опыта в °С	Выход фракции до 200° С		Выход фракции до 180° С		% 180—200° на сырьё
	Вес. % на сырьё	Уд. вес при 15° С	Вес. % на сырьё	Уд. вес при 15° С	
550	4,5	0,791	2,9	0,805	1,7
600	7,1	0,802	5,2	0,817	1,9
625	12,1	0,846	11,0	0,834	1,1
650	13,6	0,873	11,4	0,870	2,2
675	11,3	0,880	9,7	0,876	1,6
700	10,9	0,881	9,5	0,878	1,4
750	10,5	0,887	9,1	0,880	1,4
800	9,7	0,888	9,2	0,888	0,5



1 — *уд. в. фр. до* 200°
2 — *уд. в. фр. до* 180°
3 — *выход фр. до* 200°
4 — *выход фр. до* 180°

Рис. 8.

Таким образом, как это видно из цифр таблицы и из рис. 8, вначале идёт быстрое нарастание выходов фракции, и после максимума при 650° выходы начинают медленно понижаться при неуклонном повышении удельных весов.

Таблица № 18.

Для пирогенизата. Из средней фракции сланцевой смолы.

Температура опыта в °С	Выход фракц. до 200°		Выход фр. до 180° С		% 180—200° на сырьё
	Вес. % на сырьё	Удельн. вес при 15° С	Вес. % на сырьё	Удельн. вес при 15° С	
575	19,5	0,8161	13,20	0,7968	6,3
600	20,9	0,8144	15,86	0,8122	5,2
625	20,3	0,7175	17,30	0,8242	3,0
650	22,7	0,7357	16,20	0,8442	6,5
675	21,5	0,8681	15,62	0,8684	5,9
700	21,1	0,8603	15,13	—	6,0
750	17,1	0,8928	13,05	—	4,1
800	16,5	0,9268	11,04	0,8775	5,5

В общем, закономерность изменения цифр по выходам одна и та же как у продуктов дизельной фракции, так и у продуктов из средней фракции.

Но можно думать, что если для фракции дизельного топлива максимальный выход лёгких продуктов связан только с температурами не ниже 600° С, то в случае пиролиза более лёгкого сырья — средней фракции — уже при 675° С наблюдается выход фракции до 200° С около 20 %, т. е. нормальный выход для процесса парофазного крекинга.

Здесь же следует заметить, что в температурных условиях ниже 650° С не происходит значительной ароматизации при одновременном наличии значительных количеств фракций до 200° С. Для этих условий можно утверждать, что получение лёгких погонов из средних масел сланцевой смолы является уже не ароматизацией, а типичным крекинг-процессом, идущим при температуре в 600°.

Для очистки брали сырую фракцию до 180° С, отогнанную (в случае лабораторных опытов) из колбы с ёлочным дефлегматором. Кислота применялась только крепкая. Удельный вес = 1,84. После приливания кислоты к бензину смесь энергично встряхивалась в течение 15 минут. Затем отстаивалась, гудрон сливался и определялась потеря бензина в гудрон (по привесу). Оставшийся бензин нейтрализовался щёлочью и перегонялся с водяным паром в присутствии щёлочи. Затем бензин отгонялся от остатков — полимеров, кипящих > 180° С и подвергался исследованию для составления соответствующей характеристики, а недогоны из колбы при перегонке паром и хвосты от повторной ректификации определялись количественно и входили в расчёт в качестве полимеров.

Таблица № 19.

Очистка пиробензина из дизельной фракции.

Темп. опыта в °С	Взято H_2SO_4 на очистку в % вес.	Потери в гудрон в вес. % на фракц.	Потери на полимеры в вес. % на фракц.	Получено бензина		Общие потери		Удельн. вес бензина при 15° С
				После очистки				
				% на фракцию	% на сырьё	% на фракцию	% на сырьё	
550	5	22,7	13,6	63,6	1,9	36,4	1,06	0,805
625	5	6,0	28,6	63,5	7,0	36,5	4,00	0,834
675	5	7,0	16,7	72,2	7,0	27,8	2,70	0,876
600	2,5	5,2	12,7	67,7	3,3	32,3	1,9	0,817
650	2,5	5,4	14,5	71,6	7,7	28,4	3,7	0,870
700	2,5	3,4	9,6	82,3	7,7	17,7	2,8	0,878
750	2,5	3,7	15,2	79,4	7,3	20,6	1,8	0,880
800	2,5	2,0	9,9	85,5	7,8	14,5	1,4	0,888

Данные таблицы № 19, относящиеся к получению бензина из лёгких фракций пиролиза дизельного топлива, прежде всего показывают низкие абсолютные выходы очищенного бензина; так, наиболее высоким выходом следует считать ~ 8% на пиролизуемое сырьё. Эта цифра приблизительно в два раза меньше цифры, получаемой при парофазном крекинге нефтяных продуктов. Остальные данные, касающиеся хода очистки и характера получаемых продуктов, подчинены обычным закономерностям. Наблюдается значительный уход бензина в кислоту, тем больший, чем ниже была температура процесса пиролиза. Для фракции, полученной при температуре пиролиза = 600° С, при применении 2,5% H_2SO_4, потери на очистку составили $^1/_3$ всей фракции. Для подобной же фракции, но от опыта при 800° С уход на очистку составил уже $^1/_6$ всей фракции, т. е. вдвое меньше. Это обстоятельство, а также неуклонное повышение удельных весов очищенных бензинов от низкотемпературных к высокотемпературным указывает на преобладание в первом случае непредельных, или — во втором — ароматических углеводородов в бензине. Так как следует учесть некоторое изменение удельных весов, вследствие наличия тиофеновых соединений, то, введя на это соответствующий корректив, можно сказать, что в случае опытов, проводимых при температурах ниже 650° С, и при очищенном бензине, преобладают непредельные соединения. При температуре же в 650° С (уд. вес 0,87) и выше — преобладают ароматические углеводороды.

В таблице 20-й сведены данные по очистке бензинов, полученных путём пиролиза из средних фракций сланцевой смолы.

Таблица № 20.

Темп. опыта в °С	Взято H_2SO_4 в очистку	Потери в гудрон в вес. % на фракц.	Потери на полимеры в весов. % на фракц.	Получено бензина после очистки		Общие потери	
				% на фракц.	% на сырьё	% на фракц.	% на сырьё
575	2,0	0,3	11,6	72,3	9,3	27,7	3,8
600	2,0	2,3	7,4	73,1	11,4	26,9	4,5
625	2,0	1,0	—	54,1	9,4	43,9	7,9
650	2,0	1,2	12,2	71,3	11,6	28,7	4,6
675	2,0	0,2	1,6	63,3	9,9	36,7	5,7
700	2,0	0,1	15,8	69,7	10,5	30,3	4,6
750	2,0	1,2	12,9	74,2	9,6	25.8	3,4
800	2,5	0,6	10,4	75,1	8,3	24,9	2,7

Данные показывают абсолютный выход очищенного бензина, который равняется и $>$ 11,5% на пиролизуемое сырьё.

Здесь следует учесть, что по ряду обстоятельств все опыты приходилось проводить с очень небольшими количествами сырых фракций, и потому потери вырастали в значительно большие величины, чем следовало ожидать. Точнее — наблюдалось увеличение относительной ошибки опыта.

Далее, в таблице 21 и 22-й соответственно показаны данные, характеризующие качество получаемых бензинов из дизельной и из средней фракции смолы.

Таблица № 21.

Темп. опыта в °С	Удельн. вес при 15° С	Рефракция	Темп. замерзания в °С	Начало кипения в °С	Выкип. до 100° в объёмн. %%	Выкип. до 150° в объёмн. %%	Выкип. до 180° в объёмн. %%	% S
550	0,805	1,4633	—	—	—	—	—	—
600	0,817	1,4680	— 70,0	65	35,0	86,2	96,9	0,34
625	0,834	1,4860	—	65	27,6	81,0	90,5	0,32
650	0,870	1,4970	— 45,0	80	50,5	85,7	95,7	0,37
675	0,876	1,4927	— 29,5	80	44,0	91,6	97,0	0,096
700	0,878	1,5010	0,0	83	70,5	97,2	99,4	0,18
750	0,8801	1,5007	—	85	42,3	95,5	98,0	0,34
800	0,888	1,5013	—	85	77,7	96,1	98,5	0,12

Приведём некоторые данные о стабильности этих бензинов, выраженные в минутах индукционного периода по Рамзаю.

Для бензинов без ингибитора.		Для бензинов с ингибитором.	
от оп. при t^0 — 600° С — 60 мин.		от оп. при t^0 = 600° С = 100 мин.	
„ „ „	650 > — 240 „	„ „ „	650 > — 240 „
„ „ „	700 > — 240 „	„ „ „	675 > — 240 „
		„ „ „ „	750 > — 240 „

Таким образом, бензин, содержащий ароматические углеводороды в количестве около 50%, выдерживает четырёхчасовое окисление без прибавления каких бы то ни было ингибиторов.

Однако следует помнить, что при определении потенциальных смол часто наблюдались случаи, когда выдерживающий индукционный период (больше 240 мин.) бензин пиролиза давал количество смол, далеко превышающее нормы.

Таблица № 22.

Температура опыта	Удельн. вес при 15° С	Рефракция	Начало кипен. в °С	Выкип. до 100° в объёмн. % %	Выкип. до 150° в объёмн. % %	Выкип. до 180° в объёмн. % %	Стабильность	
							Приб. сл. фенолов мг/100см³	Индукц. период в мин.
575	0,7968	1,4501	65	14	72	98	10	60
600	0,8122	1,4478	60	18	75	97	10	50
625	0,8242	1,4679	62	24	78	96	10	120
650	0,8442	1,4788	70	19	81	97	10	120
675	0,9684	1,4869	75	13	89	97	10	240
700	0,8548	1,4848	78	22	90	100	10	180
750	—	1,4980	85	26	92	100	10	240
800	0,8775	1,4932	80	72	100	—	10	240

Данные таблицы № 22 относятся к бензинам, полученным пиролизом средних фракций сланцевой смолы в лабораторных условиях.

Основная работа в поисках метода очистки получаемого бензина проведена с лёгкой фракцией, полученной на полузаводской реторте Пинча при режиме = 600° С и скорости питания сырьём = 5,0 л/час.

Для очистки применялся $AlCl_3$ и серная кислота. Данные по балансу очистки с $AlCl_3$ приводятся в таблице № 23.

Очистка хлористым алюминием производилась путём нагревания бензина, в смеси с $AlCl_3$, в колбе с обратным холодильником. Нагревание производилось до кипения и продолжалось 2 часа.

Данные таблицы показывают, что потери бензина при очистке достигают громадных размеров. Общие потери, как это видно из рис. 9, растут пропорционально прибавлению $AlCl_3$ и достигают 62,4% при обработке бензина 15% $AlCl_3$. Эти потери складываются из поли-

Таблица № 23.

