

Я. Б. Чертков

**СОВРЕМЕННЫЕ
И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
УГЛЕВОДОРОДНЫЕ
РЕАКТИВНЫЕ
И ДИЗЕЛЬНЫЕ
ТОПЛИВА**

Я. Б. Чертков

**Современные
и перспективные
углеводородные
реактивные
и дизельные
топлива**



Издательство «Химия»

Москва 1968

В книге описаны теплофизические, химические и эксплуатационные свойства современных дизельных и реактивных нефтяных топлив, а также углеводородов, на основе которых могут быть получены такие топлива.

Изложены наиболее зарекомендовавшие себя расчетные методы и номограммы для получения требуемых физико-химических и теплофизических характеристик дизельных и реактивных топлив, а также углеводородов, выкипающих в тех же температурных пределах, что и эти топлива.

Большое внимание уделяется вопросу термохимической стабильности углеводородов и топлив, современной классификации присадок к ним и взглядам на механизм их действия.

Рассматривается ассортимент и качество дизельных и реактивных топлив, производство которых относится к послевоенному периоду.

Излагаются физико-химические свойства, которыми должны обладать топлива для перспективных дизельных двигателей высокой мощности и для сверхзвуковой авиации.

Книга может служить справочным пособием при проведении теплофизических и других расчетов, необходимых для конструирования топливной аппаратуры.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников, связанных с получением топлив и их применением, конструкторов, проектирующих топливные системы двигателей, а также на работников научно-исследовательских институтов, занимавшихся указанными вопросами, и студентов соответствующих специальностей высших учебных заведений.

В книге имеется 103 таблицы, 69 иллюстраций, 561 библиография.

З-14-7
125 67

Яков Борисович Чертков
**СОВРЕМЕННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РЕАКТИВНЫЕ
И ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА**

Издательство «Химия», М. 1968 г.

356 с.

Редактор *Бабушкина С. И.*

Техн. редактор *Басина М. З.*

Художник *Егоров К. М.*

Корректоры *Малкина А. А., Хохлова Л. Е.*

Т 17625. Подписано к печати 29/XII 1967 г.

Формат бумаги 63×90¹/₁₆ Бум. л. 11.125. Печ. л. 22,25+3 вклейки (0,75 печ. л.) Уч.-изд. л. 23,23. Тираж 3300 экз. Зак. 660. Цена 1 р. 34 к.

Типогр. бум. № 2. Тем. план 1967 г., № 125.

Типография № 21 Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР.

Москва, 88. Угрешская, 12.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 4 |
| Глава I. Погребление, производство и применение среднестиллятных топлив | 7 |
| Глава II. Состав реактивных и дизельных топлив | 26 |
| Глава III. Плотность и молекулярный вес | 53 |
| Глава IV. Энергоемкость и охлаждающая способность | 68 |
| Глава V. Теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение, теплота парообразования | 90 |
| Глава VI. Температура кипения и давление паров, критические давление, температура и объем | 109 |
| Глава VII. Низкотемпературные свойства | 123 |
| Глава VIII. Электрические свойства | 149 |
| Глава IX. Радиационная стойкость | 165 |
| Глава X. Оптическая характеристика | 177 |
| Глава XI. Поверхностное натяжение, диффузия и растворимость газов в топливах | 197 |
| Глава XII. Микробиологические процессы в топливах | 215 |
| Глава XIII. Стабильность углеводородов и топлив | 225 |
| Глава XIV. Присадки к топливам | 273 |
| Глава XV. Сгорание топлив | 299 |
| Глава XVI. Ассортимент и качество дизельных и реактивных топлив | 313 |
| Приложение 1. Коэффициенты для перевода единиц различных систем измерения в единицы международной системы—СИ | 326 |
| Приложение 2. Плотность индивидуальных углеводородов | 328 |
| Приложение 3. Плотность диарилатканов | 336 |
| Приложение 4. Удельная теплоемкость, кинематическая вязкость и плотность цикланов | 338 |
| Приложение 5. Зависимость давления насыщенных паров от температуры для углеводородов различного строения | 340 |
| Приложение 6. Зависимость давления насыщенных паров алкенов от температуры | 346 |
| Приложение 7. Константы уравнения Антуана для индивидуальных углеводородов | 347 |
| Приложение 8. Константы уравнения Антуана и температура кипения для диарилалканов | 349 |
| Приложение 9. Константы уравнения Антуана и температура кипения нормальных алканов при различных давлениях | 350 |
| Предметный указатель | 352 |

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные транспортные средства непрерывно совершенствуются. Как ближайшую перспективу рассматривают введение в эксплуатацию сверхзвуковой транспортной авиации. Железнодорожный транспорт перешел на тепловозную тягу. Широкие масштабы приобретает строительство морских и речных быстроходных крупнотоннажных судов. Все это привело к созданию мощных, теплонапряженных авиационных, газотурбинных и дизельных двигателей. С развитием транспортных средств, работающих на дизельных и авиационных газотурбинных двигателях изменяется структура потребления нефтяных топлив. Одно из основных мест среди продуктов переработки нефти заняли среднестиллятные топлива (лигроино-керосино-соляровые дистилляты).

Неуклонное увеличение мощности дизельных и авиационных двигателей, их теплонапряженности, стремление максимально удлинить срок их службы обусловили появление новых требований к качеству топлив; для удовлетворения этих требований возникла необходимость в освоении новых технологических процессов переработки сырья и подборе благоприятного компонентного состава топлива. Огромный объем потребления топлив вынуждает особенно тщательно относиться к их ресурсам и стоимости. Качество современных дизельных и реактивных топлив регламентируется сложным комплексом параметров, для определения которых разработано много новых методов.

Большое внимание уделяется химическому составу, теплофизическим свойствам, термической и химической стабильности топлив и углеводородов, допустимому пределу неуглеводородных примесей. Возникла необходимость разработки и привлечения многочисленных расчетных, иногда эмпирических методов, при по-

мощи которых можно получать характеристики топлив, необходимые для конструирования двигателей и топливной аппаратуры. Эти характеристики ненамного отличаются от экспериментальных данных, определение которых часто затруднено.

Необходимость в более качественных топливах вызвала глубокий интерес к механизму действия присадок; число этих присадок непрерывно возрастает и они приобретают все более полифункциональный характер. Уделяется большое внимание выяснению роли содержащихся в топливах сернистых, азотистых и кислородных соединений в зависимости от их химического состава. Разрабатываются рациональные методы выделения неуглеводородных примесей; внедрение этих методов позволит улучшить качество топлив и получить новое сырье нефтяного происхождения. В связи с этим появилась необходимость изыскать пути использования сернистых и кислородных соединений нефтепродуктов.

Накоплен огромный материал, характеризующий индивидуальные углеводороды, который позволяет судить о том, какие из них пригодны для использования в качестве перспективных топлив. Разрабатывается и осуществляется синтез углеводородов, обладающих по сравнению с уже известными углеводородами более высокой плотностью, теплотой сгорания, теплоемкостью, лучшими температурными характеристиками, в частности стабильностью. Многие такие углеводороды, полученные в настоящее время синтезом, в нефтепродуктах не встречаются.

Интересные сведения о современных и перспективных углеводородных топливах можно найти в советских, а также зарубежных технических периодических изданиях. Использование этих данных без предварительной систематизации и выделения наиболее ценного материала крайне затруднено. В настоящей работе сделана попытка систематизировать и в сжатой форме осветить новые материалы о среднедистиллятных топливах, опубликованные за последние 10—15 лет, а также данные, полученные автором.

Насколько это было возможно, автор избегал приводить данные, широко известные из опубликованных работ.

В книге излагаются физические, энергетические и химические характеристики топлив, а также углеводородов, которые могут составить основу перспективных топлив. Описаны электрические свойства топлив; методы улучшения их качеств путем введения активных присадок. Рассматриваются биологические процессы,

протекающие в топливах, их отрицательное влияние и возможность эффективного использования этих процессов.

Приведены наиболее зарекомендовавшие себя формулы и номограммы, предназначенные для определения расчетным путем многих важных современных характеристик топлив, что облегчит работу по проектированию технических средств, топливной аппаратуры и двигателей.

Наконец, высказаны некоторые соображения о дальнейшем пути совершенствования топлив, получаемых на основе нефтяных фракций и индивидуальных углеводородов. Представлена достаточно полная характеристика индивидуальных углеводородов, на основе которых могут быть созданы высококачественные топлива. В специальной таблице (Приложение 1) приведены коэффициенты для пересчета различных единиц измерения в единицы международной системы (СИ).

Автор заранее приносит свою благодарность читателям за их замечания и советы.

ПОТРЕБЛЕНИЕ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ТОПЛИВ

Современная структура потребления нефтяных топлив такова, что наиболее широко, кроме топочных мазутов, используются среднедистиллятные фракции. На их основе готовят такие массовые топлива, как автомобильные, дизельные и реактивные. С ростом потребления среднедистиллятных углеводородных фракции становятся все более дефицитными. Поэтому изучение характеристик таких топлив и составляющих их компонентов привлекает особое внимание исследователей.

Среднедистиллятные фракции нефтей рассматриваются не только как сырье для получения современных топлив, но и как источник получения соединений, предназначенных для нефтехимического синтеза или служащих в качестве компонентов топлив с высокими энергетическими и другими важными эксплуатационными свойствами. Некоторые данные об изменении структуры потребления среднедистиллятных топлив в капиталистических странах приведены в табл. 1 [1—3].

ТАБЛИЦА 1

**Потребление среднедистиллятных нефтяных топлив
в капиталистических странах, млн. т**

| Топливо | Год | | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| | 1958 | 1959 | 1960 | 1961 | 1962 | 1963 | 1965 | 1975 (прогноз) |
| Для реактивных двигателей | 17 | 19 | 19 | 21 | — | — | 70 | 134 |
| Керосин | 35 | 37 | 42 | 45 | 53 | 55 | — | — |
| Дизельное | 165 | 177 | 181 | 191 | 202 | 220 | 274 | 463 |

В Советском Союзе фактическая добыча нефти в 1966 г. составила 265 млн. т. В дальнейшем намечается резкое увеличение добычи нефти. По решению XXIII съезда КПСС к 1970 г. ежегодная добыча нефти в Советском Союзе достигнет 345—355 млн. т.

Советский Союз прочно удерживает второе место в мировом первенстве по добыче и переработке нефти. Структура нефтепе-

переработки изменяется с учетом развития современных видов транспорта: авиации, железнодорожных тепловозов, крупнотоннажных морских и речных судов, а также тракторного парка страны, снабженного дизельными двигателями. Увеличивается мощность установок по гидроочистке, что связано с огромным эффектом, получаемым при использовании топлив улучшенного качества. Так, если на дизельном топливе, содержащем 1% серы, межремонтный пробег двигателя ЯЗ-204 составляет 57,4 тыс. км, то на топливе с содержанием 0,2% серы он возрастает до 88,7 тыс. км. К концу пятилетия 1966—1970 гг. выработка дизельного топлива увеличится по сравнению с выработкой за 1965 г. в 1,5 раза, керосина — в 1,4 раза; при этом качество их значительно улучшится. Предполагают, что к 1970 г. 90% вырабатываемого дизельного топлива будет содержать не более 0,2% серы. Основной путь для достижения этой цели — увеличение производственной мощности установок по гидроочистке [4].

Увеличенный расход среднестиллятных фракций привел к росту производственных мощностей процессов облагораживания топлив. Так, в США в 1965 г. мощность установок по гидрогенизации, главным образом гидроочистки, увеличилась по сравнению с 1960 г. на 44,8% [5].

В переработку вовлекалось все больше сернистых и высокосернистых нефтей.

О масштабах производства среднестиллятного топлива можно судить по следующему данным.

В 1964 г. выработка в США среднестиллятных фракций (керосинов, дизельных и реактивных топлив) составила 34% от выработки всех товарных нефтяных продуктов [6].

Керосина и реактивного топлива выработано 34,6 млн. т, дизельных дистиллятов 99,5 млн. т.

Расход керосина и дизельного топлива в капиталистических странах от всего количества потребляемых основных нефтепродуктов составил 24%. В 1964 г. выход реактивных топлив составлял от 1,2% на переработанную нефть (ФРГ) до 8% (США), при отборе дизельного топлива — от 10,7% (Япония) до 23% (США). Таким образом, ресурсы реактивного топлива в нефтях невелики, поэтому возникает проблема их увеличения. В капиталистических странах в ближайшее время предстоит расширить также производство дизельного топлива, поскольку в автомобильном и тракторном парке более экономичные по расходу топлива дизельные двигатели занимают все большее место [7].

В настоящее время в мировой практике наблюдается увеличение доли перерабатываемых сернистых и высокосернистых нефтей. Об интенсивном вовлечении в производство высокосернистых нефтей свидетельствуют данные [8] по Башкирской АССР (табл. 2).

За семь (1958—1965 гг.) лет доля перерабатываемых башкирских нефтей, содержащих серы более 2,5%; увеличилась почти

**Данные о фактической переработке
высокосернистых нефтей Башкирской АССР (в %)**

| Содержание серы % | Год | | |
|----------------------|------|------|------|
| | 1958 | 1959 | 1965 |
| 0,5—1,0 | 16,5 | 14,3 | 7,6 |
| 1,0—1,5 | 69,3 | 57,7 | 25,6 |
| 1,5—2,0 | 0,6 | 7,7 | 14,9 |
| 2,0—2,5 | 10,3 | 11,0 | 9,5 |
| Более 2,5 | 3,3 | 9,3 | 42,4 |

в 13 раз. Это вполне закономерно, поскольку подавляющее большинство нефтей Урало-Волжского бассейна — сернистые и высокосернистые [9].

Современные процессы переработки нефти характеризуются большим разнообразием и мобильностью. При помощи этих процессов можно производить высококачественные топлива и масла, эффективно перерабатывать сернистые и высокосернистые нефти; получать однотипные по химическому строению углеводороды или их смеси, используемые для нефтехимического синтеза, а также в качестве топлив для новых видов транспорта. К основным современным процессам переработки нефти и нефтяных фракций, кроме прямой перегонки, относится гидроочистка, осуществляемая с целью удаления нежелательных примесей; каталитический риформинг бензино-лигроиновой фракции, предназначенный для получения компонента товарного бензина и низкомолекулярных ароматических углеводородов, и каталитический крекинг, в результате которого получают бензин и более высококипящие фракции, используемые после глубокого гидрирования в качестве компонентов для получения высокостабильных топлив типа керосина.

Классический процесс прямой перегонки нефти из основного превратился во вспомогательный, предшествующий каталитической переработке тяжелых дистиллятов и остаточных нефтепродуктов. Это перемещение обусловлено низкими выходами товарных продуктов, получаемых прямой перегонкой, целиком зависящими от природы нефти, и трудностями обеспечения требуемого качества товарных нефтепродуктов. Так, понижение температуры кристаллизации с -40 до -60 °С приводит к уменьшению выхода реактивного топлива типа JP-4 с 50 до 35%, а типа JP-1 и JP-5 с 25 до 10% на нефть [10]. Каталитические процессы используются для более глубокого отбора от нефти ценных товарных продуктов и получения их с заданными химическим составом и качествами.

В 1957 г. в США при помощи каталитического крекинга было переработано 46%, а каталитического риформинга — 20% сырья

[11]. В дальнейшем производственные мощности, особенно используемые для второго процесса, начинают быстро возрастать.

Итак, современные процессы переработки нефти можно разделить на две группы: к первой относится прямая перегонка, при которой извлекаются товарные продукты в том виде, в каком они присутствуют в нефти, ко второй — каталитические процессы, при проведении которых химический состав сырья изменяется в желаемом направлении. На современных нефтеперерабатывающих заводах обе группы процессов включены в общую схему, дополняя друг друга. Принятые масштабы увеличения добычи нефти и определяют развитие промышленности ее переработки.

Вначале нефть подвергается прямой перегонке. Бензин, лигрои́н, керосин, дизельный дистиллят и остаточный мазут получают на атмосферной установке (рис. 1).