№ № пп	Уд. вес при 15° С фракц. до 200° С	Взято фракции на очистку		Взято $AlCl_3$ для очистки.		Потери при очистке			Отогнано до 180° очищен. бензина	
		$см^3$	г	г	Вес. % на фракц.	Гудрон %	Полимеры %	Общ. потери %	Вес. % на исходн. фр. до 200° С	Вес. % на исходное сырьё пирол.
1	0,8656	300	259,7	6,6	2,5	3,5	19,2	24,5	54,7	12,7
2	„	300	259,7	13,0	5,0	4,2	24,2	31,8	45,5	10,5
3	„	350	303,0	22,7	7,5	6,9	29,7	38,6	41,9	9,7
4	„	350	303,0	30,3	10,0	12,4	33,0	46,6	34,4	8,0
5	„	350	300,0	37,9	12,5	19,8	29,7	51,1	32,0	7,3
6	„	400	346,0	51,9	15,0	34,9	25,7	62,4	31,8	7,0

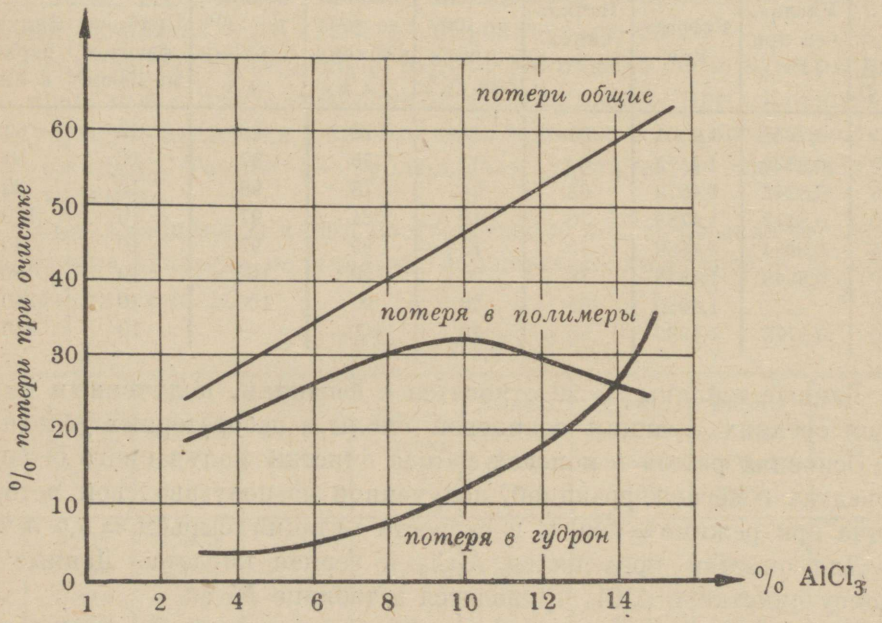


Рис. 9.

меров в той части углеводородов, которая задерживается $AlCl_3$ в виде комплекса. Наличие ароматических и непредельных углеводородов в очищаемом бензине создаёт благодарную почву для развития реакций полимеризации, а, может быть, и алкилирования.

Данные, относящиеся к качеству полученного в результате очистки с $AlCl_3$ бензина, приводятся в таблице № 24 и № 25.

Таблица № 24.

№ № п п	Уд. в. бенз. до 180° С	Разгонка по Энглеру				Стабильность	
		Начало кипен.	Выкип. до 100° С	Выкип. до 150° С	Выкип. до 180° С	Индукцион. период в минутах	Потенц. смолы в мг/100 см³
1	0,8497	75	18,5	73,2	94,5	60	63,8
2	0,8513	78	19,0	77,2	94,5	105	25,0
3	0,8538	80	13,0	77,5	92,5	240	18,7
4	0,8548	83	4,8	77,0	95,0	240	11,0
5	0,8560	84	20,0	78,8	94,1	240	10,0
6	0,8574	85	21,5	81,0	95,2	240	9,0

Таблица № 25.

№ опыта	% $AlCl_3$	% S в бензине
1	2,5	1,06
2	5,0	0,68
5	12,0	0,25
6	15,0	0,23

Таким образом, для получения бензинов требуемой степени стабильности необходимо затратить на очистку 10 % хлористого алюминия.

Следует отметить, что $AlCl_3$ является для данного состава сырья довольно активным обессеривающим агентом, правда, при применении значительных количеств.

Как уже отмечалось выше, подобная работа, кроме хлористого алюминия, была проведена и с серной кислотой, уд. вес = 1,84.

Данные баланса очистки приводятся в таблице № 26.

Ex bibl.

При очистке 15 % кислоты потери возрастают до 34 %, но, как увидим ниже, обессеривание не достигается. При условии очистки 3 % H_2SO_4 получается достаточно стабильный бензин, если к нему прибавлен ингибитор; при этом потери снижаются более чем вдвое. Повидимому, если исходить из необходимости очистки бензина серной кислотой, то её следует брать в количествах, не превышающих 5 % по весу.

Таблица № 26.

№№ опыта	Уд. вес при 15° фр. до 200° С	Взято фракции на очистку		H_2SO_4		Потери при очистке в % %			Отогнано до 180° очищ. бенз.	
		см³	г	г	% на очищ. фракцию	Гудрон	Полимеры	Общ. потери	В вес % на исх. фр. до 200°	В вес % % на исх. сырьё пиролиза
4	0,8656	300	259,7	2,6	1,0	1,9	2,5	12,3	60,6	12,6
5	„	300	259,7	5,2	2,0	1,8	5,5	15,1	61,7	12,8
6	„	300	259,7	7,8	3,0	2,7	5,4	15,5	57,2	11,8
7	„	300	259,7	11,4	4,0	3,7	7,3	17,4	54,8	11,4
2	„	1000	865,6	43,3	5,0	3,6	13,7	19,7	56,1	11,6
8	„	1000	865,6	50,0	6,0	4,5	13,2	19,7	53,3	11,0
9	„	300	259,7	25,9	10,0	5,7	19,6	29,5	48,1	10,0
10	„	300	259,7	38,9	15,0	10,8	14,9	33,8	45,5	9,4

Данные относительно качеств получаемых бензинов при очистке серной кислотой (см. т. 26) приводятся в таблице № 27.

Таблица № 27.

№№ опыта	Уд. вес фр. бензина до 180° при 15° С	И. т. к. °С	Фракции в объёмн. % %			Стабильность		Сульфир. олеумом в объёмн. % %	% S
			до 100°С	до 150°С	до 180°С	Индук. период в мин.	Потенц. смол в мг		
4	0,8482	72	17,6	72,2	91,6	более 240	260,4	92,2	1,25
5	0,8531	71	15,0	63,0	88,2	„ 240	168,2	90,2	1,23
6	0,8482	—	—	—	—	„ 240	28,8	91,2	1,15
7	0,8456	70	21,5	80,0	96,5	„ 240	242,6	90,2	1,04
2	0,9443	70	20,0	75,5	94,5	„ 240	23,0	91,0	0,95
8	0,8453	70	21,0	78,0	89,5	„ 240	49,8	88,2	0,88
9	0,8453	70	21,0	78,5	95,0	„ 240	9,2	92,2	0,53
10	0,8191	77	18,5	88,0	98,0	„ 240	3,0	96,0	0,34

Бросается в глаза несоответствие между индукционным периодом (все бензины выдерживают четырёхчасовую норму) и количеством потенциальных смол, которое значительно превышает норму, поэтому индукционный период не является критерием стабильности для бензинов пиролиза.

Рисунок 10 показывает пределы практической возможности обессеривания бензина серной кислотой.

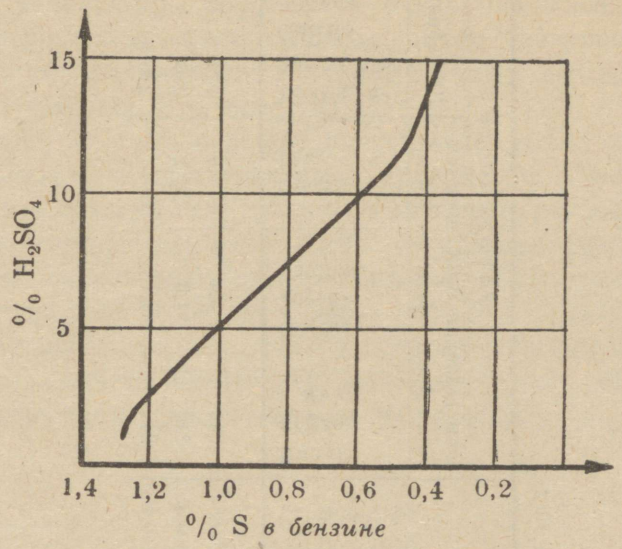


Рис. 10.

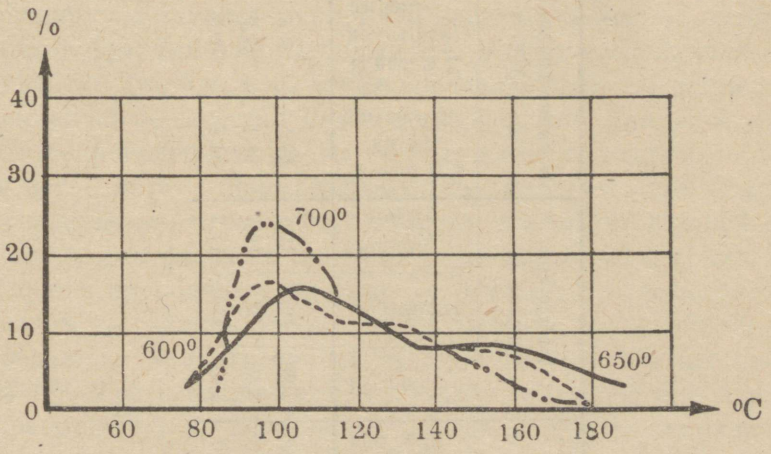


Рис. 11.

На той же полузаводской установке был проведён пиролиз средних фракций при трёх различных температурах. Приводим цифровые данные очистки этих бензинов в таблице № 28.

Таблица № 28.

Темп. пиролиза в °С	Уд. вес фр. до 200° при 15° С	Взято к-ты в вес % %	Потери при очистке %			Отогнано бензина до 180° С		Уд. вес бензина до 180° при 15° С	Серы в % %	Стабильность					Смолы факт. на 100 мл
										Стабилизован прибавлением 50-мл древ. смолы на 100 мл			Нестабилизов.		
			Гудрон	Полимеры	Общие потери	В вес. % % на фр. до 200° С	В вес. % % на сырьё пирол.			Индук. период в мин.	Смолы потенциальн.	Смолы факт.	Индук. период в мин.	Смолы потенциальн. мг на 100 мл	
600	0,8420	5,0	3,96	12,5	19,1	59,5	9,8	0,8277	0,83	240	5,4	1,6	150	1558,2	—
650	0,8656	5,0	3,62	13,7	19,7	56,1	11,6	0,8443	0,95	240	4,6	2,2	240	23,0	1,0
700	0,8851	5,0	2,42	13,0	17,2	54,8	10,5	0,8666	0,95	240	8,4	—	240	29,2	—

Все бензины получаются сернистыми и достаточно стабильными. Только для бензина, полученного при режиме в 600° С, следует прибавлять ингибитор.

Так как температура пиролиза в очень значительной степени определяет химический состав получающихся бензинов, то можно ожидать, что это обстоятельство соответственным образом отразится на выкипании бензина. Это видно из рис. 11.

Если бензин от опыта при 600° представляет собою обычный крекинговый продукт, то при сравнении кривой для $t^0 = 650$ и 700° видно некоторое преобладание в фракции толуола и, наконец, на кривой для 700° С явно выражено преобладание бензольной фракции.

Кроме того, было проведено количественное определение ароматических углеводородов во всех трёх бензинах с разделением на отдельные составляющие, т. е. бензол, толуол, ксилолы и т. д. Определение проводилось по следующей методике: бензин разгонялся из колбы с арбузовским дефлегматором на фракции, выкипающие в пределах:

1	фр. до	70° С
2	„	70— 95 „
3	„	95—120 „
4	„	120—150 „

Несколько раз перегнанные таким образом фракции поступали для дальнейшего исследования, причём предварительно был определён выход каждой фракции и её удельный вес. Бензол в фракции 60—95° С определялся по Джонсу, т. е. путём определения температуры образования кристаллов бензола при охлаждении фракции. Толуол и ксилолы определялись окислением до соответствующих кислот, т. е. до бензойной и орто-, мета- и парафталевых; одновременно, при окислении ксилолов получалась и бензойная кислота, появление которой объясняется наличием во фракции 120—150° С этилбензола (т. к. 136, 15° С).

Окисление проводилось (в колбе с обратным холодильником и механическим перемешиванием) перманганатом в щёлочной среде, при нагревании. Количество щёлочи бралось равным навеске бензина, при 1%-й её концентрации в растворе, а содержание перманганата не превышало 3%. Процесс проводился до прекращения исчезновения окраски $KMnO_4$, после чего раствор нейтрализовался азотной кислотой, и затем извлекались свободные бензолкарбоновые кислоты. Для отделения фталевых кислот от бензойной воспользовались растворимостью последней в хлороформе. Полученная бензойная кислота была очищена возгонкой, после чего она не показывала деп-

рессии точки плавления в смеси с чистой бензойной кислотой. Фталевые кислоты предварительно разделялись на основании различной их растворимости в воде и органических растворителях, после чего количество п-кислоты (нерастворимой в воде) определялось титрованием щёлочью, орто-фталевая извлекалась эфиром и характеризовалась образованием при нагревании ангидрида, способного возгоняться, м-изомер фтал. к-ты идентифицирован в виде метилового эфира.

Таблица № 29.

Темп. пиролиза	Вых. фр. 70—95° С		Вых. фр. 95—120°		Вых. фр. 120—150°	
	в вес. % % на бензин	уд. вес при 15° С	в вес. % % на бензин	уд. вес. при 15° С	в вес. % % на бенз.	уд. вес при 15° С
600	22,1	0,8181	27,2	0,8311	22,9	0,8456
650	17,1	0,8358	23,4	0,8549	19,7	0,8532
700	24,8	0,8707	25,9	0,8651	23,5	0,8729

В табл. № 29 сведены данные разгонки бензинов для исследования на содержание ароматических углеводородов.

В таблице № 30 указывается выход индивидуализированных ароматических углеводородов, содержащихся в бензинах пиролиза.

Таблица № 30.

Темп. пиролиза в С	Бензол		Толуол		Ксилолы						Ксилолы		Этилбензол	
					о-		м-		п-					
	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.	% на фракц.	% на бенз.
600	47,5	10,4	19,4	5,3	3,9	1,0	3,7	0,8	7,8	1,8	15,4	3,6	10,6	2,4
650	98,9	16,5	12,0	3,0	3,7	0,79	1,6	0,4	3,8	0,81	9,1	2,0	13,6	2,7
700	93,30	23,8	13,8	3,6	2,5	0,58	2,3	0,53	4,0	0,95	8,8	2,06	6,8	1,5

В заключение работ по очистке приводим данные очистки и качеств бензина, полученного из продуктов пиролиза в заводских ретортах Пинча.

Отогнанное от пирогенизата лёгкое масло (до 150° С) было подвергнуто очистке с целью получения бензина, аналогичного авиабензолу.

		3% H_2SO_4	7% H_2SO_4
1.	Получено бензина на сырую фракцию .	81,8%	77,8%
2.	Потери при очистке „ „ „ .	18,2 „	22,2 „
3.	Получено бензина на исходное сырьё .	8,65 „	8,4 „
4.	Потери при очистке	1,35 „	1,6 „
5.	Уд. вес бензина при 15 °С	0,8433	0,8437
6.	% S	0,22%	0,07%
7.	Количество сульфирующихся % . . .	85,5 „	85,5 „
8.	Индукц. период в мин.	около 240 м	ок. 240 м
9.	Колич. потенц. смол	102,2 м	102,0 м
10.	Темпер. кристаллизации.	—60° С	—55° С
11.	Октановое число	86	86

Разгонка по Энглеру:

н. т. к.	24° С	86° С
до 90° С	1,0%	1,3%
„ 100 „	21,0 „	21,0 „
„ 110 „	48,5 „	49,5 „
„ 120 „	68,0 „	69,5 „
„ 130 „	83,2 „	85,0 „
„ 140 „	94,0 „	94,0 „
„ 150 „	93,5 „	98,5 „

Так как было интересно провести исследование поведения пиробензина на моторе с тем, чтобы не производить смешения его с бензином прямой гонки, а в случае необходимости сжигать самостоятельно, то для этой цели был очищен образец бензина из лёгкой фракции пирогенизата, полученной на полузаводской установке.

Всего загружено для очистки 183,5 кг фр. до 200° С. Очистка производилась 5-ю% серной кислоты уд. в. = 1,84, в обычном порядке проведения операций.

Получено очищенного бензина до 200° С на сырьё = 18,7%
Потери при очистке бензина на сырьё . . . . . = 2,17 „
Получено очищенного бензина с к. к. 180° С на сырьё — 12,6 „
Промежуточная фракция 180—200° на сырьё . . . — 6,1 „

Полученный бензин имел следующую характеристику:

1.	Индукц. период	больше 4 часов
2.	Смолы фактические	5 мг на 100 см³
3.	„ потенциальные	6,8 „ „ 100 см³
4.	„ после трёхмес. хранения в гараже моторн. станц. в железном бидоне	9,0 „ „ 100 см³
5.	Сера.	0,16%
6.	Коррозия: железо, алюминий, медь, латунь	нет
7.	Сульфирующихся (олеум)	98%
8.	Удельный вес при 15° С.	0,8442
9.	Теплотворн. способн. бензина . .	10060 кал/кг

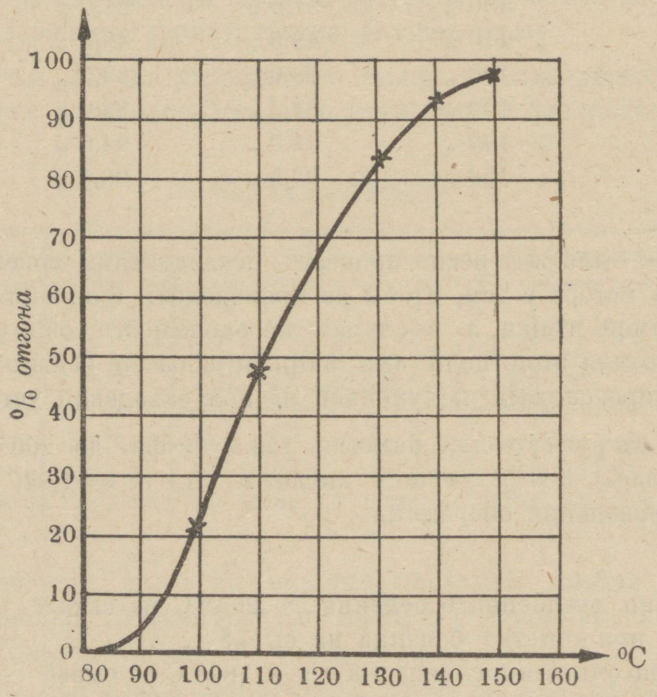


Рис. 12. Разгонка по Энглеру.

Разгонка по Энглеру:

Начало кипен. 77° С

до	80 „	—	1 см³
„	90 „	—	33,0 „
„	100 „	—	62,5 „
„	110 „	—	74,5 „
„	120 „	—	82,0 „
„	130 „	—	87,0 „
„	140 „	—	91,0 „
„	150 „	—	93,5 „
„	160 „	—	95,0 „
„	170 „	—	96,0 „
„	180 „	—	97,5 „

С этим же бензином было проведено наблюдение за смолообразованием при хранении его в различных условиях. Были взяты: образец чистого бензина, образец, к которому в качестве ингибитора было прибавлено 100 мг сланцевых фенолов на 1 л бензина, и образец, к которому в качестве ингибитора была прибавлена фр. 250—290° С древесной смолы в количестве 500 мг на 1 л бензина. Кроме того, эти бензины были разделены на пробы, хранящиеся в прозрачной стеклянной посуде на свету и хранящиеся в темноте, причём эти последние образцы хранились также в присутствии железной пластинки с поверхностью, обеспечивающей такое соотношение, чтобы на 1 литр бензина приходилось 10,0 см² железной поверхности. Таким образом всего было поставлено на хранение 6 образцов.

Данные помещены в таблице № 31.

Таблица № 31.

Число и мес. взятия пробы	Фактич. смолы в мг на 100 см³					
	Нестабилизован.		Стабилизован. сланц. фенол. 10 мг на 100 см³		Стабилизован. древесн. смолой 50 мг на 100 см³	
	б/железа	с желез.	б/железа	с желез.	б/железа	с желез.
27 VII	5	—	—	—	—	—
2 X	3,4	—	—	—	—	—
17 X	6,2	3,6	5,2	1,2	1,2	0,4
1 XI	10,2	4,6	12,6	5,2	6,6	2,6
20 XI	12,0	6,0	14,0	5,8	11,2	2,2
2 XII	11,4	7,4	13,4	—	13,2	4,0

Смолы определялись путём взвешивания остатка, получающегося в результате испарения 100 см³ бензина из стеклянной чашки,

поставленной на кипящей водной бане. Испарение производилось при продувании воздуха. Как видно из данных таблицы, ни один ингибитор, а тем более нестабилизованный бензин, не выдерживает хранения на свету и быстро образует смолы; ингибитором, обладающим лучшими стабилизующими свойствами, является фракция 250—290° С древесной смолы. Можно сказать, что бензины, стабилизованные как сланцевым, так и древесным ингибитором, в течение 3-х месяцев сохраняют свои качества, не осмоляются и вполне пригодны для употребления.

Выше было описано значение антидетонационных качеств горючего для работы моторов. Поэтому, нами было определено октановое число пиробензина, полученного на полузаводской установке при режиме в 650° С. Это октановое число равнялось 84 на Вокеше. Так как пиропродукты обычно не потребляются самостоятельно и сжигаются в смеси с другими бензинами, то было интересно определить антидетонационную характеристику подобных смесей. Для смешивания с пиробензином применялся сланцевый бензин прямой гонки, полученный путём разгонки сланцевой смолы и последующей очистки лёгкой фракции. Для стабилизации этого бензина были применены сланцевые фенолы. Данные следующие:

1. Уд. вес при 15° — 0,7464; разгонка по Энглеру;

Нач. кип.	— 60° С	до 100°	— 67,0 см³
до 70°	— 2,5 см³	„ 110°	— 82,5 „
„ 80°	— 20,5 „	„ 120°	— 92,5 „
„ 90°	— 45,0 „	„ 130°	— 96,5 „

Смеси и их октановые числа приведены в таблице № 32.

Таблица № 32.

№ № обр.	В весовых процентах		Октановое число (Вокеш)
	Пиробензина	Бензина прямой гонки	
1	100	0	84
2	85	15	79,9
3	65	35	76,6
6	50	50	73,8
8	40	60	75,1
4	30	70	75,0
23	25	75	69,3
13	20	80	69,5
14	15	85	68,2
15	10	90	68,2
22	0	100	67,8

Таковы данные по октановым числам смесей. Здесь наблюдается общее правило для прибавления ароматики к бензинам: ощутительного повышения о. ч. при прибавлении ароматики меньше 25% не замечается.

Таблица № 33.