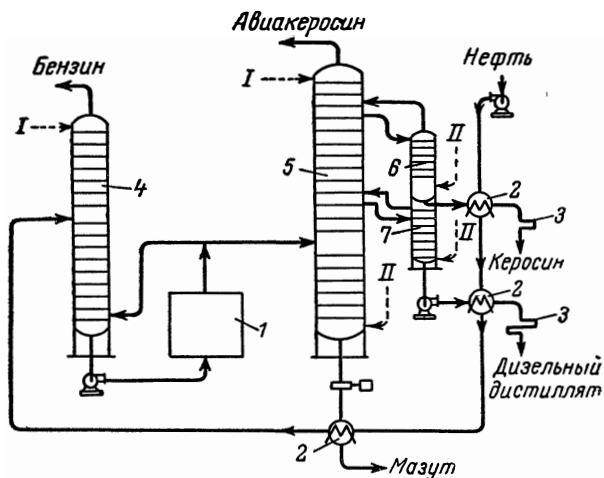


Рис. 1. Схема атмосферной установки двукратного испарения [12]:

1 — трубчатая печь; 2 — трубчатые теплообменники; 3 — холодильники; 4 — первая ректификационная колонна; 5 — вторая ректификационная колонна; 6, 7 — отпарные колонны. I — орошение; II — водяной пар.

Часто дистиллятные продукты составляют около 50% от нефти, в том числе 15—20% приходится на керосин и 5—7% на дизельный дистиллят.

Для отбора масляных дистиллятов мазут подвергается вакуумной перегонке до гудрона (остаточное давление в верхней части колонны 20—60 мм рт. ст.). В этом случае осуществляется прямая перегонка нефти на атмосферно-вакуумной установке (рис. 2). Глубина отбора вакуумных дистиллятов составляет 40—60% от мазута (20—30% на нефть).

Из каталитических процессов наибольшее развитие получает каталитический крекинг [12]. В зависимости от режима и катализатора процесса может осуществляться расщепление углеводородов, их дегидрогенизация, изомеризация, гидрогенизация, полимеризация. Сырьем для каталитического крекинга обычно служат керосино-соляровые фракции или вакуумные дистилляты. Получаются изобутан, низкомолекулярные олефины, используемые для алкилирования, полимеризации, производства синтетических каучуков и для других целей [13].

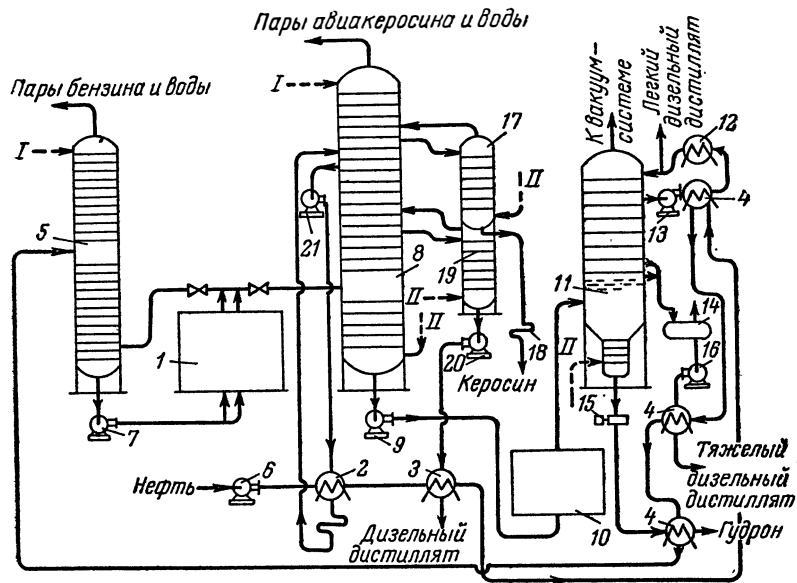


Рис. 2. Схема атмосферно-вакуумной установки [12]:

1 — трубчатая печь атмосферной ступени; 2 — теплообменник циркуляционного орошения; 3 — теплообменник дизельного дистиллята атмосферной ступени установки; 4 — теплообменник вакуумной ступени установки; 5 — предварительная колонна для отбора бензина; 6 — насос для подачи холодной нефти; 7 — горячий насос для подачи отбензиненной нефти в печь атмосферной ступени; 8 — главная ректификационная колонна атмосферной ступени; 9 — горячий мазутный насос; 10 — трубчатая печь вакуумной ступени; 11 — вакуумная колонна; 12 — холодильник; 13 — насос циркуляционного орошения вакуум-колонны; 14 — вакуум-приемник для тяжелого дизельного дистиллята; 15 — насос для откачки сурдона; 16 — насос для откачки тяжелого дизельного дистиллята; 17 — отпарная колонна дизельного дистиллята атмосферной установки; 18 — холодильник для керосина; 19 — отпарная колонна керосинового дистиллята; 20 — насос для откачки дизельного дистиллята; 21 — насос циркуляционного орошения главной колонны атмосферной ступени. I — орошение; II — водяной пар.

При каталитическом крекинге протекают эндотермические реакции, сопровождающиеся поглощением около 50 ккал тепла на 1 кг сырья. Катализатор может быть стационарный или подвижный; аппаратура — непрерывного действия.

В отличие от термического крекинга при каталитическом крекинге образуется меньше метана, этана, диенов и больше газов

C_3 — C_4 , ароматических углеводородов, алкенов и алканов изомерного строения.

Каталитический крекинг протекает при 450—550 °С и повышенном давлении. На одну весовую часть катализатора подают 0,6—2,5 весовых частей сырья в 1 ч.

При однократном крекинге глубина превращения составляет 55%, а иногда 80%. Катализатор регенерируют в атмосфере воздуха при 540—680 °С.

Ниже весьма кратко рассмотрены некоторые селективные процессы (например, каталитический риформинг, полимеризация, гидрирование, алкилирование и др.); в настоящее время они не используются для получения реактивных и дизельных топлив, но служат для получения однотипных по химическому строению углеводородов — изоалканов и ароматических углеводородов, которые гидрированием могут быть превращены в соответствующие циклановые углеводороды. Имеются основания считать, что перспективные реактивные и дизельные топлива улучшенного качества будут в значительной степени состоять из углеводородов определенного строения. Описываемые же процессы могут оказаться более или менее удовлетворительными источниками их получения. По мере увеличения потребления фракций с углеводородами заданного строения процессы получения таких фракций будут совершенствоваться и заменяться новыми, более эффективными.

Каталитический риформинг. Этот процесс, представляющий разновидность каталитического крекинга, предназначен главным образом для ароматизации сырья. Лучшим сырьем является смесь цикланов. При переработке узких фракций цикланов получают наиболее ценные продукты: бензол, толуол, ксилолы. Каталитический риформинг осуществляется на алюмоплатиновых катализаторах, в которых содержание платины составляет 0,5—0,6 вес.%. Процесс протекает при 450—500 °С под давлением 15—50 ат и циркуляции газа, который содержит преимущественно водород (75—90%), получающийся за счет дегидрирования. Каталитический риформинг является источником получения дешевого водорода, что сообщает этому процессу дополнительную ценность.

При переработке бензинов алканового основания с 25 вес.% цикланов водорода образуется (в вес. % на сырье) 0,8—1,0; при содержании цикланов 50 вес. % — до 1,5—2.

В присутствии сернистых соединений ухудшаются показатели процесса.

Поэтому сырье для каталитического риформинга предварительно обессеривают.

В процессе каталитического риформинга получают фракции, улучшающие антидетонационную характеристику автомобильного бензина, легкие ароматические углеводороды, водород и углеводородные газы C_3 — C_4 .

Избыток водорода, получаемого при каталитическом риформинге, используется для осуществления весьма важного процесса очистки и облагораживания углеводородной смеси — гидрогенизации.

Гидрогенизация применяется для превращения непредельных или ароматических углеводородов в полностью насыщенные соединения. Широко распространено менее глубокое гидрирование, чем в процессе гидрогенизации, — гидроочистка, осуществляемая с целью удаления из топлив сернистых, кислородных и азотистых органических соединений. Глубина процесса определяется давлением, температурой и количеством расходуемого водорода. Гидроочистку проводят в пределах 260—430 °С, при давлении от 10 до 100 ат и выше, объемной скорости 0,5—10 ч⁻¹ и подаче водорода 300—600 м³/м³* сырья. В СССР для этого процесса применяют алюмокобальтмолибденовый катализатор. Не менее эффективны молибдаты кобальта на окиси алюминия и сульфидные никельвольфрамовые катализаторы также на окиси алюминия или без носителя.

Расход водорода может достигать 1% от сырья, содержащего значительные количества сернистых и ненасыщенных соединений.

Обычно гидроочистку углеводородного сырья (тяжелых дистиллятов, керосинов, дизельных топлив, иногда вакуумных дистиллятов) проводят при 340—435 °С и 50—70 ат. Тепловой эффект реакции 35—85 ккал/кг. Срок службы катализатора до 24 месяцев [14].

В настоящее время предусматривают сооружение установок каталитического риформинга и гидроочистки в схеме одного завода. При риформинге 1 м³ сырья получают около 90 м³ водорода, а на гидроочистку этого же сырья затрачивается лишь 36 м³ водорода. Поэтому создается большой избыток водорода, который можно направить на гидроочистку дополнительного количества сырья.

Гидроочистка — это наиболее радикальный процесс, позволяющий перерабатывать сернистые и высокосернистые нефти на товарные продукты высокого качества.

В северо-западной части Башкирской АССР основные нефти (Арланского, Чекмагушского и других месторождений) содержат 2,5—3,2% серы и 52—80% серноокислотных смол. Прямогонные керосины и дизельные топлива, вырабатываемые из этих нефтей, не соответствуют стандартам по содержанию серы. Например, в вакуумном газойле серы содержится 3—3,5%. Для переработки таких нефтей, добыча которых непрерывно возрастает, предлагаются комбинированные схемы переработки. Примером может служить схема неглубокой переработки высокосернистых нефтей [15], включающая установки каталитического риформинга и гидроочистки, по которой получают керосин, дизельное и котельное топли-

* Здесь и далее объем газов указывается при нормальных условиях.

ва высокого качества (рис. 3). По схеме более глубокой переработки (рис. 4) получают очищенные от серы бензин, керосин, дизельное топливо, сжиженные газы, предназначенные для нефтехимического синтеза, и другие ценные продукты.

Кроме распространенных процессов каталитического риформинга и гидроочистки известны хорошо себя оправдавшие разновидности каталитического крекинга — процессы изомеризации, полимеризации и алкилирования, отличающиеся высокой селективностью действия.

В процессе изомеризации получают алканы изомерного строения высокой антидетонационной стойкости из газообразных алкановых углеводородов. Избирательность действия по отношению

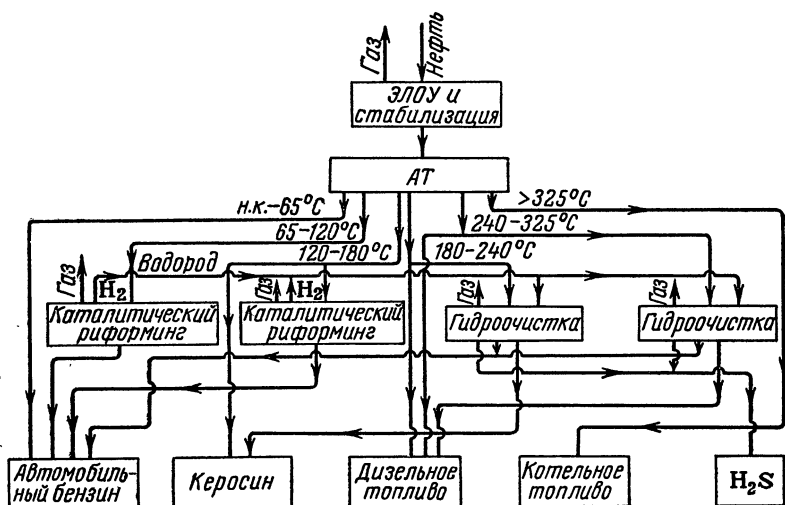


Рис. 3. Схема неглубокой переработки высокосернистых нефтей типа арланской [15].

к такому сырью 94,5%. Катализатором служит глиозем с 0,5 вес. % нанесенной платины. Процесс протекает в среде водорода при 360—420°C и 30—35 ат. Менее активным катализатором является сульфид вольфрама.

Каталитическая полимеризация алкенов протекает при 160—250°C и 25—80 ат. Катализатором служит серная или фосфорная кислота, нанесенная на кизельгур или какой-либо другой адсорбент. Реакция полимеризации экзотермична. При ступенчатой полимеризации получают полимеры, которые после гидрирования используют в качестве высокооктанового компонента бензина. Алкилированием бензола тетрамером пропилена получают додецилбензол—сырье для производства моющего средства—сульфонола (натровая соль сульфододецилбензола). Полимеризацией изобутилена получают полиизобутилен, применяемый в качестве вяз-

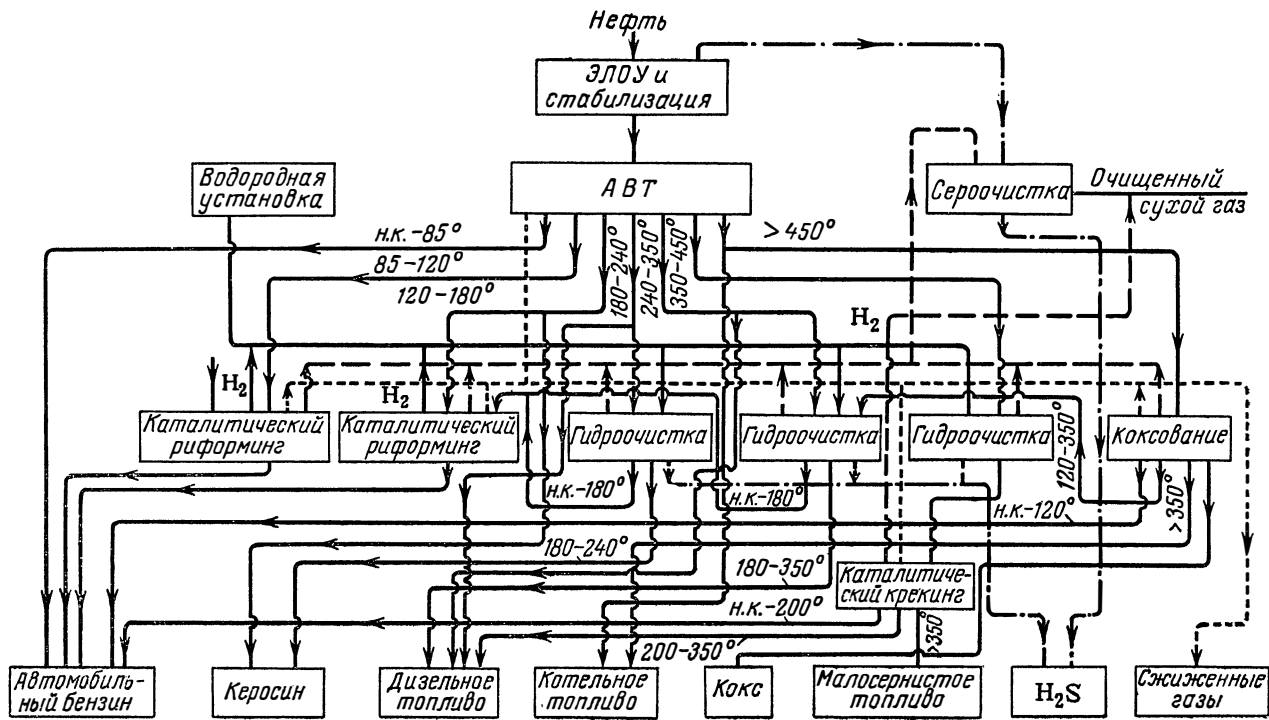


Рис. 4. Схема глубокой переработки высокосернистых нефтей типа арланской [15].

костной присадки к смазочным маслам. При большом давлении (250 ат и выше) цепной полимеризацией этилена получают полиэтилен—пластикат, находящий все большее распространение.

Таким образом, процесс каталитической полимеризации используется для переработки в ценные продукты непредельных низкомолекулярных углеводородов, образующихся при различных термических и каталитических процессах переработки горючих ископаемых.