№№ образца	Пиробензин в вес. %%	Бензина прямой гонки в вес. %%	Этиловой жидк. на 1 кг в см 3	Октанов. число по Вокешу
10	100	0	2	87,0
11	85	15	2	84,0
12	65	35	2	82,0
7	40	60	2	84,0
8	30	70	2	79,8
9	20	60+20% C_2H_5OH	2	79,2

Следует отметить, что пиробензин имеет низкую приёмистость к ТЭС-у, но в смеси с бензином прямой гонки эта приёмистость значительно улучшается.

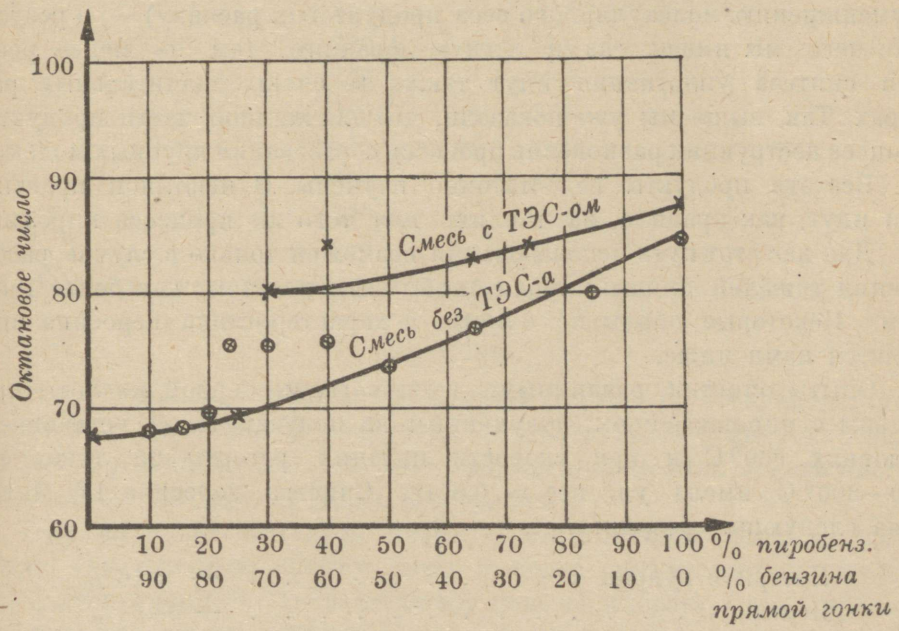


Рис. 13.

Б. Средние и тяжёлые фракции пирогенизата.

Этими фракциями представлена главная часть пирогенизата.

Таблица № 34.

Получено \ Темп. пиролиза		600°	650°	700°
1. Фракции	200—300° С на сырьё %	38,0	22,2	15,1
2. „	>300° С „ „	16,3	23,6	18,7
Сумма фракций	200—300 и >300	54,3	45,8	33,8

Если рассматривать и сравнивать выходы только фракций, не предсуществовавших в сырье до опыта, т. е. фракцию до 200° и >300° С, то видно, что при всех разбираемых нами температурах пиролиза выходы этих фракций равновелики:

	600°	650°	700°
Фракция до 200° С в % на сырьё	16,4	20,7	20,0
„ >300 „ „ „ „ „	16,3	23,6	18,7

Итак, хотя всякий процесс пиролиза приводит, главным образом, к уменьшению молекулярного веса продуктов (к распаду) —, в результате чего мы имеем газ и лёгкую фракцию, тем не менее реакции синтеза уплотнения идут также в очень значительных размерах. Так, выше мы уже показали, что для жидкой части продуктов процесс деструкции равновелик процессу образования крупных молекул.

Все эти продукты недостаточно изучены. В нефтяной практике они идут, как правило, на топливо для того же процесса пиролиза.

Для нас этот путь использования возможен только в случае разбавления тяжёлой смолы пиролиза обычным мазутом, как более текучим. Некоторые опыты по очистке и характеристика керосина приводятся нами ниже.

Опыты очистки различными количествами серной кислоты проведены с пирокеросином, полученным на полузаводской установке в условиях 650° С и при скорости питания реторты 25 л/час фр. 200—300° С имела уд. вес = 0,8512. Очистка керосина 1 % H_2SO_4 дала следующие результаты:

Потери в гудрон . . . . . — 2,16 %
Полимеры . . . . . — 33,8 „
Получено очищенного керосина . . . . — 57,5 „
Удельный вес очищенного бензина при 15° С — 0,9336

Разгонка по Энглеру:

Начало кипения 186° С

до 200	„ —	0,5%
„ 210	„ —	4,5 „
„ 220	„ —	17,3 „
„ 230	„ —	45,0 „
„ 240	„ —	73,5 „
„ 250	„ —	86,0 „
„ 260	„ —	93,5 „
„ 270	„ —	96,5 „
„ 280	„ —	98,5 „

Индукционный период без ингибитора — больше 4 час. Очистка керосина 3% H_2SO_4 дала следующие результаты:

Потери в гудрон . . . . . — 5,0%

Полимеры . . . . . — 26,6 „

Получение очищенного керосина — 58,0 „

Удельный вес очищенного керосина — 0,9327 при 15° С.

Разгонка по Энглеру:

до 200° С	—	0,5%
„ 210 „	—	2,5 „
„ 220 „	—	13,0 „
„ 230 „	—	40,0 „
„ 240 „	—	67,0 „
„ 250 „	—	81,0 „
„ 260 „	—	89,6 „
„ 270 „	—	93,5 „
„ 280 „	—	97,0 „

Индукционный период без ингибитора — больше 4 часов.

5. Кокс.

Кокс пиролиза, оседающий (образующийся) на стенках реторты, является нежелательным продуктом, т. к. затрудняет технологический процесс и усложняет аппаратурное оформление. Нефтяной кокс иногда применяется для производства электродов.

При пиролизе моторной нефти и мазутов получается до 2,5% кокса. Не меньшую цифру дают и более лёгкие погоны нефти. А. Ф. Добрянский[18]) называет цифру коксообразования для пиролиза керосина равной 3%. Обычным для пиролиза каких угодно нефтяных фракций является выход кокса в 2,0%. Сланцевые фракции, в общем,

дают кокс в таких же размерах, но нарастание кокса в зависимости от температуры несколько больше, нежели на нефти. Общее направле-

Рис. 14.

ние коксообразования показано на рис. 14, построенном на числах выходов кокса при пиролизе дизельной фракции сланцевой смолы.

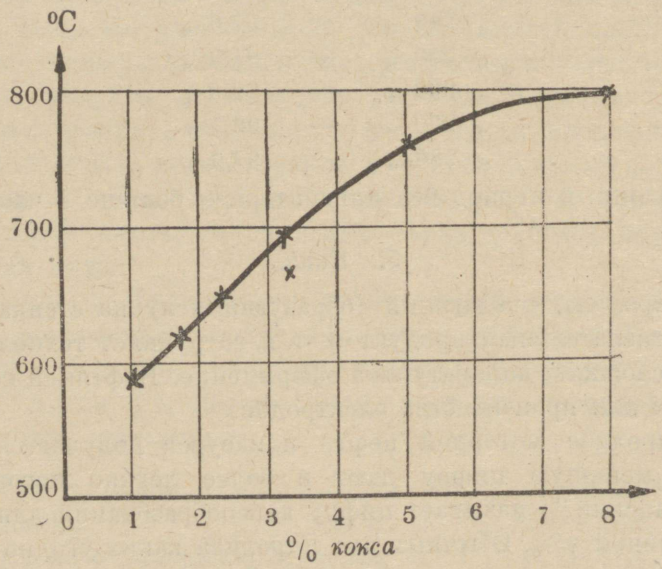


Рис. 15.

Средние фракции дают кокса несколько меньше. При проведении пиролиза средних фракций в заводских ретортах Пинча на заводе „Химгаз“ кокса получено 2,96 % на сырьё, при t° в 700° С. Существенным отличием от нефтяного является наличие в сланцевом коксе пиролиза серы.

Содержание золы = 1,72 %.

Зола, содержащаяся в коксе пиролиза, повидимому, содержит большую примесь железа. Последнее вносится в кокс от стенок реторты.

6. Газ.

При обычных условиях пиролиза выходы газа бывают в пределах 30—40 весовых % на сырьё. Причём, наибольшей скорости газообразование достигает в пределах повышения температур от 575 до 675° С; далее происходит быстрое нарастание газа, но более лёгкого веса, чем первоначальный.

Указанные температурные пределы меняются, в зависимости от характера сырья, в ту или другую сторону на 15—25° С. Так например, газообразование при пиролизе дизельной фр. сл. смолы (показанное на рис. 16) сдвинуто несколько вправо.

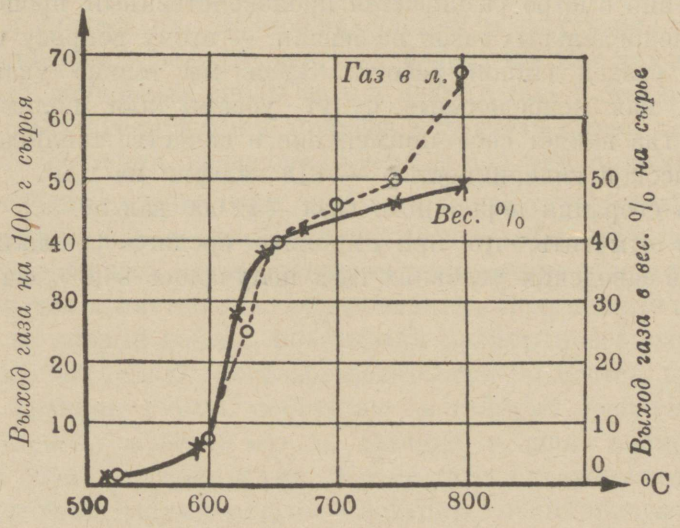


Рис. 16.

Типичным газом пиролиза для температуры в 650° С будет газ следующего состава:

Таблица № 35.

№ № п п	Наименован. компонента	В % по объёму	В граммах	В весовых %
1	CO_2	1,5	2,95	2,77
2	CO	6,0	7,50	7,00
3	O_2	0,5	0,72	0,67
4	N_2	1,6	2,00	1,80
5	H_2	12,0	1,08	1,02
6	CH_4	35,0	25,10	23,60
7	C_2H_6	5,0	6,75	6,30
8	C_2H_4	24,0	30,00	28,20
9	C_3H_6	14,5	25,80	24,20
10	C_4H_8	1,9	4,75	4,45

Из таблицы видно, что газ, пересчитанный на весовые %%, имеет очень интересный состав. Бросается в глаза большое количество непредельных углеводородов. Так, в указанном нами газе непредельных содержится 56,85%. Нет сомнений в том, что такой газ должен быть использован для химической промышленности в качестве сырья для многих синтетических производств. В последнее время особенно быстро развивается производственный процесс полимеризации непредельных газов на бензин, — этому вопросу посвящён следующий раздел данной работы. Здесь мы только укажем, что после того как непредельные будут убраны для полимеризации остаточный газ найдёт себе применение в качестве топлива, так как обладает высокой калорийностью —7615 калорий на 1 м³.

Теплота сгорания первичного газа —12 000 кал/м³.

Следует отметить, что при пиролизе средних фракций сланцевой смолы в заводских условиях газа получалось 34,6% на сырьё.

IV. Ароматизация средних фракций сланцевой смолы.

1. Общие данные процесса.

Образование сланцевой смолы есть типичный пирогенный процесс, протекающий при температурах не ниже 400—450° С. Поэтому, сланцевую смолу следует рассматривать прежде всего, как крекинг-продукт. Повышение температуры сухой перегонки на 50—100° делает сравнение сланцевой смолы с крекинг-продуктами обязательным. Хорошо известно однако, что повторный крекинг нефтяных продуктов даёт мало бензина и может быть рассматриваем как начальная стадия ароматизации.

Какие же процессы наиболее вероятны для фракций сланцевой смолы при режиме парофазного крекинга? Очевидно, только те, которые приводят к термически стабильным продуктам как распада молекул, так и синтеза их. Возможно, например, получение ценного газа и ароматических углеводородов, тем более, что уже так назыв. „крекирование“ сланцевой смолы есть в значительной степени её ароматизация. Для ароматизации природа исходного сырья не имеет того решающего значения, какое она имеет для получения крекинг-бензина.

Проведённые в 1930 году опыты пиролиза сырых сланцевых смол в ретортах Пинча на заводе „Нефтегаз“ (теперь „Химгаз“) показали, что чрезвычайно важным обстоятельством при техническом осуществлении этого процесса является коксообразование, и полученные цифры кокса до 10%, на первый взгляд, показывали полную невозможность пиролиза сланцевых смол. Коксообразователями являются прежде всего пековые фракции смолы, состоящие из тяжёлых смолистых веществ — асфальтенов, карбенов и т. д., дающих, в конце концов, при термической обработке кокс и газ. Кроме того, следует считать веществами, способствующими коксообразованию, полимеризующиеся углеводороды, в значительных количествах имеющиеся в смоле, поэтому удаление, по крайней мере, главной их части, необходимо. Это, до некоторой степени, достигается при дестилляции, т. е. тогда, когда в процессе ароматизации будет применяться не исходная смола, а её

дестиллаты. В этом случае в пек уйдут все наименее устойчивые термически компоненты смолы.

Не менее важным вопросом является содержание в сланцевых смолах неуглеводородных компонентов. Как известно, продукты перегонки сланцев содержат значительные количества сернистых и кислородных соединений и отчасти еще азотистых (последние, ввиду их ничтожного количества, можно не принимать во внимание). Сланцы Советского Союза в этом отношении разделяются на две большие группы: сланцы волжские и сланцы прибалтийские.

Для волжских сланцев характерно большое присутствие сернистых соединений, для сланцев прибалтийских — кислородных.

Кислородные соединения. Природа кислородных соединений сланцевых смол является в настоящее время предметом дискуссии. Эти соединения представлены веществами с весьма разнообразными кислородными функциями. Представляется очень важным установить термическую стойкость этих веществ и основные направления их распада при ароматизации.

О термической их стойкости может дать некоторое представление таблица № 36, составленная для фракций 200—300° смолы веймарнских сланцев.

Таблица № 36.

Температура опыта в °С	До опыта		После опыта		Потери кислых частей в % % к исходному продукту
	Кол. кислых частей в % % на сырьё	Общее кол. кислых частей в г	Кол. кислых частей в пирогенизате в % %	Кол. кислых частей в г	
625	19,0	152,0	25,0	151,3	0
650	19,0	152,0	28,0	149,0	ок. 2
700	19,0	152,0	25,2	124,0	18
725	19,0	152,0	22,3	99,0	35
750	19,0	119,7	21,0	73,2	39

Таблица показывает большую термическую устойчивость кислородных соединений; заметное их разложение начинается только при 700°, в то время как температура 650° не оказывает на них почти никакого действия. Судя по процентному содержанию в пирогенизате, кислые части изменяются значительно слабее, чем остальная смола. Эти опыты позволяют предположить, что в данном случае мы имеем дело с веществами циклическими, содержащими кислород, связанный

с элементами цикла. Так как углеводородная часть кислых соединений (особенно фенолов) может упрощаться при термическом воздействии, мы можем вывести, что одним из продуктов распада кислородных соединений должны быть фенолы. Как это и показал Н. Вейдерпасс[3]), выделивший из пирогенизата при ароматизации эстонской смолы около 2% карболовой кислоты при температуре процесса 750° С.

Наряду с этим возможно превращение фенола и его гомологов в ароматические углеводороды, что было доказано Ф. Фишером[19]), правда, в специальных условиях. Насколько отличаются кислородные соединения сланцевой смолы от простейших фенолов, видно ещё из способности их легко коксоваться, так например:

Сырая веймарнская смола даёт кокса при 500° — 1,5%
Щёлочная вытяжка из этой же смолы при 500° — 16,5%

Сернистые соединения. Сланцевые смолы, как правило, все содержат серу не менее 1%. Содержание серы в волжских смолах иногда доходит до 10%. Наличие 10% S влечёт за собой ещё несколько десятков процентов на связанную с серой углеводородную часть молекул. Таким образом, смола представляет собой смесь сернистых соединений с углеводородами. Трудно предположить, что сернистые соединения участвуют в процессе образования ароматических углеводородов, потому что в условиях пиролиза (и самого швелевания, как процесса пирогенетического) сера очевидно связывается в термически стабильные формы. В сланцевых смолах сера содержится именно в виде этих устойчивых и трудноудаляемых соединений, тиофенового строения. Кроме разбавления исходного материала, а значит и понижения его потенциальных возможностей на образование ароматических углеводородов, сернистые соединения, претерпевая самостоятельный путь распада, загрязняют лёгкие фракции, как это и видно из таблицы № 37.

Таблица № 37.

Температура опыта	Сера в исходном материале	Сера в лёгких погонах пиролиза	Исходный материал
650	0,85 %	1,03 %	Смола веймарнск. сланца
650	1,27 „	2,03 „	„ „ „
650	6,95 „	8,72 „	„ Кашпирского „
700	6,32 „	8,86 „	„ „ „
750	6,32 „	8,95 „	„ „ „

Связь серы с радикалами оказывается очень крепкой.

Температура в 750° не уменьшает количества серы в лёгких дестиллатах, хотя это может быть с неменьшим основанием отнесено за счёт вторичных реакций синтеза сернистых соединений, идущих вследствие наличия в газовой фазе ненасыщенных углеводородов и сероводорода, подобно тому, как тиофен синтезируется из ацетилена и сероводорода. Это обстоятельство также может способствовать понижению ароматических возможностей сырья, поскольку углеводороды, образующие ароматику, расходуются на присоединение сероводорода.

Пиролизу были подвергнуты смолы веймарнского и кашпирского месторождения, кроме того, смолы веймарнского сланца, перегнанные в особых условиях. Несколько позднее была проведена также работа с смолами гдовских сланцев.

Аппаратом для пиролиза служила обыкновенная установка для ароматизации. Железная трубка с вн. диам. — 27 мм. и длиной в 1 метр обогревалась электрической печью 1 800 мм. Сырьё по каплям подавалось в трубку, пройдя которую, попадало в смоляной затвор, где разбивалась большая часть тумана смолы. Далее следовала несколько изменённая конденсационная система. Перед газовыми часами был установлен скруббер, орошаемый соляровым маслом. Давление газа в системе уравновешивалось трубкой, соединяющей приёмную колбу с капельными воронками, подающими сырьё и соляровое масло в скруббера.

Гдовская смола, или вернее её средняя фракция, выкипающая в пределах 200—300° С, подвергалась ароматизации в отстроенной к этому времени опытной реторте Пинча с следующими основными размерами:

Общая длина реторты — 8260 мм. Из них обогреваемая часть составляет 4650 мм. Внутр. диаметр — 100 мм. Внутр. сечение — 0,00785 м². Объём обогреваемой части = 36,5 л, общий объём = 64,8 л. Внизу под ретортами находилось топочное устройство. Через гидравлику реторта соединялась с обычной аппаратурой конденсации (см. рис. 5). Температурой процесса считалась температура, показываемая термопарой, установленной внутри нижней реторты, на середине её длины.

Сырьё подвергалось разложению с постоянной скоростью при температурах от 600 до 800° С с интервалом в 25°, что дало возможность плавно подойти к оптимальной температуре процесса. В другой серии опытов температура оставалась всё время постоянной, что дало воз-

можность установить влияние на процесс скорости подачи сырья в реторту.

Пирогенизат собирался непосредственно в приемнике, а лёгкое масло поглощалось в скруббере встречным потоком соляра и затем отгонялось из солярового масла. После определения удельного веса смеси пирогенизат разгонялся с отбором фракции до 200°, из которой второй отгонкой отбиралась фракция лёгкого масла — до 150° С. Фракция $>$ 200° не исследовалась.

Лёгкое масло очищалось 5% H_2SO_4, уд. вес — 1,84, нейтрализовалось щёлочью и перегонялось с водяным паром. Очищенное масло разгонялось с расчётом на фракции ароматических углеводородов:

до 75°	— головная
75 — 95	— бензольная
95 — 122	— толуольная
122 — 150	— ксилольная

У фракций измерялись: удельный вес, выход и %-ное содержание чистых ароматических углеводородов.

Определение ксилолов не производилось. Бензол определялся методом Джонса по понижению температуры кристаллизации раствора бензола в углеводородах. Надо сказать, что этот метод целиком оправдал себя в применении к сланцевым погонам, поэтому быстрое и точное определение бензола не представляло труда. Определение толуола было несколько затруднено. Все классические и общепринятые нефтяной практикой методы не могли быть применены, так как наличие неуглеводородных ингредиентов не только лишает эти методы той точности, которая им присуща, но и вообще приводит к абсурдным результатам.

Так например, сильно мешают сернистые соединения, содержание которых часто доходило до 30% в фракции. Подходящим методом оказалась нитрация. При нитровании, как известно, окисляются все ненасыщенные углеводороды и разрушаются тиофеновые соединения. Метод оказался достаточно приемлемым, хотя по сравнению с контрольными определениями чистого толуола давал преуменьшенные результаты. Здесь следует обратить внимание на необходимость очень осторожного подхода к подобного рода анализам непредельных и ароматических углеводородов в сланцевых смолах. Например, указанная выше чрезвычайно обстоятельная и подробная работа Вейдерпасса даёт настолько преувеличенные выходы ароматических углеводородов, что это вызывает сомнение. Так, согласно Вейдерпассу

сланцевая смола даёт такие громадные выходы бензола и толуола, каких не даёт при ароматизации ни одна нефть, или её фракция. Выход для бензола и толуола указывается в 16,5%. Очевидная ошибка Вейдерпасса состояла в том, что для бензиновой примеси были взяты слишком низкие удельные веса, между тем наличие кислородных и особенно сернистых соединений заставляет значительно повысить эти удельные веса. Короче говоря, высокие удельные веса фракций автор объяснял большим содержанием ароматических углеводородов, тогда как здесь действовала другая причина.

Следующая ошибка состояла в том, что Вейдерпасс не принимал во внимание значительного расширения смесей ароматических углеводородов с бензином, между тем для бензола в 50% смеси это расширение составляет 10%. Из всего этого следует, что выходы, указанные Вейдерпассом для $C_6H_6 \cdot C_6H_5 \cdot CH_3$ и $C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$, необходимо уменьшить в 2—3 раза.

Тогда, кстати, объяснится непонятно глубокая ароматизация при незначительном выходе газа и большом выходе смолы, что уже вовсе несовместимо с глубокой ароматизацией.

Заканчивая вопросы методики, следует упомянуть о коксе. Последний, после опыта, извлекался из трубки, промывался бензолом и взвешивался.

Газ собирался порциями в газометр и исследовался серно-кислым методом и далее по Гемпелю.

Сырьё. Основным сырьём служили фр. 200—300 С вышеуказанных смол; кроме того, в ряде опытов была испробована сырая смола сланцев веймарнского месторождения, полученная в специальных условиях: при перегонке сланца температура поднималась очень медленно, в итоге смола была получена мало пирогенизованной и вела себя в процессе значительно лучше, чем обычно полученные смолы. Смола кашпирских сланцев была получена от Осташковского завода. Смола веймарнских сланцев для большинства опытов была получена на 40-килограммовой реторте ЛНИСИ. Смола гдовских сланцев была получена из тоннельной печи Ленинградского сланцеперегонного завода.