Большое значение имеет процесс алкилирования углеводородов. При помощи алкилирования изобутана бутиленом получают высокооктановый компонент бензинов—изооктан. Процесс протекает при 0—10°C в присутствии крепкой серной кислоты в качестве катализатора. Над плавиковой кислотой изоалканы алкилируются пропиленом, бутиленами, амиленами. Реакция алкилирования экзотермична. На 1 кг бутиленом выделяется 330 ккал тепла. Продолжительность реакции 5—30 мин. Для алкилирования ароматических колец алифатическими радикалами в качестве катализаторов применяют хлористый алюминий, серную и фосфорную кислоты, смеси фтористого бора и фтористого водорода и др. Реакция протекает при 30—45°C.

Процесс алкилирования позволяет получать большой ассортимент соединений для химической промышленности, например кумол, из которого при окислении образуется гидроперекись, а в результате ее распада—фенол и ацетон. Получают также этилбензол, который необходим для производства стирола. На основе продуктов алкилирования вырабатывают синтетические каучуки, пластические массы, компоненты бензинов, повышающие их сортность, присадки к маслам, эмульгаторы и др.

Таким образом, современные процессы переработки нефти позволяют направленно изменять химическую структуру углеводородов и получать однотипные по строению группы соединений.

ТАБЛИЦА 3

**Прирост производительности заводов США
в 1963 г. в сравнении с 1962 г.**

| Процесс | Производительность заводов на 1/1 1962 г. млн. т/год | Головой прирост производительности заводов на 1/1 1963 г. % |
|------------------------------------|--|---|
| Прямая перегонка | 470,0 | 12 |
| Термический крекинг | 86,7 | 0,44 |
| Каталитический крекинг | 250,0 | 0,88 |
| Каталитический риформинг | 96,7 | 1,42 |
| Гидроочистка | 114 | 1,46 |
| Гидрокрекинг | 0,15 | 550 |
| Алкилирование | 22,0 | 1,2 |
| Полимеризация | 6,8 | 0 |
| Изомеризация | 2,94 | 0 |

Тенденцию в развитии тех или иных процессов переработки нефтепродуктов в США можно проследить по данным табл. 3 [16].

Наибольший прирост производственной мощности планировался для процессов каталитического крекинга, гидроочистки, каталитического риформинга и гидрокрекинга.

Разработаны и заметно развиваются также другие промышленные процессы высокой селективности. Они основаны на хроматографическом разделении углеводородной смеси с применением активных адсорбентов и молекулярных сит, экстракции и на комплексообразовании. Так, при хроматографическом разделении углеводородной смеси с помощью молекулярных сит можно выделить алканы [17, 18]. Молекулярные сита изготовляют из синтетических алюмосиликатов. Эти сита характеризуются порами определенного размера. В порах задерживаются алканы нормального строения, которые затем выделяют при повышенной температуре и (если требуется) пониженном давлении. Возможно применение выносителя — растворителя.

Алканы нормального строения можно отделять от углеводородной смеси в виде кристаллического комплекса, образуемого с мочевиной или тиомочевиной [19, 20]. Активатором является низкомолекулярный спирт (метанол, изопропанол). После отделения комплекс разрушают теплой водой. Алканы сосредотачиваются в верхнем слое. Мочевину регенерируют и возвращают в цикл. Хроматографически на силикагеле, алюмосиликатной крошке или другом адсорбенте алкано-циклановые углеводороды могут быть отделены от ароматических соединений. Последние в случае необходимости разделяют на моно- и бициклические соединения.

Низкомолекулярные ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол), широко применяемые в процессах нефтехимического синтеза, отделяют экстракцией соответствующих узких фракций углеводородов, содержащих эти соединения. Экстрагентами являются ди- [21, 22] и триэтиленгликоль [23], сульфолан [24], N-метил-пирролидон [16] и др. Например, известен применяемый для этой цели процесс, в котором экстрагентом является 8—10%-ный водный раствор диэтиленгликоля. Экстракция 6—8-кратная противоточная. Ароматические углеводороды отделяют от растворителя отгонкой их в колонне. Продукт получается высокой чистоты. Иногда дистиллят очищают контактной землей. Степень извлечения 95—99%. О том, какое развитие получил процесс экстрактивного извлечения низкомолекулярных ароматических углеводородов и узких нефтяных фракций каталитического риформинга, свидетельствуют следующие данные: в США 70% от 1,5 млн. т потребляемого бензола, 90% от 1 млн. т толуола и 97% от 1 млн. т ксилолов получали из нефти [25].

Все больше появляется работ, посвященных новым экстрагентам, при помощи которых селективно извлекают компоненты топлив. Так, предлагается отделять моноциклические алкилароматические углеводороды от бициклических обработкой ароматиче-

ских фракций водным раствором тетраметилсульфона. При этом алкилнафталинами обогащается рафинат, а алкилбензолом экстракт [26]. Экстракцией углеводородной смеси 2-фуральдегидом при 110—120°C рафинат обогащают алкановыми углеводородами, а экстракт — циклановыми и ароматическими углеводородами, а также серосодержащими соединениями. Из экстракта получают при —15°C псевдоэкстракт, содержащий цикланы. Растворитель отгоняют [27]. Газообразные алкены предлагается извлекать адсорбцией водными растворами солей металлов (уксуснокислой меди, этаноламинонитрата меди) [28].

Смесь алкенов и алкадиенов разделяют при помощи водно-аммиачного раствора саллицилата меди [29]. Для отделения от алканов и ароматических углеводородов примеси углеводородов иного строения предлагается смесь экстрагировать N-гидроксиалкилпирролидоном [30].

С развитием сверхзвуковой реактивной авиации появились новые требования к авиационному топливу. Подобно тому как в период совершенствования авиации с поршневыми двигателями в качестве лучших топлив рекомендовались индивидуальные углеводороды (изооктан, триптан, кумол, толуол и др.) с высокими антидетонационными свойствами, в настоящее время для сверхзвуковой реактивной авиации все чаще обращаются к индивидуальным углеводородам, обладающим требуемой стабильностью, огневыми и энергетическими свойствами, диктуемыми условиями эксплуатации. К числу таких топлив относятся некоторые алканы изомерного строения, а также алкилмоно- и бицикланы с изолированными, конденсированными кольцами и комбинированной структурой. Эксплуатационные, физико-химические и огневые свойства таких углеводородов, а также эффективные методы их получения исследуются весьма интенсивно [31—34]. Такая же тенденция наблюдается в развитии углеводородных ракетных горючих. Так, в качестве ракетных горючих рассматривается диэтилциклогексан [35]; 3- или 4-изопропилбициклогексил [36], смесь 30% диметилдивинилацетилена с 70% метилвинилацетилена [37] и др. Таким образом, в настоящее время огромное внимание уделяется глубокой переработке нефти весьма эффективными по селективности методами с целью получения продуктов глубокой очистки, заданного химического состава (в том числе однотипного группового состава) и в некоторых случаях смесей близких по строению гомологов углеводородов и даже индивидуальных соединений. На основании этих процессов получают современные дизельные и реактивные топлива.

Изложим в самой общей форме некоторые сведения о двигателях, работающих на дизельных и реактивных топливах. Авиационные реактивные двигатели пришли на смену поршневым карбюраторным. Они позволили существенно увеличить мощность и скорость, снизить вес летательных аппаратов, приходящийся на единицу мощности, создать самолеты огромной грузоподъемности и дальности.

В авиации применяют воздушнореактивные двигатели (ВРД), в которых в качестве окислителя для топлива используется кислород набегающего потока атмосфер-

ного воздуха; это лимитирует высоту полета реактивного самолета. В отличие от реактивных двигателей работа ракетных систем, имеющих на борту собственный запас топлива (горючего и окислителя), не зависит от кислорода атмосферы.

Воздушнореактивные авиационные двигатели делятся на две большие группы: бескомпрессорные и компрессорные. В бескомпрессорных двигателях воздух, входящий в зону горения, сжимается исключительно за счет скоростного напора набегающего потока воздуха при полете. Разновидностью этой системы являются прямоточные воздушнореактивные двигатели (ПВРД), принципиальная схема которых приведена на рис. 5. ПВРД эффективны и экономичны при сверхзвуковых скоростях. Взлет и разгон летательного аппарата с таким двигателем возможны при условии применения специальных устройств.

Современная транспортная авиация работает на газотурбинных компрессорных двигателях. Они делятся на турбореактивные (ТРД) и турбовинтовые (ТВД). Турбореактивные двигатели могут быть с осевыми (рис. 6) и центробежными компрессорами (рис. 7). Воздух из окружающего пространства, забираемый и сжимаемый до заданного давления компрессором, непрерывным потоком направляется в камеру сгорания

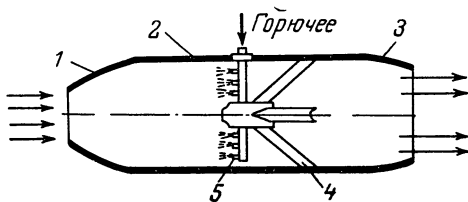


Рис. 5. Принципиальная схема прямоточного воздушнореактивного двигателя:

1 — диффузор; 2 — камера сгорания; 3 — сопло; 4 — стабилизатор; 5 — форсунка.

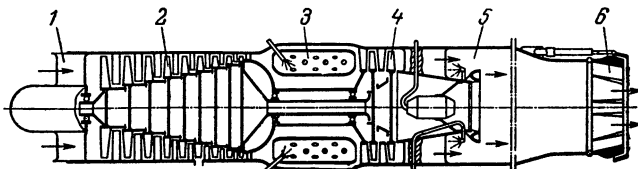


Рис. 6. Турбореактивный двигатель с осевым компрессором:

1 — входная часть двигателя; 2 — осевой компрессор; 3 — камера сгорания; 4 — турбина; 5 — форсажная камера; 6 — реактивное сопло.

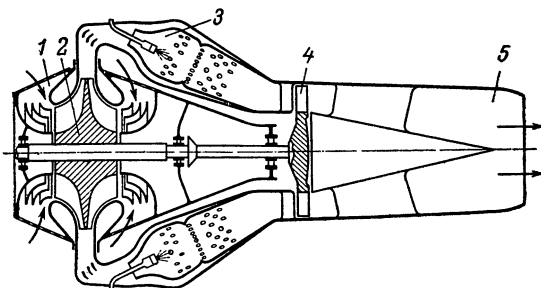


Рис. 7. Турбореактивный двигатель с центробежным компрессором:

1 — входное устройство компрессора; 2 — центробежный компрессор; 3 — камера сгорания; 4 — турбина; 5 — реактивное сопло.

ния, куда через форсунки подается распыленное топливо. Газы, представляющие собой нагретый избыточный воздух в смеси с продуктами сгорания топлива, приводят во вращение турбину, являющуюся силовым приводом компрессора, и в случае двигателя с осевым компрессором поступают в форсажную камеру. В форсажной камере дожигается дополнительно подаваемое количество топлива, что позволяет достигнуть кратковременного увеличения тяги двигателя.

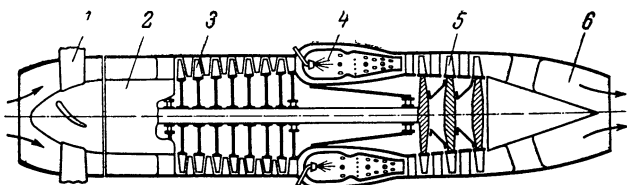


Рис. 8. Принципиальная схема турбовинтового двигателя:
1 — воздушный винт; 2 — редуктор; 3 — компрессор; 4 — камера сгорания; 5 — турбина; 6 — реактивное сопло.

Турбореактивный двигатель с центробежным компрессором форсажной камеры не имеет. Из турбины газы проходят реактивное сопло, а затем, расширяться, с большой скоростью истекают в атмосферу. Энергия рабочих газов, протекшая в процессе сжатия воздуха и последующего подвода тепла из камер сгорания, частично затрачивается на вращение турбины и увеличение скорости струи газов, выходящих из реактивного сопла. Тяга создается за счет приращения скорости газов, истекающих из двигателя.

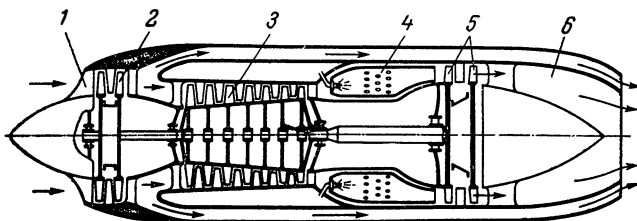


Рис. 9. Принципиальная схема двухконтурного турбореактивного двигателя:
1 — входная часть; 2 — вентилятор; 3 — компрессор; 4 — камера сгорания; 5 — турбина; 6 — реактивное сопло.

Разновидностью турбореактивных двигателей являются турбовинтовые двигатели (ТВД), отличающиеся тем, что кроме компрессора и обслуживающих, в том числе топливных агрегатов, турбина приводит во вращение через редуктор воздушный винт (рис. 8). У турбовинтового двигателя тяга в основном создается воздушным винтом и лишь частично газами, истекающими через реактивное сопло в атмосферу. Тяга, создаваемая винтом, превышает в 7—10 раз тягу, создаваемую непосредственно истекающими газами.

Другая разновидность двигателя с комбинированной тягой — двухконтурный двигатель (ДТРД), схема которого показана на рис. 9. В двухконтурном двигателе турбина приводит во вращение компрессор, обслуживающие агрегаты, а также вентилятор, расположенный в кольцевом канале вокруг основного контура. Кольцевой канал является вторым контуром, через который протекает воздух, получивший ускорение от вентилятора. При больших скоростях полета вентилятор отличается от нормального воздушного винта более высоким к. п. д. Избыточный воздух выбрасывается через сопло параллельно основному газовому потоку с продуктами сгора-

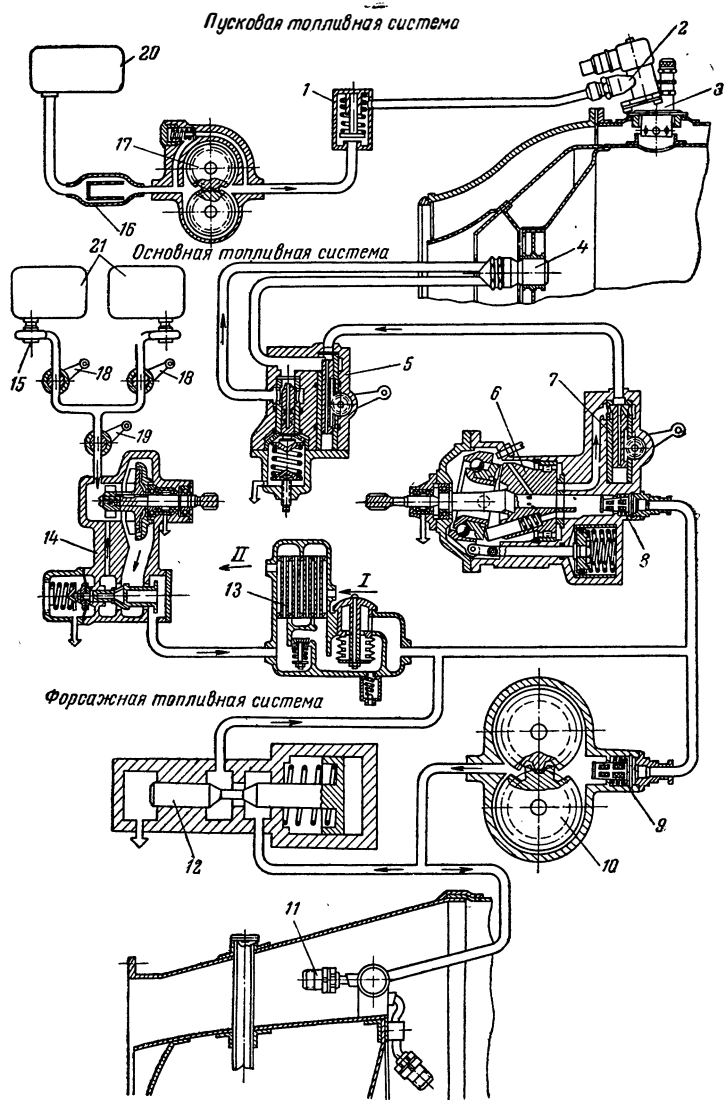


Рис. 10. Схема системы топливопитания дозвукового авиационного реактивного двигателя:

1 — обратный клапан; 2, 4, 11 — топливные форсунки; 3 — воспламенитель; 5, 7, 12 — агрегаты управления и регулирования подачи топлива; 6 — основной насос; 8, 9 — фильтры тонкой очистки; 10 — форсажный насос; 13 — масляно-топливный радиатор; 14, 15 — подкачивающие насосы; 16 — фильтр грубой очистки; 17 — пусковой насос; 18 — перекрывные краны; 19 — пожарный кран; 20 — бак пускового топлива; 21 — топливные баки; I — вход масла; II — выход масла.