Выбор фракции 200—300° диктуется теми соображениями, что в случае промышленной переработки сланца фракция до 200° С легко найдёт себе сбыт как бензин; фракции выше 300° С могут быть использованы как мазут, или переработаны на асфальт; промежуточная же фракция является удобной для целей ароматизации.

Основные свойства смол можно наблюдать в табл. № 38.

Таблица № 38.

Материал	Уд. вес при 15° С	% S	% кислых примесей
Кашпирская смола фр. 200—300°	0,9620	6,47	5,5
Веймарнская смола фр. 200—300°	0,9027	0,83	19,0
Гдовская смола фр. 200—300°	0,9057	1,56	20,0
Эстонская смола фр. 150—300°	0,8920	2,13	не определялась
Кашпирская смола отбензинен.	1,019	6,32	„
Веймарнская смола отбензинен	0,955	0,85	„

Ниже, в таблице № 39, сведены основные показатели для ароматизации всех смол в различных температурных условиях. Опыты 1 и 2 относятся к сырой, только отбензиненной смоле; содержание в ней пекообразующих веществ сказалось на большом выходе кокса, хотя нужно оговорить, что некоторые смолы дают значительно больше кокса. Невключенный в таблицу опыт с эстонской сырой смолой при температуре в 650° даёт 10% кокса и более, против 3,5% в опыте 1-м.

В опыте 3, где приведены данные ароматизации фр. 150—300°, получено кокса 1,4%, в то время как веймарнская смола, примерно в тех же условиях, даёт кокса 0,8%. Это указывает на влияние режима швелевания. Очень характерной иллюстрацией к этому служат также опыты 9, 10 и 11, проведённые со смолой, полученной в жёстких условиях Осташковского завода (см. табл. № 39).

В остальном картина процесса довольно обычна. Рост выходов газа и кокса при повышении температуры или при уменьшении скорости указывает на прогрессирующую дезагрегацию молекул. Нужно отметить также большую термическую стойкость смол. Нефтяная практика ароматизации показывает, что при 700—750° выходы пирогенизатов не выше 40—50%, в то время как сланцевые смолы, лишённые большей части пекообразных веществ (фр. 200—300°), дают выходы пирогенизата не ниже 53%. Такая устойчивость находится в связи с их пирогенетическим происхождением. Это нисколько не противоречит высказанному выше положению о том, что сланцевые смолы очень нестойки в термической обработке, — последнее надо понимать, главным образом, в отношении полимеризации; к реакциям же распада сланцевые смолы склонны значительно менее, чем нефти. Все последующие данные относятся к фракциям 200—300° обесфеноленных смол гдовского, веймарнского и кашпирского сланцев. Дан-

ные ароматизации сырых смол и эстонской смолы нами дальше не будут приводиться, так как они значительно менее интересны.

Таблица № 39.

№ № пп	Сырьё	Температура в °С	Скор. в гр/мин. *)	Выход пирогенизата в вес. % на сырьё	Уд. вес пирогенизата при 15° С	Выход газа в вес. % на сырьё	Выход кокса в вес. % на сырьё
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Веймарнская сырая смола	650	1,8	55,1	—	27,5	3,5
2	„ отбензиненная	700	1,6	46,8	1,038	40,9	8,2
3	Фр. 150—300° эстон. смола	700	2,6	46,9	1,027	—	1,4
4	„ 200—300° веймарн. смола	625	1,7	76,7	0,938	19,0	0,54
5	„ „ „ „	650	1,6	68,2	0,967	24,9	0,8
6	„ „ „ „	700	1,7	63,7	0,994	33,5	0,85
7	„ „ „ „	725	1,6	57,5	1,016	38,2	2,08
8	„ „ „ „	750	1,5	53,5	1,027	41,4	1,96
9	Кашпирская сырая смола	650	2,2	60,8	1,095	26,0	7,65
10	„ отбензиненная	700	1,8	51,7	1,100	33,3	11,01
11	„ „	750	1,9	42,7	1,169	38,9	14,40
12	Фр. 200—300° Кашп. смола	600	2,0	85,7	0,973	9,53	1,17
13	„ „ „ „	650	2,0	82,6	0,981	—	—
14	„ „ „ „	675	2,2	77,5	0,998	15,9	0,9
15	„ „ „ „	675	2,0	77,2	1,020	16,5	2,50
16	„ „ „ „	700	2,0	64,5	1,050	28,2	2,90
17	„ „ „ „	725	1,9	57,5	1,059	35,3	2,80
18	200—300° гдовской смолы	600	134,5	73,6	0,9011	18,23	1,63
19	„ „ „	650	137,0	—	0,9524	—	0,65
20	„ „ „	700	133,0	—	0,9714	—	—
21	„ „ „	700	76,0	47,5	1,0274	42,4	1,46
22	„ „ „	725	77,7	48,1	1,0361	49,9	2,90
23	„ „ „	750	74,0	39,5	1,0521	39,3	1,07
24	„ „ „	800	76,1	34,3	1,1064	38,0	1,59

Лёгкие продукты ароматизации. Лёгкое масло до 150° С является основным показателем процесса, так как оно заключает в себе все полезные ароматические углеводороды. Как правило, для всех опытов фр. до 150° не увеличивается и не уменьшается по выходу. Это стоит в прямой связи с изменением его составных частей. Увеличение температуры увеличивает распад нестойких углеводородов

*) Абсолютные цифры скоростей резко отличаются от таковых для опытов с гдовской смолой. Но это лишь кажущаяся несоизмеримость, т. к. эти скорости являются эквивалентными при расчёте на ед. поверхности и объёма реторты.

лёгкого масла, и в то же время этот распад компенсируется поступлением вновь образованных веществ, более стойких при повышенной температуре, и, в первую очередь — ароматических углеводородов; в этом отношении температура выполняет как бы двойную функцию: очищает лёгкое масло от термически нестойких компонентов и одновременно увеличивает в нём количество ароматических углеводородов. Это положение имеет предел при 725°, когда реакции распада превалируют над остальными и когда ароматические углеводороды, повидимому, начинают заметно подвергаться реакциям конденсации, давая полициклические углеводороды. При этих температурах заметно образование нафталина.

Фракция пирогенизата, выкипающая до 200° С растёт в опытах до 700° С, затем уменьшается; эти изменения должны быть отнесены, главным образом, к фракции 150—200°, так как фр. до 150°, как было указано, остаётся по выходу постоянной. Данные приводятся в табл. № 40.

Таблица № 40.

Исходное сырьё	Температура в °С	Фракция до 200°			Фракция до 150°			Объём. % непред. в газе
		% на сырьё	% на пироген.	Уд. вес при 15° С	% на сырьё	% на пироген.	Уд. вес при 15° С	
Фр. 200—300° веймарн. см.	625	19,8	24,8	0,829	10,4	13,8	0,801	28
„ „ „ „	650	20,1	30,2	0,853	11,5	17,2	0,817	31
„ „ „ „	700	18,1	29,7	0,863	11,6	19,0	0,862	25
„ „ „ „	725	16,5	29,8	0,897	11,8	21,2	0,864	23
„ „ „ „	750	14,4	24,0	0,891	10,0	16,7	0,872	19
Фр. 200—300° гдов. см.	700	14,11	28,3	0,8781	7,92	16,1	0,8600	36,6
„ „ „ „	725	15,75	30,0	0,8892	10,01	18,8	0,8612	35,2
„ „ „ „	750	12,68	28,2	0,8974	8,32	18,6	0,8675	32,9
„ „ „ „	800	12,11	29,5	0,9102	8,02	20,0	0,8787	21,2
Фр. 200—300° кашпир. см.	600	18,3	21,3	0,870	9,5	—	—	—
„ „ „ „	625	19,1	23,1	0,883	—	—	0,810	—
„ „ „ „	650	20,5	25,8	0,894	10,9	—	—	—
„ „ „ „	675	22,7	29,5	0,949	11,4	13,8	0,868	—
„ „ „ „	700	18,2	29,5	0,930	10,2	15,2	0,890	—
„ „ „ „	725	16,2	28,0	0,928	—	18,03	0,906	—

Последняя графа „% непредельных“ показывает падение содержания непредельных углеводородов в газе в зависимости от повышения температуры процесса.

Как видно из таблицы, количественные показатели процесса для этих, совершенно различных смол примерно одинаковы, но это только

с внешней стороны. В действительности существует принципиальная разница. Если в лёгком масле гдовского и веймарнского сырья концентрируются ароматические углеводороды, то в лёгком масле кашпирской ароматизированной смолы концентрирование ароматических углеводородов сопровождается концентрацией неменьшего количества сернистых соединений, повидимому, тиофенового ряда. Однако, самого тиофена, несмотря на применение большинства известных методов анализа, в фр. 80—85°, где было 7% S, найти не удалось.

Далее, в таблице № 41, приводится материал, показывающий глубокую разницу между смолами ленинградских и волжских сланцев.

Таблица № 41.

Исходное сырьё	Температура опыта	Фракция бензола			Фракция толуола		
		% на сырьё	уд. вес при 15° С	% бензола в фр.	% на сырьё	уд. вес при 15° С	толуола в фр.
Фр. кашп. см. 200—300°	600	—	0,7 55	7,2	—	0,815	26,5
» » » »	650	0,6	0,779	34,9	1,55	0,831	20,9
» » » »	675	1,6	0,8163	34,3	2,88	0,877	9,9
» » » »	700	0,88	0,8476	49,0	3,43	0,871	13,1
» » » »	725	0,63	—	55,6	3,78	0,902	14,3
Фр. 200—300° вейм. см.	625	0,75	0,781	21,0	2,88	0,801	43,2
» » » »	650	0,69	0,782	54,0	3,40	0,817	61,0
» » » »	700	1,17	0,830	нет	3,70	0,850	75,9
» » » »	725	1,05	0,851	не опре-	4,36	0,865	88,5
» » » »	750	0,31	0,857	делено	2,45	0,871	—
Фр. 200—300° гдов. см.	700	1,7	0,8530	76,6	2,10	0,8589	89,4
» » » »	725	2,6	0,8691	88,0	2,2	0,8642	94,7
» » » »	750	2,8	0,8797	89,1	2,8	0,8718	97,5
» » » »	800	3,8	0,8816	88,4	1,8	0,8715	93,5
» » » »	725	3,0	0,8732	82,4	1,6	0,8687	96,1
» » » »	725	4,2	0,8796	85,1	2,7	0,8747	88,5
» » » »	725	2,8	0,8726	81,9	2,1	0,8687	94,5*)
» » » »	725	3,0	0,8762	85,8	2,5	0,8712	92,3

Процент толуола в соответствующей фракции кашпирской смолы не поднимается выше 30%, в то время как для веймарнской, и особенно для гдовской, постоянно растёт, доходя до 90—95% на фракцию. Это даёт возможность в заводских условиях получать очень чистую толуольную фракцию, пригодную для любых целей, тем более,

*) Опыты с разной степенью уменьшения скоростей.

что очистка почти индивидуального вещества позволит удалить сернистые соединения из фракции для тех случаев, когда необходимо будет иметь толуол, не содержащий серы.

Выход толуола на сырьё приведён в таблице № 42.

Таблица № 42.

Температура в °С	% толуола на исходное сырьё		
	Кашпирск.	Веймарнск.	Гдовск.
600	0,3	—	—
625	—	1,24	—
650	0,33	2,07	—
675	0,26	—	—
700	0,45	2,87	1,86
725	0,54	3,91	2,10
750	—	—	2,73

Кроме бензола, толуола и ксилолов, ароматизация даёт целый ряд продуктов, в частности нафталин и антрацен.

Газ. Процесс ароматизации не может оправдать себя, если будут использованы только жидкие продукты. Большую ценность составляет газ ароматизации. Газ ароматизации сланцевой смолы нисколько не хуже газов пиролиза нефти, от последних он отличается содержанием CO_2 и CO для прибалтийских сланцев и содержанием сероводорода — для волжских сланцев. Полное отсутствие H_2S в газе прибалтийских сланцев и содержание олефинов, доходящее до 42%, делает его готовым сырьём для любых синтезов, принятых в практике переработки подобных газов. Состав газов приводится в табл. № 43 и 44.

Таблица № 43.

Кашпирская фр.

Темп. в° С	H_2	C_nH_m	CO	H_2	CH_4	Уд. вес
600	5,6	22,9	0	—	—	1,039
625	7,7	27,3	0	—	—	—
650	6,0	28,4	0	—	—	0,966
675	6,2	27,4	0	9,2	52,2	0,907
700	7,0	24,6	0	16,4	44,1	1,000
725	10,8	22,6	0	20,7	42,0	0,923

Таблица № 44.

Исходный материал	CO_2	Выходы газа даны в объёмн. %					
		C_nH_m	CO	H_2	CH_4	Уд. вес	t° C
Веймарнск.	0,3	40,4	5,0	7,5	40,3	0,971	625
„	0,4	42,0	4,2	9,2	41,0	0,9911	650
„	0,0	36,2	6,1	12,1	43,0	0,8998	700
„	0,1	23,2	9,5	15,0	47,6	0,7806	750
Гдовск.	—	36,6	0,8	10,4	48,3	0,9505	700
„	0,4	35,2	4,3	19,2	42,9	0,8035	725
„	—	32,9	3,9	29,6	34,0	0,8059	750
„	—	21,2	4,9	23,3	50,6	0,6386	800

Интересно отметить, что в четырёх различных пробах газа, специально исследованных на содержание дивинила, путём поглощения последнего малеиновым аннедридом, было обнаружено от 1,1 до 4,04% дивинила.

Влияние скорости. Все опыты предыдущей серии проведены примерно при одинаковой скорости. Глубина ароматизации может быть увеличена и без увеличения температуры за счёт уменьшения скорости, так как, повидимому, в некоторых пределах почти безразлично, какая будет в процессе температура, важно только общее количество тепла, переданное веществу.

Само собою разумеется, что это верно только в пределах тех температур, когда возможна активация молекулы. Если не считать тепловых потерь, не идущих собственно на ароматизацию, а расходуемых на изменение агрегатного состояния, то можно уменьшить время пребывания веществ в нагреваемой зоне путём многократного пропускания продуктов через печь. Это тем удобнее, что даёт возможность следить за процессом постепенного изменения материала. Ввиду отсутствия других смол, такая работа была проделана с смолой кашпирского сланца. Одновременно было изучено влияние кислородных соединений на степень коксообразования.

Для опыта была взята фр. 200—300°. Одна порция фракции была обесфенолена, в другой оставлены фенолы. Всего поставлено 6 опытов. Первый опыт заключался в однократном пропускании смолы, второй опыт был проведён с двукратным пропусканием и третий опыт с — трёхкратным.

Температура опытов выдерживалась 600° С. Оказывается, что достаточно уменьшить скорость в три раза, чтобы получить резуль-

таты, соответствующие температуре в 700° С, но при скорости в 3 раза большей. Основные показатели даны в табл. № 45, составленной для кашпирской обесфеноленной фракции и в табл. № 46 для подобной же фракции, содержащей фенолы.

Таблица № 45.

№ №	Температура	Скорость г/мин.	Выход жидк. прод. в % на сыр.	Уд. вес. при 15° С	Выход газа в вес. %	Выход кокса в вес. %
1	600°	1,90	83,5	0,950	13,1	0,2
2	„	1,81	83,7	0,958	—	—
2а	„	1,60	70,5	0,980	24,7	2,3
3	„	2,2	88,7	0,950	—	—
3а	„	1,3	76,5	0,978	—	—
3б	„	1,8	65,2	0,985	26,1	4,3

Таблица № 46.

№ №	Температура	Скорость в г/мин.	Выход жид. прод. в %	Уд. вес. при 15° С	Выход газа в вес. % на сырьё	Выход кокса в % на сырьё
1	600°	2,12	86,2	0,976	—	0,56
2	„	2,02	84,5	0,980	—	—
2а	„	1,97	72,7	0,9949	21	3,55
3	„	2,1	82,2	0,486	—	—
3а	„	1,9	69,3	1,00	—	—
3б	„	2,3	60,11	1,012	—	6,57

Таблица № 47.

Характеристика лёгких дестиллатов.

Характеристика опыта	Фракция до 200°				Фракция до 150°				Непредельн. в газе в %%
	Обесфенолен.		Необесфенолен.		Обесфенолен.		Необесфенол.		
	Выход в %%	Уд. вес при 15° С	Выход в %%	Уд. вес. при 15° С	Выход в %%	Уд. вес. при 15° С	Выход в %%	Уд. вес при 15° С	
Обыкновенный	17,7	0,875	—	0,880	8,7	0,817	9,5	0,81	53
Двойной	20,3	0,894	18,5	0,884	9,1	0,875	10,7	0,845	24
Тройной	22,5	0,912	22,0	0,913	—	0,907	9,12	—	11,4

Первый пропуск надо рассматривать, как парофазный крекинг. Температура в 600° обеспечила основные реакции распада и полимеризации, но оказалась недостаточной для того, чтобы довести процесс до конца. В опыте однократного пропускания было получено 53% непредельных в газе, а в опыте с трёхкратным пропусканием только 11,4%. Такой, по сути дела, деликатный крекинг вызвал полимеризацию непредельных углеводородов в более значительной степени, нежели пиролиз при повышенной температуре. В то же время довольно постоянный выход лёгкого масла указывает на то, что одновременно идут реакции крекирования остальных веществ, способных распадаться в этих условиях. Это хорошо видно из состава газа, где резко сокращается количество олефинов и растёт количество водорода (см. табл. № 48).

Таблица № 48.

Характер определения	CO	$H_n C_m$	H_2	CH_4	Уд. вес
Первое пропускание	5,3	31,5	5,2	53,4	0,948
Второе „	4,6	21,7	11,9	46,0	0,955
Третье „	4,3	14,3	15,5	51,8	0,815

Состав газа, полученного при третьем пропускании также апалогичен газу, полученному при 700° С и однократном пропускании. Исследование на содержание ароматических углеводородов показало, что количество ароматических углеводородов растёт по мере увеличения числа рецикла в неменьшей мере, чем при увеличении температуры, но в общем их выход ничтожен, как вообще для кашпирской смолы.

В целом нужно сказать, что уменьшение скорости создает тот же эффект, что и увеличение температуры.

Чрезвычайно низкие выходы бензола и толуола из кашпирских сланцев, повидимому, объясняются тем, что при температурах ароматизации сера внедряется в цикл, может быть, с образованием фенилмеркаптанов которые, отщепляя затем сероводород, ведут к конденсациям ядер. Каково бы ни было объяснение исчезновения ароматических углеводородов, ясно, что кашпирская смола не может служить сырьём для ароматизации. Что касается веймарнской и гдовской смол, то здесь картина более благоприятна, ибо сумма бензола и толуола составляет от 6 до 7% на исходную фракцию. Полезно указать, что на некоторых толуоловых заводах в качестве сырья применяют

крекинговые отходы, также дающие суммарные выходы бензола и толуола от 6 до 7 %. Эти крекинговые отходы близко напоминают использованную нами фракцию сланцевой смолы.

Комплексное решение проблемы ароматизации в настоящее время в первую очередь предусматривает использование газов.

2. Применение продуктов ароматизации для лаковой промышленности.

Если отвлечься от непосредственной задачи — получения толуола и бензола, то все продукты, получаемые в процессе ароматизации, могут быть использованы, как сырьё в лаковой промышленности.

Особый интерес представляет газовая часть продуктов. Так, газа получается 40% от перерабатываемой фракции. Газ по своему составу не уступает, а даже лучше газа нефтяного пиролиза. Сероводород полностью отсутствует.

Этилена на газ содержится	от 20	до 22%	(объём)
Пропилена	„	„	„ 12,5	„ 13,5%	„
Бутиленов	„	„	„ 1,0	„ 2,0%	„

Такое высокое содержание непредельных в газе, доходящее до 56 весовых %% на газ (особенно этилена от 10 до 11% на сырьё) даёт возможность утверждать, что этот газ является ценнейшим сырьём для ряда тонких синтезов. В первую очередь можно сказать о необходимости получения таких растворителей, как: β- хлорэтилоуксусный эфир ($CH_3 — COO — C_2H_4Cl$), этиленхлоргидрин ($CH_2OH — CH_2Cl$), гликолевые эфиры, полигликолы и их эфиры и т. п. Производство этого типа растворителей налажено, и обычно промышленность интересует дешёвый этилен и хлор. В последнем недостатка, очевидно, не будет; этилен же в данном случае мы получаем, как побочный продукт при получении бензола и толуола.

Кроме того, после отделения низшей ароматики — лёгкого масла (бензол, толуол, ксилолы) мы имеем фракцию пирогенизита, выкипающую в пределах 150—200° С и составляющую около 6% на сырьё. Данная фракция имеет заведомо циклическое строение составляющих ее углеводородов и может быть использована, как растворитель для таких продуктов, которые требуют применения сольвентнафты, причём растворяющая способность этой фракции, по проведённым нами предварительным опытам, выше, чем у сольвентнафты и приближается к таковой же скипидара, по крайней мере, для продуктов типа асфальтовых лаков.

Если бы лакокрасочная промышленность сама осуществила процесс ароматизации сланцевой смолы, то получающийся основной продукт (бензол, толуол и ксилолы в количестве 6—7% на сырьё) мог также быть использованным, как растворитель и разбавитель, в лаковом производстве.

Наконец, на основании данных наших опытов, можно заключить, что получающаяся в процессе пиролиза высокомолекулярная смола может быть использована для изготовления чёрных масляных лаков, обладающих очень хорошей эластичностью (2—1 мм), неплохой твёрдостью (250 г по Клеману), глубоко-чёрным цветом и хорошим глянцем.

Ориентировочно можно наметить следующее распределение продуктов:

1.	Бензол и толуол	6%
2.	Непредельные газы, идущие на синтез растворителей	13—15%
3.	Остаточный газ Q низш. 6000 кал., как топливо под ретортами	25—28%
4.	Фракция 150—200° С, идущая как заменитель сольвантнафты	5—6%
5.	Смола пиролиза для приготовления чёрных лаков	25—30%
	Всего . . .	74—85%

Таким образом, полезный баланс = 74—85% перерабатываемого сырья.

V. Полимеризация на бензин непредельных газовых углеводородов.

Рассмотренные выше процессы крекинга, пиролиза и ароматизации, а также основной процесс швелевания горючих сланцев сопровождаются выделением значительных количеств газообразных продуктов, среди которых большое место занимают олефины.

Если для нефтяной промышленности использование олефинов является экономически целесообразным мероприятием (подобно улавливанию аммиака в коксовой промышленности), то для низкосортных топлив, например горючих сланцев, полимеризация газообразных олефинов может стать определяющим фактором (особенно для кашпирских и общесыртовских сланцев), так как, в этом случае, бензиновый потенциал горючих сланцев возрастает вдвое.