ния. Тяга ДТРД складывается из сил реакции потока продуктов сгорания с основной массой воздуха и сил реакции воздушного потока, выходящего из второго канала.

В современных турбореактивных двигателях на создание тяговой работы расходуется 15—30% тепла, получаемого при сгорании топлива. Остальное количество тепла, введенного в двигатель, теряется.

Число оборотов турбины турбовинтового двигателя велико — от 7000 до 18 000 об/мин, винта — от 750 до 1500 об/мин. Удельный расход топлива 220—300 г/л. с. ч., что соответствует расходу топлива в поршневом авиационном двигателе. Удельный вес ТВД находится в пределах 0,22—0,45 кг/л.с.

ТВД — более экономичные, чем ТРД, устанавливают на советских самолетах большой грузоподъемности, предназначенных для полетов на большие расстояния (ТУ-114, Ил-18, Ан-10, Ан-24).

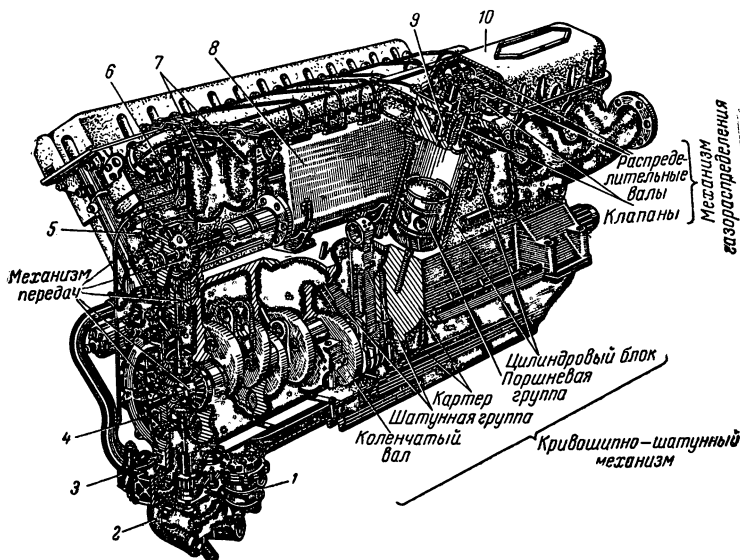


Рис. 11. Общий вид и составные части двигателя:

1 — масляный насос; 2 — водяной насос; 3 — топливоподкачивающий насос; 4 — крышка центрального подвода смазки; 5 — воздухораспределитель; 6 — пусковой клапан; 7 — топливный фильтр тонкой очистки; 8 — топливный насос; 9 — форсунка; 10 — крышка головки блока.

Схема типичной топливной системы дозвуковых ВРД представлена на рис. 10. На схеме показана основная топливная система, форсажная и пусковая [38].

Для самолетов со сверхзвуковой скоростью топливные системы усложняются за счет предварительного, более интенсивного использования топлива и воздуха в качестве агентов, охлаждающих сильно нагревающиеся агрегаты, масло и гидравлические жидкости.

Дизели относятся к тепловым двигателям внутреннего сгорания. В дизельных двигателях тепловая энергия преобразуется в механическую посредством передачи на поршень работы расширения газообразных продуктов сгорания топлива с участием кислорода воздуха. На коленчатом валу двигателя поступательно-вращательное движение поршня преобразуется при помощи кривошипно-шатунного механизма во вращательное. Создаваемый коленчатым валом крутящий момент совершает полезную работу, преодолевая сопротивление внешней нагрузки. Рабочий цикл складывается из процессов, периодически повторяющихся в каждом цилиндре двигателя и

обуславливающих его работу. Газообразные продукты сгорания топлива, образующиеся в цилиндре, характеризуются высоким давлением и температурой, достигающей 1800—2000 °К.

Современные дизельные двигатели — наиболее экономичные из тепловых двигателей. Их действительный эффективный к. п. д. достигает 40—45%. Они широко распространены в стационарных условиях работы (электростанции, насосные станции), на железнодорожном транспорте (тепловозы), морских и речных судах, автомобилях, в сельском хозяйстве (тракторы), в военном деле и др. Столь разнообразное их использование привело к появлению дизельных двигателей с самыми различными характеристиками.

Двигатели внутреннего сгорания различаются:

- по способу осуществления рабочего цикла (двухтактные и четырехтактные);
- по способу наполнения рабочего цилиндра (без наддува, с наддувом);
- по применяемому топливам (жидкие — легкое и тяжелое; многотопливные);
- по конструктивному оформлению, мощности и назначению.

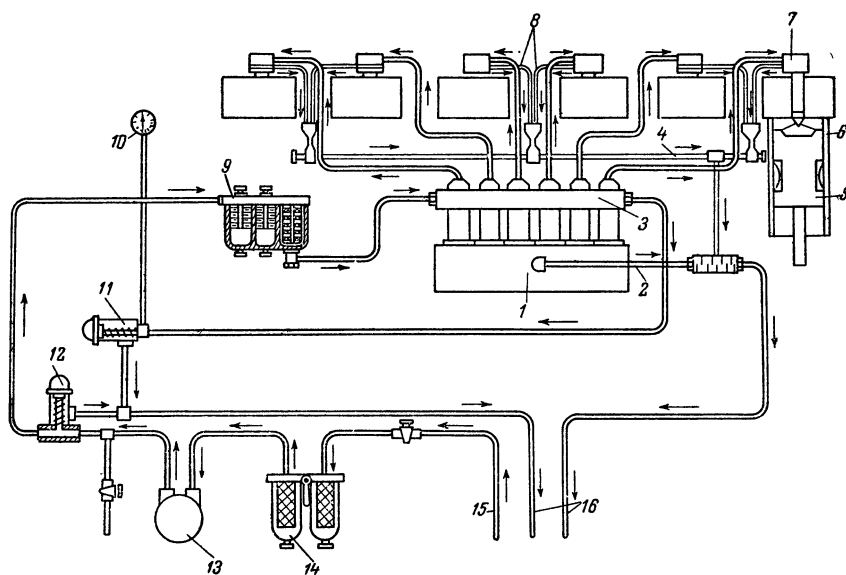


Рис. 12. Схема питания двигателя Д-50:

1 — шестилунжерный топливный насос высокого давления; 2 — магистраль для слива топлива из насоса; 3 — топливный коллектор; 4 — сливная магистраль; 5 — поршень двигателя; 6 — гильза цилиндра; 7 — форсунка; 8 — трубопровод для слива топлива из форсунок; 9 — фильтр тонкой очистки; 10 — манометр; 11 — регулировочный клапан на 2,5 кг/см²; 12 — разгрузочный клапан на 5,3 кг/см²; 13 — топливopодкачивающая помпа; 14 — фильтр грубой очистки или сепаратор; 15 — трубопровод для топлива, поступающего из бака; 16 — магистраль для слива топлива в бак.

В дизельных двигателях, в отличие от карбюраторных, в камере сгорания впрыскиваемое жидкое топливо самовоспламеняется вследствие достаточно высокой температуры в конце предшествующего цикла сжатия. Дизельные двигатели классифицируют по средней скорости хода поршня. К тихоходным относятся двигатели со средней скоростью поршня менее 6,5 м/сек, к быстроходным — более 6,5 м/сек. Мощность современных дизельных двигателей может превышать 10 000 л. с. Известны серийные судовые дизельные двигатели, у которых цилиндровая мощность достигает 2000—2500 л. с. Наименьшая встречающаяся цилиндровая мощность 2—5 л. с. [39].

Наиболее мощные дизельные двигатели характеризуются большими габаритами и низким числом оборотов (до 100 об/мин). Маломощные двигатели наиболее высокооборотные (до 3000 об/мин). В современных дизельных двигателях степень сжатия находится в пределах 12—20. Средний расход топлива составляет 160—200 г/(л.с.ч). Дизельные двигатели отличаются высоким моторесурсом.

На рис. 11 показаны общий вид и составные части двигателя В-2 (Д-12А). Это четырехтактный двигатель с 12 цилиндрами. Цилиндровая мощность 50 л.с., общая мощность 600 л.с., 1500 об/мин. Без наддува. Удельный расход топлива 190 г/(л.с.ч). При 1200—1300 об/мин давление в цилиндрах двигателя достигает 80—90 кг/см², что более чем в два раза выше давления в двигателях внутреннего сгорания (карбюраторного типа) с искровым зажиганием [40]

В общем случае топливopодводящая система дизельного двигателя состоит из топливного бака (цистерны), топливopодкачивающей помпы, фильтра, топливного насоса высокого давления (с приводом), форсунок, топливopроводов высокого и низкого давлений.

На рис. 12 приведена топливная схема питания отечественного двигателя Д-50 (четырёхтактный, шестицилиндровый, с цилиндровой мощностью 166,6 л.с., общей мощностью 1000 л.с., 740 об/мин, с наддувом, удельным расходом топлива 180 г/(л.с.ч) [41].

Литература

1. Бюллетень иностранной коммерческой информации научно-исследовательского конъюнктурного института МВТ СССР, Приложение, № 5 (1962).
2. Oil a. Gas J., 63, № 45, 97 (1965).
3. P i e n s H., Glückauf, № 19, 100 (1964).
4. Федоров В. С., Химия и технология топлив и масел, № 1, 1 (1966).
5. Downer C. T., Erdoel—Erdgas Z., 82, 1, 25 (1966).
6. Inst. Petrol. Rev., 20, 231, 82 (1966).
7. Johnson C. R., Fink D. F., Nixon A. C., Ind. Eng. Chem., 46, № 10, 2166 (1954).
8. Эйгенсон А. С., Химия и технология топлив и масел. № 4. 7 (1959).
9. Кантор И. И., Труды БашНИИ НП, вып. 5, Гостоптехиздат, 1962, стр. 7.
10. Howes D. A., Rampton H. C., J. Inst. Petrol., 35, № 306, 419 (1949).
11. Appell H. R., Berger C. V., Ind. Eng. Chem., 50, № 9, pt. 2, 1330 (1958).
12. Суханов В. П., Каталитические процессы в нефтепереработке, Гостоптехиздат, 1963.
13. Oil a. Gas Internat., 5, № 6, 38 (1965).
14. Bradley W. E., Hendricks G. W., Huffman H. C., Kelley A. E., Oil a. Gas J., 57, № 24, 194 (1959).
15. Эйгенсон А. С., Ивченко Е. Г., Кантор И. И., Косарева Л. А., Севастьянова Г. В., Труды БашНИИ НП, вып. 3, Гостоптехиздат, 1960, стр. 3.
16. Oetken F. A., Erdöl u. Kohle, 16, № 6-I, 639 (1963).
17. Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Дорогочинский А. З., Труды ГрозНИИ, вып. 12, 1963, стр. 84.
18. Ziegenhain W. C., Petrol. Eng., 29, № 9, C-6—C-12 (1957).
19. Розенберг Л. М., Генех И. С., Микитина А. П., Азерб. нефть хоз., № 12, 18 (1953).
20. Нерр Н. J., Ind. Eng. Chem., 45, № 1, 112 (1953).
21. Гуревич И. Л., Жаке Л. Ю., Фоминых Л. Ф., Материалы Межвузовского совещания по вопросам новой техники в нефтяной промышленности, т. 2, Гостоптехиздат, 1958, стр. 172.
22. Гуревич И. Л., Новости нефтяной и газовой техники, Сер. «Нефтепереработка и нефтехимия», № 4, 15 (1961).
23. Гуревич И. Л., Матишев В. А., Труды МИНХ и ГП, вып. 44, Нефтехимия и переработка нефти и газа, Гостоптехиздат, 1963.
24. Вольфсон И. С., Арамян Е. С., Юдинцева И. П., Казанова Н. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 6 (1963).

25. Voss G., Erdöl u. Kohle, 15, № 5, 387 (1962).
26. Пат. ФРГ (DAS) 1149478, 30/V 1963 г.; С., № 2, 277 (1964).
27. Фр. пат. 1295441, 24/JV 1961 г.; С. А., 59, № 7, 7295 (1964).
28. Krekeler H. W., Hirschbeck f. M., Schwenk U., Erdöl u. Kohle, 16, № 6—1, 551 (1963).
29. Авт. свид. 137114, 4/VIII 1962 г.; Бюлл. изобр. № 15, 68 (1962).
30. Пат. ФРГ 1137517, 4/X 1962 г.; С., № 52, 22961 (1963).
31. Oil a. Gas J., 57, № 15, 82 (1959).
32. Stormont D. G., Oil a. Gas J., 59, № 34, 56 (1961).
33. Chem. Week, 86, № 9, 54 (1960).
34. Gollis M. H., Belenyessy L. I., Gudzinowicz B. J., Koch S. D., Smith J. O., Wineman R. J., J. Chem. Eng. Data, 7, № 2, 311 (1962).
35. Aviat. Week, 70, № 12, 30 (1959).
36. Пат. США 3058300, 16/X 1962 г.; С. А., 59, № 7, 7295 (1963).
37. Пат. США 2813013, 12/XI 1957 г.; РЖХим, № 18, 65909П (1957).
38. Тютюнов В. А., Ловинский С. И., Авиационные двигатели, Изд. «Машиностроение», 1964.
39. Дизели, Справочник, под ред. В. А. Ваншейдта, Изд. «Машиностроение», 1964.
40. Почтарев Н. Ф., Быстроходные четырехтактные дизели, Воениздат, 1965.
41. Дизельная топливная аппаратура, Справочник, Машгиз, 1963.

СОСТАВ РЕАКТИВНЫХ И ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Авиационные реактивные топлива являются продуктами прямой перегонки нефти. Топлива, предназначенные для сверхзвуковых самолетов, по-видимому, будут характеризоваться строго определенным групповым, а в отдельных случаях и индивидуальным углеводородным составом. Дизельные топлива, применяемые для быстроходных двигателей, также представляют собой дистилляты прямой перегонки нефти. Лишь для некоторых сортов допускается небольшая примесь (до 20%) газойля каталитического крекинга. Топливо для перспективных быстроходных двигателей большой мощности будет отличаться групповым углеводородным составом и, главным образом, глубиной очистки от неуглеводородных органических примесей (кислородных сернистых соединений и др.).

Условия эксплуатации реактивных и дизельных топлив на современных и тем более перспективных двигателях, а также новые требования, возникающие в связи с этим к качеству топлив, вызывает необходимость более тщательного подбора их состава. При оценке качества современных реактивных и дизельных топлив удобно пользоваться схемой, отражающей их состав (табл. 4).