Целью специально поставленной работы являлось изучение условий полимеризации газообразных олефинов с тем, чтобы показать возможность увеличения выхода бензина из сланца, включив в существующую схему низкотемпературного варианта переработки сланцев (тоннельные печи) пиролиз средних фракций сланцевой смолы и полимеризацию непредельных газов пиролиза и швелевания.

Эти два дополнительные процесса, не являясь сложными по оформлению и дорогими в эксплоатации, позволят почти удвоить количество бензина, получаемого из сланца при одновременном улучшении его качества.

Выход газа при швелевании гдовских сланцев равен 60 м^3 на 1 тонну сланца, с содержанием в швельгазе 10,5 объёмных процентов (21% весовой) непредельных углеводородов, а выход газа при пиролизе средних фракций смолы, в пересчёте на 1 тн сланца, составляет 16,1 м^3 на тонну сланца, при содержании непредельных 39,9% объёмных или 57,1% весовых.

В приводимой ниже таблице № 49 показан состав швелевых газов и газов пиролиза.

Таблица № 49.

Наименование компонентов	Швельгаз из тоннельной печи в объёмн. %	Газ пиролиза в объёмных %
H_2S	3,4	—
CO_2	11,7	1,5
C_2H_4	10,5	24,0
C_3H_6		14,5
C_4H_8		1,9
C_2H_6	4,0	5,0
CH_4	28,7	35,0
CO	1,4	6,0
O_2	—	0,5
H_2	16,0	12,0
N_2	24,3	1,6

В настоящее время в литературе имеется значительное количество данных по разложению и полимеризации различных углеводородов.

Теории полимеризации газообразных олефинов посвящено много работ Ипатьевым, Эглоффом, Дунстаном и другими. Несмотря на многочисленные работы в области полимеризации, теоретические основы этой реакции ещё недостаточно разработаны. Перейдём к освещению некоторых практических данных, полученных С. С. Семеновым.

Работа по полимеризации олефинов была проведена с газом от пиролиза средней фракции сланцевой смолы при 650° С, так как эта температура является оптимальной с точки зрения выходов бензиновых фракций из пирогенизата. Содержание олефинов в газе, идущем на полимеризацию, было занижено в сравнении с истинным содержанием их в газе, выходящем из реторты. Это снижение получается за счёт избирательного поглощения бутиленов и пропилена в скруббере установки пиролиза, имеющем назначение улавливать газовый бензин соляровым маслом.

Опыты полимеризации газа без катализаторов при высокой температуре, от 700 до 800° С, не дали сколько-нибудь значительных выходов жидких продуктов, а полученные незначительные количества, судя по удельным весам и показателям преломления (1,5160—1,5430), были ароматического строения.

В опытах полимеризации газа над окисью хрома, осаждённой на пемзе, без давления и при температурах от 400 до 700° С, не замечено больших изменений состава газа.

Наиболее удачными оказались опыты полимеризации газа с фосфорно-никелевым катализатором на пемзе. Катализатор приготовлен осаждением азотно-кислого никеля едким натром, не содержащим углекислоты. После промывки гидрата окиси никеля, осадок растворялся в фосфорной кислоте и в раствор вносились кусочки пемзы. Далее производилось упаривание почти досуха.

Сопоставляя результаты этой группы опытов полимеризации при разных температурах, времени контакта и различных каталитических условиях, но без давления, — следует отметить (см. таб. № 50), что полимеризация олефинов под фосфорно-никелевым катализатором идёт наиболее успешно.

Таблица № 50.

Катализатор	Температура в ° С	Время контакта в сек.	Выход жидких продуктов в вес. % % на олефины
Без катализатора . . .	700	6,96	1,17
Окись хрома	700	5,23	2,26
Фосфорно-кислый никель	700	7,13	14,18

Результаты опыта полимеризации газа, под давлением 25 атм, над фосфорной кислотой, с добавкой небольшого количества фосфорного ангидрида, приведены в табл. № 51.

Таблица № 51.

Температура в ° С	Давление в атм избыт.	Время контакта в сек.	Вых. жидк. продукт. в вес. % % на C_3+C_4	Уд. вес. жидк. прод. 20/20	Показат. преломления	Бромное число	
						Общее	Присоедин.
300	25	115,2	65,8	0,7470	1,4296	205,4	126,0

Жидкие продукты многих опытов перегонялись с целью выяснения количества погонов, выкипающих до 200 ° С, и их свойств. Выход фракции до 200 ° С обычно находился в пределах 80—85 %. Свойства суммарных полимеров были почти идентичны таковым для отогнанной бензиновой фракции. Отгон до 200 ° С одного из опытов был подвергнут более полному анализу, причём полученные данные хорошо отражают свойства жидких продуктов остальных опытов.

В опытах С. С. Семенова замечено, что при полимеризации газообразных олефинов в бензины частично образуются спирты изопропиловый и этиловый. Так, при температуре в 300 ° С, катализаторе —

фосфорной кислоте и давлении 25 атм было получено из водной вытяжки около 1% изопропилового спирта на исходный газ, что составляет 5—6% на содержащийся в газе пропилен. Этилового спирта в чистом виде выделить не удалось, но присутствие его возможно. Так например, иодоформная реакция была положительной. Так как при температурах выше 250° С фосфорная кислота способна дегидратировать спирты на олефины и воду, а опыты велись при температуре в 300° С, то можно предположить, что если бы процесс проходил при температурах $< 250°$ С, то и выходы спиртов были бы значительнее. Следует иметь в виду, что изопропиловый спирт и его простой эфир являются хорошей антидетонационной добавкой к бензинам.

Правда, присутствие спиртов параллельно с углеводородными полимерами является большим затруднением для последующей очистки бензинов, т. к. спирты могут быть потеряны в результате операций очистки.

В заключение раздела о полимеризации непредельных газов хочется привести примерный баланс сопряжённого процесса, когда получение бензина из смолы швелевания сланца будет дополнено бензинами от пиролиза средних фракций сланцевой смолы и бензинами от полимеризации газообразных олефинов (с учётом и этилена) как из газа пиролиза, так и из швельгаза.

Так при расчете на 1000 кг прибалтийских сланцев принимаем следующие приближённые данные:

Таблица № 52.

	кг	% на смолу	% на сланец
I. Выход смолы и газового бензина: . . .	150,0	100,0	15,0
а) из 150 кг смолы бензиновой фр. до 200° С	30,0	20,0	3,0
б) из 150 кг смолы фр. 200—300° С . . .	45,0	30,0	4,5
в) из 150 кг смолы фр. 300° С	75,0	50,0	7,5
г) газа на 1 тн. сланца 60 м³ х 0,92 . . .	55,2	—	5,52
д) непредельных в газе 21,9% вес на газ	11,9	—	1,2
II. Пиролиз 45 кг фр. 200—300° С даёт:			
а) пробензина до 200° С = 21%	9,45	6,3	0,95
б) полимербензина из газов пиролиза 39,9% х 57% вес = 22,7%	10,21	6,8	1,02
в) тяж. пиросмолы для 200° С = 42,7%	19,2	12,8	1,92

Кроме того, останется тощего газа от швелевания

$$Q \simeq 6000 \text{ кал/м}^3 \quad 40 — 45 \text{ м}^3.$$

и тощего газа от процесса пиролиза $Q \simeq 7000$ кал/м³ $\simeq 10 — 13$ м.

Итого получается сырого бензина:

1.	Бензина прямой гонки	3,0 %
2.	„ полимеризации швельгаза	1,2 %
3.	„ пиролиза средних фракций . . .	0,95 %
4.	„ полимеризации газов пиролиза . .	1,02 %
	Итого на сланец	5,57 %

или в пересчёте на швелевую смолу $\simeq 28\%$.

Таким образом, увеличение выхода бензиновых фракций достигается до 86% к бензину прямой гонки.

Литература:

К работе „Горючие сланцы“ (Крекинг, пиролиз и ароматизация средних фракций сланцевой смолы). Выпуск 3-й.

1. Тиличеев и Саледжиев. „Химия твёрдого топлива“, № 1, 1931 г.
2. И. П. Нихамов. Отчёт ЛНИСИ за 1931—32 годы.
3. N. Weiderpass. Sitzungsberichte d. Naturforscher-Gesell. zu Tartu, Bd. XXXIV (2), 1927 г.
4. П. К. Когерман и др. „Химия эстонских сланцев“, ОНТИ. 1934 г., стр. 46—58.
5. А. С. Броун. „Химия твёрдого топлива“, № 9—10, 1934 г., стр. 771.
6. Bone Wheeler. „Journ. Chem. Soc.“ 81, 542 (1902).
7. Marek, Neuhaus. „Ind. Eng. Chem.“ 24, № 4, 400, 1932 г.
8. А. Ф. Добрянский. „Научные основы крекинга нефти“, 1935 г., стр. 205.
9. С. Вишняков. „Теория карбюрации“, 1927 г., стр. 24.
10. Н. В. Ершов. Отчёт по теме „Синтез аминопарацимола и его применение в качестве антидетонатора“, 1936 г.
11. Е. И. Забрянский и З. В. Векслер. „Нефтяное хозяйство“, № 8, 1936 г., стр. 43.
12. П. С. Панютин и А. С. Ирисов. „Физико-химические свойства бензольных топлив“, ГТИ. 1930 г., стр. 25.
13. Черножуков. „Теория очистки нефтепродуктов“, Нефтеиздат. 1932 г.
14. М. Кремер. „Petroleum“, № 25, 1931 г.
15. Я И. Хисин. „Горючие сланцы“, № 4, 1934 г., стр. 51—56.
16. А. С. Броун. Отчёт „Очистка и стабилизация сланцевого бензина“, 1935 г.
17. Черножуков. „Теория очистки нефтепродуктов“, Нефтеиздат. 1932., г стр. 3.
18. А. Ф. Добрянский. „Научные основы крекинга нефти“, 1935 г., стр. 249.
19. Ф. Фишер. „Превращение углей в жидкое топливо“.
20. В. И. Елонский. „Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов“, вып. I. Гостоптехиздат. 1945 г., стр. 227.

Оглавление.

Стр.

Предисловие 3
I. Опыты крекинга сланцевых масел 5
II. Пиролиз средних фракций сланцевой смолы 9
1. Введение 9
2. Теоретические предпосылки 10
3. Общие данные пиролиза 15
4. Жидкие продукты пиролиза 29
А. Лёгкие фракции 30
Б. Средние и тяжёлые фракции пирогенизата 62
5. Кокс 63
6. Газ 65
III. Ароматизация средних фракций сланцевой смолы 67
1. Общие данные процесса 67
2. Применение продуктов ароматизации для лаковой промышленности 81
IV. Полимеризация на бензин непредельных газовых углеводородов 83
Литература 88

1. trükk.

Vastutav toimetaja
P. Kogerman.
Tehniline toimetaja
A. Pill.

Ladumisele antud 25. III 47.
Trükkimisele antud 25. VI 47.
Paberi kaust 67×95. 1/16. Trükipoognaid 5 5/8. Autoripoogn. 3,98.
Arvestuspoogn. 4,57. MB 03691.
Laotihedus trpg. 41 3C0. Tiraaž 3200. Trükikoja tellimus nr. 517.
Trükikoda „Hans Heidemann“
Tartu, Vallikraavi 4.

Hind rbl. 10.—

А. В. Кожевников.
Горючие сланцы III.

На русском языке.
Эгосиздат „Научная Литература“, Тарту.

Цена 10 руб.

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 01152974 2