Такая классификация позволяет исчерпывающе оценить эксплуатационную характеристику топлив. В настоящее время, например, хорошо известно, что наряду с углеводородами, пред-

ТАБЛИЦА 4

Состав реактивных и дизельных топлив

| Основные группы | Компоненты |
|---------------------------------------|--|
| Углеводороды: насыщенные | Алканы (нормального и изомерного строения); цикланы и ароматические (моно- и бициклические); смешанного строения |
| ненасыщенные | |

| Основные группы | Компоненты |
|---|---|
| Органические примеси: | |
| сернистые соединения | |
| крайне агрессивные | Элементарная сера; сероводород; меркаптаны |
| агрессивные | Сульфиды; дисульфиды |
| индифферентные | Алкилтиофены; алкилбензотиофены |
| азотистые соединения | |
| основные | Гомологи пиррола и индола; хинолины; амины |
| нейтральные | Гомологи пиррола, индола, карбазола; конденсированные системы |
| кислородные соединения | |
| агрессивные, растворимые в воде | Кислоты; альдегиды; перекиси |
| нерастворимые в воде | Соединения: с карбоксильной группой (кислоты, оксикислоты); с гидроксильной группой (спирты, фенолы); с карбонильными группами (альдегиды, кетоны); с двумя и более функциональными (одинаковыми или различными) группами |
| смолы (продукты уплотнения кислородных, сернистых и азотистых соединений) | |
| растворимые в топливе | Мономеры |
| нерастворимые в топливе | Полимеры |
| Неорганические примеси: | |
| соединения с зольными элементами | Металлы, окислы металлов, сульфиды металлов, почвенная пыль, соли и комплексы с металлами |
| влага | Растворенная и эмульсионная |

ставляющими основной состав, в топливе находятся соединения с зольными элементами, количество которых очень мало ($2-10 \cdot 10^{-4}\%$). Однако отрицательное влияние их на качество топлив в известных условиях эксплуатации очень велико.

Заметим, что присутствие сероводорода, кислот, растворимых в воде, и смол, не растворимых в стандартных топливах, недопустимо. Содержание многих компонентов в топливах строго ограничивается, например, сернистых соединений, зольных соединений, влаги, органических кислот и др.

УГЛЕВОДОРОДЫ

В зависимости от происхождения нефти в товарных реактивных и дизельных топливах содержатся следующие основные углеводороды (в вес. %):

| | |
|---------------------------|-------|
| Алканы | 10—40 |
| Цикланы | 20—60 |
| Ароматические: | |
| моноциклические | 13—25 |
| бициклические | 1—5 |

Во фракциях нефтей Азербайджана преобладают углеводороды циклановой структуры, в керосиновых фракциях нефтей Приволжских месторождений — алкановой структуры. Так, во фракции 150—200 °С ромашкинской нефти обнаружено следующее содержание углеводородов (в вес. %) [1]:

| | |
|---|-------|
| <i>n</i> -Алканы C ₉ —C ₁₁ | 16,28 |
| Изоалканы C ₁₀ —C ₁₂ | 28,88 |
| Алкилциклопентаны C ₉ —C ₁₁ | 20,51 |
| Алкилциклогексаны C ₉ —C ₁₂ | 4,80 |
| Декалины | 6,04 |
| Алкилароматические углеводороды C ₉ —C ₁₀ | 9,37 |
| <hr/> | |
| Всего | 79,88 |

Найдено, что в керосиновой фракции 180—320 °С бавлинской нефти карбона содержатся (в вес. %) [2]:

| | |
|--|----|
| <i>n</i> -Алканы | 15 |
| Изоалканы | 23 |
| Цикланы моноциклические | 12 |
| Цикланы би- и полициклические | 13 |
| Ароматические углеводороды моноциклические | 13 |
| Ароматические углеводороды би- и полициклические | 3 |
| <hr/> | |
| Всего | 79 |

Остальное — органические неуглеводородные примеси (сернистые соединения, смолы и др.). Количество неохарактеризованных углеводородов составляет 1,5%.

В соответствии с требованиями к низкотемпературной характеристике топлив содержание алканов нормального строения ограничивается. Максимально допустимое их содержание должно отвечать количеству, растворимому в топливе данного состава при минимальной предусмотренной для него температуре кристаллизации. В реактивных топливах, для которых температура кристаллизации предусматривается ниже —60 °С, содержание алканов нормального строения не превышает 5—7%. В дизельных топливах, для которых температура кристаллизации в зависимости от назначения должна быть выше минус 10—минус 60 °С, может содержаться 10—20% алканов нормального строения. Названные пределы приблизительны, поскольку они зависят и от молекулярного веса таких алканов. Чем длиннее углеродная цепь, тем выше температура кристаллизации нормальных алканов. В цепи нормальных алканов, содержащихся в керосинах, 10—18 углеродных атомов.

В узких керосино-газойлевых фракциях прямой перегонки нефтей содержание нормальных алканов изменяется от 9 до 32%. Например, во фракции 200—350 °С ромашкинской нефти их содержится 16%; во фракции 200—400 °С туймазинской нефти — 14%; в газойле каталитического крекинга (230—405 °С) — 14% [3].

Температура кристаллизации алканов изомерного строения значительно ниже, чем у их аналогов — нормальных алканов.

Многие углеводороды имеют огромное число изомеров. Так, додекан ($C_{12}H_{26}$) имеет 355 изомеров, кипящих в пределах 176—216°C, а гексадекан ($C_{16}H_{34}$) — 10 359 изомеров, кипящих в пределах 268—285,5°C [4]. У цикланов возможное число изомеров несравненно больше (гомологи циклопентана, циклогексана, цис-, трансизомерия). Лишь этилциклогексан имеет 23 возможных изомера. У ароматических углеводородов число изомеров не менее значительно. Таким образом, углеводородные топлива следует представлять себе как сложную смесь углеводородов различного строения.

В действительности состав углеводородов нефтепродуктов оказался намного проще, чем можно было бы ожидать при наличии в смеси всех изомеров того или иного углеводорода. Однако несмотря на это топливная смесь углеводородов все же крайне сложна. Для разделения и индивидуализации углеводородов топлив требуется затрата больших усилий. В результате длительной и кропотливой работы Института нефти США из фракций мидконтинентской нефти выделено всего лишь 72 углеводорода, в том числе 46 углеводородов, кипящих ниже 150°C, 13 углеводородов, кипящих в пределах 150—200°C, и 13 углеводородов, кипящих выше 200°C [5]. Углеводородный состав керосино-газойлевых фракций изучен недостаточно.

Накопленные сведения позволяют считать, что алканы изомерного строения, содержащиеся в среднестиллятных нефтяных топливах, характеризуются малоразветвленной структурой. Количество боковых цепей невелико, а длина их ограничивается 1—5 углеродными атомами. В боковых цепях изоалканов содержатся преимущественно метильные или этильные группы и значительно реже встречаются пропильные группы.

Среди цикланов среднестиллятных топлив обнаружены одно-, двух-, трех- и четырехзамещенные циклогексаны и циклопентаны. Боковые цепи состоят преимущественно из 1—3 углеродных атомов. Из бициклических конденсированных цикланов найдены декалин и его гомологи. Так, в керосине сураханской легкой масляной нефти обнаружены тетраметилзамещенные циклогексана, декалин, метил- и диметилдекалины. В керосинах туймазинской девонской нефти найдены тетраметилциклогексан, моноалкилциклогексаны изомерного строения, *m*- и *n*-диалкилциклогексаны, 1,3,3-триалкилциклогексаны, тетраалкилциклогексаны, декалин, диметилдекалины, триметилдекалины, пергидроаценафтен. В керосинах ромашкинской девонской нефти установлено присутствие цикланов, близких по строению к цикланам керосина туймазинской нефти [6]. В прямогонных керосино-газойлевых фракциях содержание цикланов во фракции 200—350°C ромашкинской нефти составляет 19%, во фракции 200—400°C туймазинской нефти 24%. Что же касается газойля каталитиче-

ского крекинга, полученного при переработке тяжелого сырья (фракция 320—450°C), то в нем содержание цикланов ниже 5—10%, хотя в отдельных фракциях оно достигает 15% [3].

При исследовании ароматических углеводородов керосино-газойлевых фракций установлена интересная зависимость: по своей структуре эти ароматические углеводороды представляли как бы дегидрированные аналоги цикланов, обнаруживаемых в той же фракции. Ассортимент ароматических углеводородов ограничивался одно-, двух-, трех- и четырехзамещенными бензолами с числом углеродных атомов в боковой цепи 1—5 (преимущественно метил-, этил-, реже пропилгруппы).

Из моноциклических ароматических углеводородов в керосинах сураханской легкой масляной нефти найдены тетраметилбензолы (три изомера); в керосинах туймазинской девонской нефти — тетраметилбензолы, алкилбензолы с алкильными группами преимущественно изомерного строения в *n*-, реже в *o*- и *m*-положении, трехзамещенные типа 1,2,3- и 1,2,4-бензолы, а также тетраалкилзамещенные. В керосине ромашкинской девонской нефти обнаружены тетраметилбензолы, в том числе 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол), моноалкилбензолы (главным образом с боковыми цепями изомерного строения), *m*- и *n*-диалкилбензолы и триалкилбензолы. В керосине туймазинской девонской нефти содержатся моно-, ди- (*m*- и *n*-) и тетраметилбензол, и триалкилбензолы. Такого же типа моноциклические ароматические углеводороды содержатся в керосине ромашкинской девонской нефти [7]. Во фракции 200—300°C миннибаевской (девонской) нефти по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области установлено присутствие моноциклических ароматических углеводородов, *m*- и *n*-диалкилбензолов, всех изомеров трехзамещенных (1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-) бензолов. Среди тетраалкилбензолов преобладали изомеры 1,2,3,4- и 1,2,3,5- [8].

Многие исследования керосиновых фракций, полученных прямой перегонкой различных нефтей, подтверждают, что углеводородный состав этих фракций близок к вышеописанному [9].

В прямогонных керосино-газойлевых фракциях с повышением температуры кипения общее содержание ароматических углеводородов возрастает с 18—25 до 40—47%, а в газойле каталитического крекинга снижается с 80—86 до 15—30%. С повышением температуры кипения фракций содержание моноциклических соединений снижается, а бициклических возрастает. Так, в отгоне 270—300°C керосиновой фракции 200—300°C бавлинской нефти — одной из наиболее перспективных нефтей Татарской АССР — моноциклических ароматических углеводородов содержится 6%, а бициклических 72%, в то время как в керосиновой фракции моноциклических ароматических углеводородов содержится 32%, а бициклических 37%.

В керосино-газойлевой фракции прямой перегонки, полученной из ромашкинской и туймазинской нефтей, общее содержание

ароматических углеводородов превышает 30%, а в газойле каталитического крекинга достигает 50—70%. Между тем содержание ароматических углеводородов в газойле каталитического крекинга может быть намного меньше. Например, в газойле каталитического крекинга тюленевской нефти (фракция 200—350 °С) ароматических углеводородов содержится 11%; очевидно, содержание ароматических углеводородов зависит не только от сырья, но и от режима процесса его переработки [10].

В большинстве керосино-газойлевых фракций нефтей обнаружен нафталин и его гомологи: метил-, диметил-, этил-, триметил-, тетраметилнафталины. Содержание бициклических ароматических углеводородов достигает 11—20% от общего содержания ароматических углеводородов (или 1—5% на углеводородную фракцию). Углеводороды ряда нафталина выделены из керосинов нефтей Азербайджана, Северного Кавказа, Дальнего Востока. Они найдены во фракциях нефтей Грузии, Туркмении, крупнейших месторождений Татарии и Башкирии. Исключение составляют керосины эмбенских и майкопских нефтей, в которых нафталин и его гомологи практически отсутствуют [11]. В керосино-газойлевых фракциях наряду с бициклическими ароматическими углеводородами найдены углеводороды смешанного строения, например тетралин, а также трициклические углеводороды типа аценафтена или бензоиндана.

Ненасыщенные углеводороды керосино-газойлевых фракций исследованы мало. Во фракциях прямой перегонки их количество невелико. Например, во фракции 200—350 °С ромашкинской нефти ненасыщенных углеводородов 2—3%, во фракции 200—400 °С туймазинской нефти—5,3%. В газойле каталитического крекинга ненасыщенных углеводородов содержится в среднем 10—12%. С повышением температуры киления фракций этого же газойля содержание ненасыщенных углеводородов увеличивается с 1,5 до 25%. С возрастанием требований к качеству топлив даже незначительная примесь ненасыщенных углеводородов будет оказывать отрицательное влияние на стабильность и другие характеристики топлива. После гидроочистки в прямогонных дистиллятах остаются небольшие количества ненасыщенных углеводородов. Так, дизельные фракции, выкипающие в пределах 200—360 °С, поступают на гидроочистку с иодным числом 5—13. После гидроочистки иодное число равно 2. Если принять, что молекулярный вес такого топлива равен 200 и считать, что ненасыщенные соединения имеют лишь одну двойную связь, то их количество в этом случае достигает 1,5 вес. %, т. е. оно может оказать существенное влияние на стабильность топлива, особенно в термически напряженных условиях эксплуатации, а также при длительном хранении. Весьма важно знать степень отрицательного влияния ненасыщенных углеводородов в зависимости от их строения. Имеются основания считать, что алкены наиболее стабильны, циклены занимают промежуточное положение, а наименее стабильны,

по-видимому, диеноароматические и олефиноароматические углеводороды.

Газойлевая фракция (кипящая выше 180 °С), полученная на основе калифорнийских нефтей, содержала 30% ненасыщенных углеводородов в продукте термического крекинга, 14% в продуктах каталитического крекинга и 2% в продуктах прямой перегонки [12].


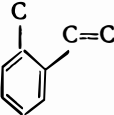
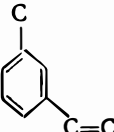
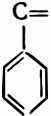
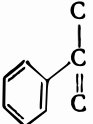
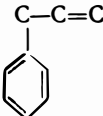
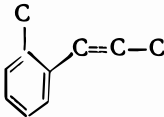
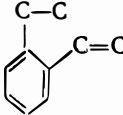
Во фракции каталитического крекинга (171—221 °С) обнаружено около 3% инден-стиролов, причем содержание углеводородов такого строения возрастало с температурой кипения фракций. Присутствие диено- и олефиноароматических углеводородов удалось установить косвенным путем — при изучении строения продуктов их окисления, извлеченных из крекинг-керосина [13] и реактивных топлив прямой перегонки [14]. Соединения, состоящие из бензольного и нафтенового колец с боковыми цепями, содержащими одну и более двойных связей, присутствуют в топливах прямой перегонки, а также и в крекинг-дистиллятах. Различие заключается лишь в их количестве. При весьма приблизительной оценке в топливах прямой перегонки их содержится менее 1%, в крекинг-керосине 3%. Такое количество (1—3%) вполне достаточно для того, чтобы отрицательно повлиять на стабильность топлив. Пока нет веских оснований предполагать наличие в керосино-газойлевых фракциях прямой перегонки циклодиеновых или алканодиеновых углеводородов, которые также относятся к наименее стабильным соединениям.

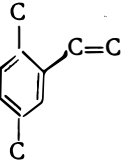
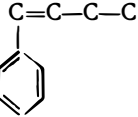
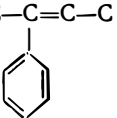
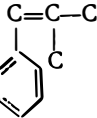
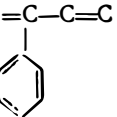
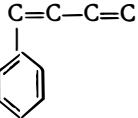
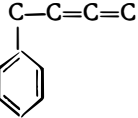
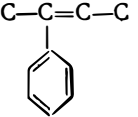
Проблема изучения химической активности, состава, строения ненасыщенных углеводородов топлив, даже в случае их малой концентрации в смеси, весьма актуальна. К сожалению, ей пока не уделяется достаточного внимания.

Из олефиноароматических углеводородов наиболее изучены стирол и его гомологи. В табл. 5 приведена характеристика некоторых углеводородов ряда стирола [15].

Значительные количества олефино- и диеноароматических углеводородов обнаружены в продуктах пиролиза и высокотемпературного термического крекинга керосина. Так, при крекинге фракции 150—210 °С, содержавшей 10% цикланов, 20% ароматических углеводородов (температура 680—700 °С, избыточное давление 2,8—3,5 ат), во фракции 150—190 °С, выход которой составлял 5—8% всей суммы продуктов крекинга, содержание олефиноароматических углеводородов достигало 30—40%. Среди них обнаружены метил-, этил-, диметилстиролы, пропенилбензолы, инден и метилинден [16]. Углеводороды такого же строения обнаружены во фракции 150—200 °С — продукте пиролиза керосина [17]. Присутствие ненасыщенных замещенных ароматических углеводородов было установлено также в керосино-газойлевых фракциях прямой перегонки. Среди ароматических углеводородов этих фракций в составе моноциклических найдено

Характеристика углеводородов ряда стирола

| Углеводород | Углеродный скелет | Температура кипения °С | Молекулярный вес | ρ_4^{20} | n_D^{20} |
|------------------------------------|---|------------------------|------------------|---------------|------------|
| Стирол |  | 145,3 | 104 | 0,9067 | 1,5465 |
| Метил-2-этинилбензол |  | 169 | 118 | 0,9050 | 1,5447 |
| Метил-3-этинилбензол |  | 164 | 118 | 0,9044 | 1,5400 |
| Пропенилбензол |  | 173,5 | 118 | 0,9105 | 1,5550 |
| Изопропенилбензол |  | 161,6 | 118 | 0,9096 | 1,5363 |
| Аллилбензол |  | 156,3 | 118 | 0,8900 | 1,5100 |
| 1-Метил-2-пропенилбензол |  | 200 | 132 | 0,9017 | 1,5393 |
| 1-Этил-2-этинилбензол |  | 193 | 132 | 0,9119 | 1,5390 |

| Углеводород | Углеводный скелет | Температура кипения °С | Молекулярный вес | ρ_4^{20} | n_D^{20} |
|-----------------------------------|---|------------------------|------------------|---------------|------------|
| 1,4-Диметил-2-этилбензол . . . |  | 199 | 132 | 0,9072 | 1,5236 |
| 1-Фенилбутен-1 |  | 188,9 | 132 | 0,9090 | 1,5450 |
| 2-Фенилбутен-2 |  | 189,3 | 132 | 0,9090 | 1,5300 |
| 1-Фенил-2-метилпропен-1 |  | 185,5 | 132 | 0,9019 | 1,5250 |
| 2-Фенилбутадиен-1,3 |  | 174 | 131 | 0,9220 | 1,5489 |
| 1-Фенилбутадиен-1,3 |  | 200 | 130 | 0,9286 | 1,5420 |
| 1-Фенилбутадиен-2,3 |  | 186 | 130 | 0,9220 | 1,5460 |
| 3-Фенилпентадиен-1,3 |  | 200 | 144 | 0,9150 | 1,5501 |

6,4% ненасыщенных соединений; в составе бициклических 21,1% и в составе трициклических углеводородов 1,6% [18].

Ненасыщенные замещенные ароматические углеводороды вследствие своей малой стабильности оказывают отрицательное влияние на многие эксплуатационные свойства топлив.

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В нефтях содержатся различные количества соединений двухвалентной серы, составляющие в пересчете на элементарную серу 0,5—5 вес. %. При переработке нефти часть сернистых соединений переходит в дистилляты в виде примеси. Менее стабильные сернистые соединения в условиях переработки нефти разрушаются с образованием новых сернистых соединений (вторичного происхождения), в том числе сероводорода, который удаляется с газообразными продуктами и при щелочной промывке углеводородных фракций. Некоторые сернистые соединения под влиянием повышенных температур, давлений, катализатора могут восстанавливаться до элементарной серы, определенные количества которой при перегонке нефти переходят в дистиллят, растворяясь в нем. Даже в сравнительно небольших количествах сернистые соединения сильно ухудшают эксплуатационные качества товарных нефтепродуктов. Поэтому присутствие сернистых соединений в топливе нежелательно.

Одна из основных задач широко распространенного процесса гидроочистки дистиллятных топлив—разрушение всех сернистых соединений до легко отделяемого сероводорода. Однако в последнее время все чаще обсуждается вопрос о целесообразности удаления из топливных смесей всех сернистых соединений независимо от их химического строения, не разрушая эти соединения. По химическому строению сернистые соединения нефтепродуктов еще более многообразны, чем углеводороды топлив. Среди них присутствуют крайне коррозионноактивные соединения, снижающие стабильность топлив и являющиеся источником образования смол и осадков. Однако имеются весьма стабильные сернистые соединения, некоррозионноактивные, оказывающие антиокислительный эффект на углеводороды топлива. Поверхностная активность некоторых сернистых соединений способствует защите трущихся металлических пар от износа. В целом сернистые соединения нефтепродуктов являются источником нового химического сырья [19], изучение и использование которого практически еще не начато. Содержание серы (или сернистых соединений) в товарных нефтепродуктах приходится строго регламентировать, а следовательно, для получения прямогонных топлив необходимо подбирать нефти с ограниченным содержанием серы или подвергать высокосернистые нефтепродукты более глубокой переработке (каталитический крекинг, гидрирование, гидроочистка и другие методы, в процессе которых сернистые соединения разрушаются).

Содержание и состав сернистых соединений в топливе зависят от содержания и состава их в нефти и от методов ее переработки [20]. В табл. 6 приводятся данные о содержании серы в некоторых нефтях и в получаемых из них керосиновых дистиллятах прямой перегонки.

ТАБЛИЦА 6

Содержание серы в некоторых нефтях и в получаемых из них керосиновых дистиллятах прямой перегонки

| Нефти | Содержание серы, вес % | |
|-------------------------------|------------------------|--------------|
| | в нефти | в дистилляте |
| Смесь малосернистых | 2 | 0,5 |
| | 2 | 0,9 |
| Калифорнийская | 3 | 1,5 |
| » | 2 | 0,8 |
| Западного Техаса | 3 | 1,1 |
| » | 2 | 0,3 |
| Миссисипи | 3 | 0,4 |

Как это видно из табл. 6, в дистиллятах может оказаться различное количество сернистых соединений при одинаковом содержании серы в перерабатываемой нефти. Это обусловлено различным составом сернистых соединений и неодинаковой их стабильностью.

В табл. 7 приведены пределы содержания серы в среднестиллятных товарных фракциях, полученных из приволжских нефтей [21]; эти фракции характеризуются более высоким содержанием серы, чем фракции, полученные, например, из азербайджанских нефтей.

ТАБЛИЦА 7

Содержание серы в товарных нефтепродуктах

| Продукт | Содержание серы, вес. % | |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | из нефти Ромашкинского месторождения | из нефти Радаевского месторождения |
| Автомобильный бензин | 0,06—0,1 | 0,2—0,25 |
| Осветительный керосин | 0,5—0,9 | 0,7—1,3 |
| Дизельное топливо | 0,8—1,3 | 1,9—2,3 |

В газойле каталитического крекинга остается серы 60—66% от ее содержания в сырье, что составляет 0,7—1,1 вес. %.

Содержание сернистых соединений в нефтепродуктах, полученных прямой перегонкой малосернистых азербайджанских не-

фгей, невелико [22]: в керосинах 0,026—0,126%; в дизельных топливах 0,043—0,190%.

В табл. 8 приведен состав сернистых соединений дизельных топлив, содержащих от 0,21 до 1,25 вес. % серы [23].

ТАБЛИЦА 8

Состав сернистых соединений в прямогонных дизельных топливах

| Соединение | Содержание серы, вес. % |
|--|-------------------------|
| Сероводород | Отсутствие |
| Меркаптаны | 0,001—0,036 |
| Элементарная сера | 0—0,030 |
| Сульфиды: | |
| алифатического строения | 0,020—0,144 |
| ароматического строения и тио- фены | 0,030—0,170 |
| Дисульфиды | 0,005—0,059 |
| «Остаточные» сернистые соединения | 0,125—0,914 |

Для товарных реактивных топлив допускается содержание общей серы (в зависимости от нефтяного сырья) 0,1—0,25 вес. % (ГОСТ 10227—62; 9145—59), а для дизельных топлив 0,2—1,0 вес. % (ГОСТ 305—62; 4749—49; 1667—51). Сопоставляя эти требования с данными, приведенными в табл. 6, видно, что для получения стандартных по содержанию серы товарных реактивных и дизельных топлив могут быть использованы лишь отборные нефти. В случае переработки нефтей с повышенным содержанием серы приходится прибегать к компаундированию дистиллятов или их облагораживанию при помощи вторичных процессов, например гидроочистки.

Основная масса сернистых соединений среднестиллятных нефтяных фракций приходится на долю сульфидов (40—85 вес. %) и гомологов тиофенов (до 70 вес. %), относимых иногда к группе остаточных сернистых соединений из-за трудностей их аналитического определения. В известных условиях, особенно при повышенных температурах, сероводород и элементарная сера могут образовываться в качестве вторичных продуктов разрушения более сложных сернистых соединений топлив. Они являются наиболее коррозионноактивными соединениями. Медь и ее сплавы в присутствии сероводорода и элементарной серы разрушаются с большой скоростью. Ни сероводород, ни элементарная сера не должны присутствовать в товарных топливах.

К коррозионноактивным и малостабильным соединениям относятся меркаптаны. Эти соединения кислого характера, имеющие в своем составе сульфгидрильную группу SH. Их содержание в топливах строго ограничивается стандартами. В реактивных топливах, полученных из сернистых нефтей, содержание

меркаптановой серы должно быть не выше 0,005%, для некоторых дизельных топлив — не выше 0,01%. Среди меркаптанов, обнаруживаемых в среднестиллятных нефтяных топливах, сульфгидрильная группа может находиться в алкановой цепи, у цикланового кольца (тиолы, аналоги алкоголей) и у бензольного или нафталинового колец (тиофенолы, аналоги фенолов).

Замечено, что с увеличением температуры выкипания нефтепродуктов и температурной напряженности процесса их получения в составе сернистых соединений возрастает доля гомологов тиофена. Во фракции 300—400 °С туймазинской нефти, предназначенной для получения трансформаторного масла, обнаружены не только производные тиофенов, но и бензотиофенов [24]. Бензотиофены и дибензотиофены найдены в газолевои фракции нефтей Среднего Востока и Венесуэлы [25]. Бензотиофен идентифицирован из прямогонной фракции 200—250 °С одной из нефтей США [26]. Во фракциях каталитического крекинга, кипящих при температуре выше 180 °С, 72% органических примесей составляли сернистые соединения, на 95% состоявшие из гомологов тиофена: моно- и дибензотиофенов.

Производные тиофена, особенно бензотиофена, представляют собой наиболее термически стабильные сернистые соединения. Во фракции 180—200 °С иранских нефтей они составляют 3—40% от всей суммы сернистых соединений, во фракции 200—250 °С — 10—20%. Преимущественно это одно-, двух-, трех- и четырехзамещенные (метильная, этильная группы) тиофена. Установлено присутствие *цис-транс*-тиогидринданов [27].

Из прямогонной фракции 150—325 °С арланской нефти часть сернистых соединений извлекали сульфированием крепкой серной кислотой, а затем восстанавливали в процессе гидролитического расщепления их сульфопроизводных. Среди выделенных таким образом сернистых соединений установлено присутствие алкилтиофенов, алкилбензотиофена (тионафтен) с весьма короткими боковыми цепями, состоящими преимущественно из метильных групп [28].

Меркаптаны и дисульфиды обычно составляют не более 10% от общего содержания сернистых соединений, тем не менее их отрицательная роль весьма велика. Иногда содержание меркаптанов в нефти может быть очень мало. Например, в высокосернистой арланской нефти найдены лишь следы меркаптанов; в некоторых нефтях Восточной Сибири меркаптаны составляют 0,5% от всего содержания серы, равного 1,26% [29]. Общее содержание сернистых соединений возрастает с увеличением температуры кипения углеводородной фракции. Изменяется и их состав. Так, в прямогонной фракции 225—250 °С мухановской нефти сера распределяется между сульфидами и гомологами тиофена приблизительно поровну. Начиная с фракции 250—275 °С и до фракции, выкипающей при 350 °С, доля сульфидной

серы снижается до 30% от общего содержания серы [30]. В газойлевой прямогонной фракции ромашкинской нефти от общего содержания серы 1,46% на долю меркаптанов приходится 0,3%, дисульфидов 0,7%, сульфидов 81,5%, гомологов тиофена 1,5% [31].

Содержание серы в керосиновых прямогонных фракциях типичных нефтей Татарии 1,2—2,3% (отложения карбона) и 0,32—0,71% (отложения девона). Так, в керосино-соляровых фракциях бавлинской нефти (отложения карбона) содержание сероорганических соединений во фракции 180—300°C составляет 7,5%, а во фракции 320—400°C возрастает до 22%.

Во фракциях нефти Ромашкинского месторождения (отложения девона) содержание сероорганических соединений следующее (в вес. %) [32]:

| Фракции, °С | |
|-------------------|----|
| 200—250 | 2 |
| 250—300 | 5 |
| 300—350 | 9 |
| 350—400 | 15 |

Из этих сернистых соединений хроматографически выделены ароматические сульфиды и тиофаны. Соотношение между ними в керосино-соляровых фракциях нефтей отложений девона составляет 6 : 1, а отложений карбона 1 : 1.

Значительное количество гомологов тиофанов обнаружено среди сернистых соединений керосиновых фракций нефтей месторождений Средней Азии [33]. Фракция 150—325°C арланской нефти содержит 1,7% серы, из которой около 70% приходится на долю сульфидов [34]. В керосинах прямой перегонки иранских нефтей (фракция 180—200°C) 60—100% сернистых соединений приходится на долю моноциклических сульфидов, 3—40% — на долю гомологов тиофена, 2—18% — на долю дисульфидов. Во фракции 200—250°C доля сульфидов равна 20—75%, доля гомологов тиофена 10—20%, доля дисульфидов 9—65% [25].

Сульфиды составляют значительную часть сернистых соединений нефтепродуктов. Ниже приведены данные о доле сульфидной серы в продуктах переработки ромашкинской (миннибаевской) и отбензиненной туймазинской девонской нефти. Во фракциях ромашкинской нефти доля сульфидной серы составляет (в вес. %) [35]:

| Фракции, °С | |
|------------------------------|------|
| 175—200 | 100 |
| 200—225 | 96,7 |
| 225—250 | 85,7 |
| 250—275 | 49,0 |
| Газойль (товарный) | 15,6 |

Во фракциях туймазинской девонской нефти* на долю сульфидной серы приходится (в вес. %):

| Фракции, °С: | |
|-------------------|-------|
| 33—80 | 100 |
| 80—130 | 70,83 |
| 130—180 | 39,79 |
| 180—230 | 50,0 |
| 230—245 | 52,41 |

Сульфиды имеют различное химическое строение, однако в целом оно соответствует типам структур углеводородов, в смеси с которыми находятся сульфиды. Особенно много общего наблюдается в строении углеводородных радикалов (характер колец, алкильных боковых и алкановых цепей).

Из среднестиллятных нефтяных фракций выделены и идентифицированы тиоалканы, одно-, двух-, трех- и четырехзамещенные тиоцикланы (пяти- и шестичленные). Боковые цепи представляют собой метил-, этил-, изопропил- и пропилгруппы. Обнаружены бициклические сульфиды цикланового, ароматического и смешанного строения, а также алкано-бициклические сульфиды с конденсированными кольцами. Среди сульфидов значительное место занимают метил-, этил-(одно-, двух- трех- и четырехзамещенные) алкилтиоцикланы с пятичленным циклом (тиофаны) [36, 37]. В более высококипящих углеводородных фракциях содержатся моно-, ди- и трициклические сульфиды (тиоциклосульфиды) [38].

Сульфиды нефтепродуктов представляют собой богатый, еще не использованный источник химического сырья. Извлечение сульфидов из топливных фракций привело бы к значительному улучшению эксплуатационных свойств этих фракций; кроме того, появилась бы возможность квалифицированно использовать высокосернистые дистилляты, не прибегая к их гидроочистке.

Для селективного извлечения сульфидов из среднестиллятных топлив предложен метод экстракции сульфидов 86—91%-ным водным раствором серной кислоты [39]. При помощи этого экстрагента извлекается 94—96% сульфидов от их общего содержания во фракции (без изменения их химического строения).

Значительная часть ди- и полисульфидов представляет собой продукты превращения таких, например, сернистых соединений, как меркаптаны. Во фракциях прямой перегонки дисульфиды составляют от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{20}$ части сульфидов. Во фракциях каталитического крекинга дисульфидов очень мало или совсем нет, поскольку они разлагаются в процессе переработки как менее устойчивые сернистые соединения [40]. Так же как и у всех сернистых соединений, углеводородные радикалы дисульфидов

* Пределы кипения фракций при 5 мм рт. ст.

близки по строению к углеводородам, в среде которых они находятся.

Многообразием химического строения сернистых соединений нефтепродуктов, особенно среднестиллятных фракций, объясняется их различная термическая и химическая стабильность. В целом по своей стабильности сернистые соединения значительно уступают углеводородам, в растворе которых они находятся. Это и является причиной их отрицательного влияния на эксплуатационные свойства топлив.

АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В среднестиллятных фракциях, из которых получают реактивные и дизельные топлива, азотистых соединений настолько мало, что о них можно было бы не упоминать, если бы они не являлись наряду с серу- и кислородсодержащими соединениями материалом, из которого образуются смолы. В смолах топлив всегда обнаруживается значительное количество азотистых соединений, что свидетельствует об их отрицательном влиянии на эксплуатационные качества топлив.

Азотистые соединения нефтей распределяются неравномерно. Больше всего их остается в тяжелых фракциях, выкипающих выше 350—400 °С, и в остаточных продуктах переработки нефти. Так, в бензине ромашкинской нефти азота не обнаружено, во фракции 300—350 °С его содержится 0,03%, во фракции 350—400 °С — 0,05%, во фракции, кипящей выше 550 °С, — 0,25%, а в смолах — 0,64% [41]. Если условно принять молекулярный вес азотистых соединений фракции 300—350 °С равным 200, то при одном атоме азота в молекуле содержание азотистых соединений будет 0,4%; в смолах же (также при одном атоме азота в молекуле и молекулярном весе 500) оно составит около 23%.

В дистиллятах, полученных прямой перегонкой нефти, содержание азота колеблется от 0 до 0,043 вес. %, а в продуктах каталитического крекинга оно составляет 0,001—0,166 вес. % [42]. В топливах каталитического крекинга азотистых соединений может быть больше, чем в продуктах прямой перегонки; это дает основание считать, что часть азотистых соединений является продуктами вторичного происхождения. В керосинах прямой перегонки различных нефтей азота содержится 0,010—0,017 вес. %, в газойле 0,018—0,080 вес. %, а в соляровом дистилляте 0,027—0,084 вес. % [43].

Азотистые соединения нефтепродуктов делятся на основные и нейтральные. Такое разделение условно, но оно позволяет воспользоваться классификацией, построенной на сравнительно удобном принципе — на значительном различии констант диссоциации азотистых соединений, присутствие которых в углеводородных смесях возможно. К азотистым соединениям основного характера относятся соединения, отделяемые при обработке угле-

водородных фракций водными растворами минеральных кислот. Обычно азотистые основания извлекают из углеводородных фракций 25%-ным водным раствором серной кислоты. Иногда азотистые соединения классифицируют как основные и неосновные по результатам потенциметрического титрования хлорной кислотой в смеси равных объемов ледяной уксусной кислоты и бензола. Эта смесь образует гомогенный раствор, в связи с чем устраняется возможность ошибки в результате взаимодействия несмешивающейся углеводородной фазы с водным раствором кислоты [44]. Нейтральные азотистые соединения в этих условиях не извлекаются.

В нефтепродуктах прямой перегонки и крекинг-процессов среди основных азотистых соединений обнаружены преимущественно гетероциклические третичные соединения ряда пиридина и хинолинов. Так, в продуктах переработки азербайджанских нефтей (бузевинской и месторождения Нефтяные Камни), одних из наиболее богатых азотистыми соединениями в СССР, установлено преимущественное присутствие гомологов хинолина [45].

Из фракции 118—320°C джаркурганской нефти (Узбекская ССР), содержащей 0,18% азотистых оснований на фракцию, серной кислотой выделены и идентифицированы 2,3-диметил-8-этилхиолин, 2,3-диметил-8-*n*-пропилхиолин, 2,3,4-триметил-8-*n*-пропилхиолин [46]. Все они являются одно-, двух-, трех- и четырехзамещенными соединениями с короткими цепями, представляющими метил-, этил-, реже пропилгруппы. Интересно, что среди азотистых соединений нефтепродуктов почти не обнаружено аминов алканового и цикланового строения. Изредка присутствуют следы первичных ароматических аминов. Азотистые соединения основного характера в дистиллятах нефти составляют 25—35% всей суммы азотистых соединений [47].

Предполагается, что кислые соединения, например карбоновые кислоты и меркаптаны, могут связываться с азотистыми соединениями основного характера. При этом образуются высокомолекулярные соединения с двумя и более различными гетероатомами — с серой, азотом и кислородом. Масс-спектрометрически среди азотистых соединений молекулярного веса 220—320 обнаружены бифункциональные системы, содержащие в кольце не только азот, но и серу [48].

По-видимому, среди гомологов пиридина и хинолина имеются соединения с боковыми ненасыщенными цепями, обладающие весьма низкой стабильностью. Косвенно существование таких соединений подтверждается значительными иодными числами азотистых соединений основного характера, выделенных из смол топлива Т-1 и крекинг-керосина [49].

К нейтральным азотистым соединениям относятся пиррол, индол, карбазол и их производные. В нефтепродуктах могут присутствовать следы порфиринов и их комплексов с металлами. Из азотистых соединений нейтрального характера особенно низкой стабильностью отличаются пиррол и его гомологи [50].

Из-за малой концентрации и сложного состава азотистые соединения нефтепродуктов изучены недостаточно. Между тем новые, повышенные требования к качеству топлив и сырью, предназначенному для контактно-каталитических процессов, приводят к необходимости расширения и углубления работ, связанных с исследованием состава, свойств и методов извлечения азотистых соединений нефтепродуктов.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В отличие от сернистых и азотистых соединений, содержание которых в топливе зависит от их количества в сырье, кислородные соединения не только переходят из нефти в дистилляты, но и накапливаются за счет окисления наименее стабильных компонентов топлива в условиях его хранения и применения.

Кислородные соединения представлены продуктами различного молекулярного веса, перешедшими в дистиллят из нефти и образующимися на всех ступенях окислительных превращений компонентов, составляющих топлива. Среди них часть соединений характеризуется низким молекулярным весом (осколочные соединения) и растворяется в воде (низкомолекулярные перекиси, соединения с карбонильной, гидроксильной и карбоксильной группами). Большая часть кислородных соединений представлена мономерами, растворенными в углеводородной смеси. Остальные являются продуктами дальнейшего окислительного уплотнения различной глубины. Мономеры, достигшие известной глубины окислительного уплотнения, относятся к растворимым в топливе смолам.

К кислородным соединениям топлив относятся следующие:

| Тип соединения | Соединения |
|-----------------------------------|-------------------|
| С перекисной группой | Гидроперекиси |
| С гидроксильной группой | Спирты; фенолы |
| С карбонильной группой | Альдегиды |
| » | Кетоны |
| С карбоксильной группой | Кислоты |
| С эфирной группой | Сложные эфиры |
| | Простые эфиры |
| Полифункциональные соединения | Оксикислоты и др. |

Кроме продуктов окисления углеводородов, в топливе содержатся продукты различной глубины окисления некоторой части сернистых и азотистых соединений.

Таким образом, ассортимент кислородных соединений в топливе может быть очень разнообразным.

Состав кислородных соединений среднедистиллятных топлив и его изменение под влиянием различных факторов изучены мало, несмотря на то, что влияние процессов окисления на эк-

сплуатационную характеристику топлив огромно. Несколько большее внимание уделялось монокарбонным кислотам как сырью, пригодному для получения синтетических моющих средств и для других целей.

Состав и количество кислородных соединений в дистиллятных топливах постоянно изменяются. Скорость и характер изменений зависят от состава исходного материала, химического строения кислородных соединений и условий, под воздействием которых развиваются процессы окисления (температура, давление, количество и концентрация кислорода в зоне окисления, продолжительность окисления).

Содержание кислородных соединений в керосинах прямой перегонки нефти может достигать 0,2—0,5%, в газойлево-соляровой фракции 0,5—1,0%, в керосино-газойлевой фракции каталитического крекинга 0,7—1,5%. Обычно эти кислородные соединения содержат 7—10% кислорода. На 65—85% они перегоняются в вакууме в виде светло-желтых жидкостей, которые представляют в основном смесь мономеров, образовавшихся на различных ступенях окисления, а также кислородных соединений, перешедших в дистиллят из сырья.

Исследование мономеров кислородных соединений, извлеченных из крекинг-керосинов и топлив прямой перегонки типа Т-1 и ТС-1, показало, что все они в основном характеризуются близкими по строению алкан-, алкен- и алкидиенароматическими моно-, ди- или полициклическими радикалами с одной и более боковыми цепями. В сумме боковые цепи ароматического кольца содержат не более 8—9 углеродных атомов. Смесь кислородных соединений с такими углеводородными радикалами характеризуется значительным иодным числом. Очевидно, что кислород присоединяется не по месту ненасыщенной связи, хотя присутствие ее и определяет склонность молекулы к активному окислению.

Количество образующихся в топливе кислородных соединений — мономеров определяется в значительной мере скоростью автоокисления и дальнейшего превращения вновь образовавшихся соединений. В наибольшем количестве в топливе содержатся стабильные в данных условиях кислородные соединения: в основном спирты и сложные эфиры. Перекиси как наиболее реакционноспособные вещества быстро распадаются, а также подвергаются другим превращениям. Соединения с карбонильной группой не могут сохраняться в топливе в значительных количествах из-за их склонности к конденсации с образованием высокомолекулярных соединений и к окислению в кислоты. Кислоты являются преимущественно вторичными продуктами окисления соединений с карбонильными и гидроксильными группами. Часть кислот при взаимодействии со спиртами превращается в эфиры, а часть окисляется до соединений типа оксикислот, образующих сложные системы, которые относятся к смолам. Свободных ки-

слот, появляющихся в результате автоокисления топлив, очень мало по сравнению со всей суммой кислородных соединений дистиллята.

Приволжские парафинистые нефти содержат кислот в 20—30 раз меньше, чем нафтенно-ароматические азербайджанские. Общее содержание кислот, в том числе переходящих в дистиллят из нефти, возрастает с температурой кипения фракций. В керосиновой фракции прямой перегонки содержится 0,01—1,08% кислот, в газойлевой 0,04—1,60% [43]. Преобладающая часть этих кислот переходит из нефти во фракцию при ее получении, не являясь таким образом продуктом непосредственного окисления компонентов топлива. Имеются нефти, очень богатые кислотами. Так, во фракции 200—370°C румынской нефти верхнего горизонта содержится 6,5—7,2% нафтенных кислот. Это максимальное количество кислот, найденное в аналогичных нефтяных фракциях [51].

Основная масса кислот, находящихся в нефтях, приходится на высококипящие продукты. В керосине их менее 1% от общего содержания кислот в нефти. Нефтяные кислоты характеризуются в основном циклановыми структурами и поэтому носят название нафтенных кислот.

К кислородным соединениям, образующимся в условиях высокотемпературных процессов, относятся фенолы. Они склонны к окислению с образованием высокомолекулярных уплотненных систем. В нефти и продуктах ее перегонки фенол практически отсутствует, а его гомологов очень мало; их количество соизмеримо с количеством кислот. Фенолы, выделенные через феноляты из лигроино-керосиновой фракции прямой перегонки азербайджанских нефтей, составили 10% всей суммы кислородных соединений (мономеров). Структура фенолов отвечала моно-; 1,3-ди-; 1,2-ди-; 1,3,5-; 1,2,3-тризамещенным бензольного кольца и др. Таким образом, фенолы представляли собой окисбензольные кольца с короткими алкильными заместителями нормального и разветвленного строения [52].

Основная масса мономеров кислородных соединений, накапливающихся в среднестиллятных топливах, приходится на долю нейтральных соединений: спиртов, гликолей, простых и сложных эфиров и небольшого количества соединений с карбонильной группой. Спирты, гликоли, простые и сложные эфиры являются сравнительно стабильными соединениями. Возможность их накопления в углеводородной фракции для последующего извлечения и использования в качестве целевых продуктов может представлять самостоятельный интерес. При этом химическая промышленность получила бы новое сырье при одновременной стабилизации топлива за счет удаления окисленных компонентов. В лигроино-керосиновых фракциях прямой перегонки нефтей нейтральные кислородные соединения составляют 90—95% от всей суммы мономеров.

Выделенная из крекинг-керосинов смесь спиртов (через их борные эфиры) имела следующую характеристику [19]:

| | |
|--|--|
| Пределы кипения при 2 мм рт. ст., °С | 136—152 |
| Иодное число, г I ₂ на 100 г | 216 |
| Гидроксильное число, мг КОН на 1 г | 348 |
| Молекулярный вес | 177 |
| Плотность ρ_4^{20} | 1,0596 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,5450 |
| Фенолы | Отсутствие |
| Элементарный состав, % | |
| С | 79,82; 79,74 |
| Н | 8,43; 8,50 |
| О | 11,70; 11,76 |
| Эмпирическая формула | C _{11,7} H ₁₅ O _{1,3} |
| Гомологический ряд углеводородного радикала | C _n H _{2n} —8,4 |
| Количество двойных связей на среднюю молекулу | 0,85 |
| Количество гидроксильных групп на среднюю молекулу | 1,1 |

Смесь состояла главным образом из одноатомных ненасыщенных спиртов с небольшой, по-видимому, примесью гликолей, углеводородный радикал которых характеризовался алкено- и алкадиеноароматической структурой. Спиртов в крекинг-керосине оказалось по крайней мере в 3—4 раза больше, чем фенолов.

Смесь кислородных соединений — мономеров, извлеченных из лигроино-керосиновых фракций, полученных прямой перегонкой азербайджанских нефтей, имела следующую характеристику:

| | |
|--|---------------|
| Гидроксильное число, мг КОН на 1 г | 107,6 |
| Эфирное число (сложные эфиры), мг КОН на 1 г | 12 |
| Кислотное число, мг КОН на 1 г | 0,1 |
| Карбонильное число, мг O ₂ на 1 г | 23,1 |
| Содержание фенолов | Следы |
| Цвет | Светло-желтый |

В табл. 9 приведена характеристика спиртов, выделенных через борные эфиры из кислородных соединений прямогонных топлив Т-1 (азербайджанские нефти) и ТС-1 (приволжские нефти) [19].

Как видно из таблицы, спирты, извлеченные из лигроино-керосиновых фракций нефтей различного происхождения, имеют весьма близкие показатели. Спирты, содержащиеся в топливах, полученных из сернистых нефтей, оказались загрязненными некоторым количеством (до 20%) сернистых соединений.

В основном это ненасыщенные одноатомные алкилароматические спирты. По составу и химическому строению спирты прямогонных среднестиллятных нефтяных фракций мало отличаются от спиртов крекинг-фракций с такими же пределами кипения, хотя количество их различно. В крекинг-фракциях спиртов обна-

Характеристика смеси спиртов, содержащих в топливах Т-1 и ТС-1 прямой перегонки

| Показатели | Из топлива Т-1 | Из топлива ТС-1 |
|---|---|--|
| Плотность ρ_4^{20} | 0,9841 | 0,9893 |
| Показатель преломления n_D^{20} | 1,5260 | 1,5247 |
| Молекулярный вес | 185 | 207 |
| Пределы выкипания, °С | 93—125 (при 2 мм рт. ст.) | 128—144 (при 5 мм рт. ст.) |
| Иодное число, г I ₂ на 100 г | 167,6 | 168,5 |
| Гидроксильное число, мг КОН на 1г | 262 | 238,2 |
| Элементарный состав (средний), %: | | |
| С | 80,17 | 80,35 |
| Н | 10,42 | 10,05 |
| S | 0,58 | 2,99 |
| О (по разности) | 8,83 | 6,50 |
| Эмпирическая формула | C _{12,4} H _{16,3} S _{0,03} O _{1,02} | C _{13,9} H _{20,8} S _{0,2} O _{0,85} |
| Гомологический ряд углеводородного радикала | C _n H _{2n-5,5} | C _n H _{2n-7} |
| Число ненасыщенных связей, приходящихся на молекулу (в расчете на средний молекулярный вес) . | 1,2 | 1,4 |

руживается намного больше, чем во фракциях прямой перегонки.

Методом инфракрасной спектроскопии было показано, что выделенные через борные эфиры спирты характеризовались бензольным кольцом с двумя или тремя ненасыщенными заместителями нормального и изомерного строения. Среди соединений с карбонильными группами преобладали кетоны с алкенароматическими углеводородными радикалами. Значительное количество кислородных мономеров должно быть отнесено к соединениям, связанным кислородной мостиковой связью — простым эфирам. Углеводородные радикалы таких эфиров представляют собой в основном ароматические кольца с насыщенными и ненасыщенными боковыми цепями. Хроматографией на силикагеле или окиси алюминия соединения с кислородной мостиковой связью удается селективно отделить от всей суммы кислородных соединений при использовании в качестве десорбента петролейного эфира.

Автоокислению в условиях окружающей среды и при малом нагреве (до 70 °С) подвергаются более или менее однотипные углеводороды топлив, независимо от происхождения нефти и способа их производства. К ним относятся ароматические углеводороды с боковыми ненасыщенными цепями, затем, по мере их расходования, в реакцию окисления вовлекаются такие же структуры, но с насыщенными боковыми цепями и, наконец, другие структуры углеводородов. Выводы о структуре углеводородов, подвергающихся автоокислению при хранении лигроино-

жеросиновых фракций, были позже подтверждены результатами исследований и дизельных нефтяных топлив различного происхождения [53].

Органическая часть (углеводороды, сернистые, азотистые и кислородные соединения) реактивных и дизельных топлив представляет собой весьма сложную смесь. Общим для соединений, входящих в смесь, является следующее.

1. Углеводороды, сернистые, азотистые и кислородные соединения (мономеры) в пределах топливной фракции характеризуются близкими молекулярными весами и числом углеродных атомов в молекуле.

2. Алканы нормального и изомерного строения, цикланы, ароматические углеводороды, углеводороды смешанной структуры, а также углеводородные радикалы сернистых, азотистых и кислородных соединений (одно-, двух-, трех-, реже четырехзамещенные) имеют небольшое количество боковых коротких цепей (метил-, этил-, реже пропильных групп).

3. Алкен- и алкадиенароматические радикалы сообщают углеводородам, сернистым и кислородным соединениям нестабильность, выражающуюся в повышенной склонности к автоокислению и окислительному уплотнению даже при низких температурах окружающего воздуха.

СМОЛЫ

К смолам, содержащимся в составе топлива, следует отнести высокомолекулярные органические неуглеводородные примеси (кислородные, сернистые, азотистые соединения), представляющие продукты главным образом окислительного уплотнения и присутствующие в углеводородной среде в растворенном виде. Они являются полимерами как бы начального процесса уплотнения (димеры, тримеры), поскольку продукты более глубокого уплотнения не могли бы сохраняться в растворе топлива. Такие смолы не перегоняются в пределах температур выкипания углеводородной смеси, которой они сопутствуют; для этого требуется значительно более высокая температура нагрева. Их молекулярный вес намного превышает молекулярный вес углеводородов, в растворе которых они находятся. Смолы представляют собой темные вязкие вещества, способные под влиянием различных факторов, особенно температуры и света, уплотняться до состояния аморфного твердого тела. Обычно смолы составляют 10—30% всей суммы кислородных соединений, выделяемых из топлив хроматографическим путем. Если последовательно и исчерпывающе выделять кислородные соединения десорбентами с повышающейся полярностью, например петролевым эфиром, затем бен-

золем и, наконец, метанолом, то уже бензолом будет выделяться некоторая часть смол, а метанолом оставшаяся часть смол, непосредственно не растворяющихся в топливе; последние удерживаются в топливе благодаря буферным растворителям, представляющим собой мономерные кислородных соединений.

В топливе Т-1 такие смолы составляют 3—4%, а в топливе ТС-1 их содержание достигает 7—8% от всей суммы кислородных соединений, извлеченных хроматографическим путем. Это количество соответствует 45—100 г/т топлива [54].

В табл. 10 приведен элементарный состав мономеров и смол, растворимых в топливах Т-1 и ТС-1 [55].

ТАБЛИЦА 10

Элементарный состав (в %) неуглеводородных примесей — мономеров и смол, растворимых в среднестиллятных топливах (средние данные)

| Элементы | Топливо Т-1 | | Топливо ТС-1 | |
|-------------|-------------|-------|--------------|-------|
| | мономеры | смолы | мономеры | смолы |
| С | 82,16 | 72,89 | 72,07 | 71,65 |
| Н | 10,66 | 9,68 | 9,60 | 8,63 |
| S | 2,46 | 3,27 | 5,36 | 5,75 |
| N | 0,41 | 0,48 | 0,94 | 1,28 |
| О | 4,29 | 13,68 | 12,03 | 12,79 |

Как видно из данных табл. 10, смолы отличаются от мономеров значительно бóльшим содержанием кислорода.

Смолы состоят в основном из циклических, главным образом ароматических систем, нарастающих по месту различных функциональных групп. Этот процесс был прослежен при снятии ИК-спектров кислородных соединений различной степени уплотнения, выделенных хроматографически из прямогонных топлив Т-1 и ТС-1. С увеличением степени уплотнения на спектрограммах сокращается число пиков, характеризующих наличие у мономеров функциональных групп [56].

В продуктах каталитического крекинга смол содержится больше, чем в продуктах прямой перегонки нефти.

Содержание смол в углеводородной фракции возрастает с увеличением ее молекулярного веса и температуры выкипания. Содержание в углеводородной фракции смол, особенно компонентов, которые в условиях эксплуатации вызывают их увеличение, — весьма важное мерило качества современных и тем более перспективных реактивных и дизельных топлив.

СОЕДИНЕНИЯ С ЗОЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

В среднестиллятных топливах обнаруживаются следы соединений (главным образом металлов и кремния), содержащих зольные элементы. Это подтверждается образованием при сжи-

гании топлива золы, количество которой может достигать 0,003—0,006 вес. % от топлива.

Соединения с зольными элементами могут присутствовать в углеводородной среде в виде раствора. Однако, по-видимому, основная их часть находится в виде мелкодисперсной суспензии с частицами размерами, характерными для коллоидной системы, т. е. менее 1 мк. Укрупнение этих частиц под влиянием различных условий сопровождается частичным разрушением коллоидной системы и образованием выпадающей из топлива твердой фазы. В растворе будут находиться продукты взаимодействия металлов (например, меди, железа) с агрессивными компонентами топлива (например, меркаптанами, дисульфидами, органическими кислотами, фенолами и др.). Чем больше органический радикал, тем выше растворимость в топливе такого комплексного металлоорганического соединения.

В топливе могут присутствовать металлы (продукты износа механизмов), окислы металлов (продукты окислительной коррозии), сульфиды металлов (продукты взаимодействия с сернистыми соединениями вторичного происхождения: элементарной серой и сероводородом), почвенная пыль, содержащая неорганические соли и окислы металлов, а также кремний и его соединения.

Спектральными методами анализа в золе топлив обнаруживаются различные металлы, но больше всего металлов, с которыми топливо контактировало перед его исследованием.

ВОДА

Вода в топливе бывает гигроскопичная и эмульсионная, а при отрицательных температурах и суспензионная. Количество гигроскопичной (растворимой) воды колеблется от 0,002 до 0,006 вес. %; оно зависит от химического состава топлива, пределов его выкипания, температуры топлива и окружающего воздуха, а также от содержания влаги в воздухе, с которым соприкасается топливо.

Между содержанием воды, растворенной в топливе и находящейся в окружающем воздухе, существует постоянное равновесие. В зависимости от изменения температурных условий и давления равновесие смещается. В одном случае это смещение равновесия сопровождается увеличением количества влаги, растворенной в топливе (понижение температуры топлива и содержания влаги в воздухе), в другом — ее уменьшением (понижение температуры топлива и содержания влаги в воздухе). Избыточная влага, ранее растворенная в топливе, выпадая из раствора, образует с топливом эмульсию. Начальное состояние этой двухфазной системы характеризуется наличием мельчайших частиц воды в углеводородной среде, размер которых характерен для коллоидных смесей. Дальнейшие изменения, происходящие под влиянием различных условий, приводят к укрупнению капель воды и их медленному отстою. При отрицательных температу-

рах на известной стадии формирования капли эмульсионной воды замерзают в виде веретенообразных игольчатых кристаллов льда; эти кристаллы обычно не только располагаются в толще топлива, но и сосредоточиваются на его поверхности, а также обильно покрывают внутреннюю крышку и свободные от топлива стенки резервуара, поскольку их температура, как правило, ниже температуры топлива. Топливо со взвешенными кристаллами льда представляет собой как бы подвижную систему — суспензию.

Литература

1. Ле Р., Измайлов Р. М., Урманчеев Ф. А., Липатова И. П., Изд. АН СССР, ОХН, № 1, 109 (1961).
2. Амирханова Н. Г., Виробяц Р. А., Мартынов А. А., Нечаева М. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 38 (1960).
3. Николоева В. Г., Зверева Е. В., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 467.
4. Howes D. A., Rampton H. C., J. Inst. Petrol., 35, № 306, 419 (1949).
5. Rossini F. D., Petrol. Ref., 26, № 1, 103 (1947).
6. Топчиев А. В., Нифонтова С. С., Покровская Е. С. и др., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 461.
7. Робинзон Е. А., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 177.
8. Мухамедова Л. А., Батурова М. Х., Изв. Казанск. ФАН СССР, Сер. хим. н., № 6, 87 (1961).
9. Белопольская С. И., Ходжаев Г., Бутова Е. Г., Узб. хим. ж., 7, (2), 47 (1963).
10. Shorov D., Georgieva K. V., Докл. Болгарск. АН, 15, № 2, 163 (1962).
11. Наметкин С. С., Покровская Е. С., Степанцова Т. Г., ДАН СССР, 74, № 1, 69 (1950).
12. Nixon A. C., Thogre R. E., J. Chem. Eng. Data, 7, № 3, 429 (1962).
13. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 28, № 8, 899 (1955).
14. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 26, № 10, 1039 (1953).
15. Мамедалиев Г. М., Рзаева Ф. Д., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР 1957, стр. 369.
16. Джил А. В. Е., Шнурман Р., Кендрик Е. и др., Труды IV Международного нефтяного конгресса, т. 6, Гостехиздат, 1956, стр. 181.
17. Энтин И. Г., Силантьева А. Г., Гостунская И. В., Хромов С. И., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 417.
18. Рапопорт И. Б., Миловидова Н. В., Черняк С. М., Химия и технология топлив и масел, № 2, 3 (1957).
19. Чертков Я. Б., Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, Изд. «Химия», 1964.
20. Nelson W. L., Oil and Gas J., 54, № 16, 149 (1955).
21. Сулимов А. Д., Лобеев М. В., Кожин И. Н. и др., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. 1, изд. БашФАН СССР, 1958, стр. 135.
22. Намазов И. И., Хешимов Х. Х., Айвазова С. А., Азерб. нефт. хоз., № 2, 33 (1960).
23. Scafe E. T., Petrol. Ref., 25, № 9, 87 (1946).
24. Кроль Б. Б., Розанова З. И., Рожденственская А. А., Химия и технология топлив и масел, № 5, 26 (1963).

25. Hoog H., Riman C. H., Third Petroleum Congress the Hague, Leiden, 4, 1951, p. 282.
26. Coleman H. I. a. oth., J. Chem. Eng. Data, 7, № 3, 464 (1961).
27. Birch S. F., Cullum T. V., Dean R. A., Denyer R. L., Ind. Eng. Chem., 47, № 2, 240 (1955).
28. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Демишев В. Н., Нефтехимия, 6, № 2, 309 (1966)
29. Мхчиань М. А., Баранова З. Н. и др., Химия и технология топлив и масел, № 12, 1 (1964).
30. Гордаш Ю. Т., Шевчик А. М. и др., ДАН БССР, 6, № 7, 442 (1962).
31. Grinzler H., Toufar W., Chem. Techn., 13, № 7—8, 447 (1961).
32. Виробяню Р. А., Нечаева М. Н., Русецкая Г. М. и др., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. 4, Гостоптехиздат, 1961, стр. 113.
33. Румянцова А. З., Валиуллина Ф. М., Чайко В. П., в сб. «Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций», Изд. АН СССР, 1957, стр. 154.
34. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Демишев В. Н., Нефтехимия, 5, № 5, 741 (1965).
35. Лукьяница В. Г., Гальперн Г. Д., Труды Института нефти АН СССР, 8, 76 (1956).
36. Оболенцев Р. Д., Гориков Д. М., Золотухина О. М. и др., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», т. 7, Изд. «Химия», 1964, стр. 156
37. Birch S. F., J. Inst. Petrol., 39, № 352, 185 (1953).
38. Brown R. H., Mauseron S., Ind. Eng. Chem., 44, № 11, 2620 (1952).
39. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Демишев В. Н., Изв. высш. школы, Нефть и газ, № 8, 65 (1965).
40. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., ЖПХ, 31, № 5, 1384 (1958).
41. Безингер Н. Н., Гальперин Г. Д., Севастьянова Г. И., в сб. «Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах», Изд. АН СССР, 1959, стр. 67.
42. Ward L. F., Moore R. T., Ball J. S., Anal. Chem., 25, № 7, 1070 (1953).
43. Добрянский А. Ф., Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948.
44. Richter F. P. a. oth., Ind. Eng. Chem., 44, № 11, 2601 (1952)
45. Ашумов Г. Г., Мефтахетдинова Р. Х., Труды АЗНИИ по переработке нефти. вып. 3, 1958, стр. 45.
46. Гусинская С. Л., ДАН УзССР, № 11, 33 (1958).
47. Hatch L. E., Petrol. Ref., 32, № 6, 105 (1953).
48. Lанс., Anal. Chem. Acta, 22, № 3, 239 (1960).
49. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Афанасьева Н. А., ЖПХ, 33, № 9, 1883 (1960).
50. Ball J. S., Wander-Werf C. A., Waddington G., Lake G. R., Proc. Am. Petrol. Inst., 34, Sect. 6, Interdivisional, 62 (1954).
51. Maas W. F., Buchspiess-Paulents E., Stinsky F., Seifen—Öle—Fette—Wachse, 86, № 1, 15 (1960).
52. Чертков Я. Б., Шишкина М. В., Афанасьева Н. А., ЖПХ, 35, № 11, 2460 (1962)
53. Энглин Б. А., Клопов Б. Н., Степанова Л. С., ЖПХ, 32, № 12, 2733 (1959).
54. Чертков Я. Б., Энглина Г. Б., Химия и технология топлив и масел, № 3, 55 (1965).
55. Чертков Я. Б., Энглина Г. Б., Нефтепереработка и нефтехимия, № 3, 24 (1965).
56. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф. и др., Химия и технология топлив и масел, № 2, 47 (1966).

ПЛОТНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Плотность и молекулярный вес являются весьма важными характеристиками топлив.

ПЛОТНОСТЬ

Плотность среднестиллятных топлив позволяет выявить их эксплуатационные свойства, играющие существенную роль в условиях транспортирования и хранения, при определении разовой загрузки топливом баков машин; при определении энергетического запаса, отвечающего объему загружаемого топлива. Наконец, от плотности зависят основные физико-химические характеристики топлив: пределы выкипания, молекулярный вес составляющих углеводородов, характер распыла в данных условиях и другие параметры, которыми определяются огневые качества топлив [1].

Плотность углеводородов изменяется с изменением их молекулярного веса и химического строения даже в пределах одного гомологического ряда (табл. 11) [2].

Как видно из табл. 11, углеводороды с более компактно и симметрично расположенными углеродными атомами в молекуле характеризуются более высокой плотностью. Такой же особенностью отличаются алкилмоноциклические (ароматические и циклановые) углеводороды.

Плотности углеводородов различных классов, близких по молекулярным весам и пределам выкипания, неодинаковы. Это видно на примере узких фракций однотипных по строению углеводородов, которые выделены из среднестиллятных топлив, полученных в заводских условиях из различного нефтяного сырья (табл. 12) [3]. Для углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, но различных по химическому строению плотность возрастает в следующем направлении: *n*-алканы → *n*-алкены → изоалканы → изоалкены → алкилциклопентаны → алкилциклогексаны → алкилбензолы → алкилнафталины. Различия в плотностях углеводородов, составляющих топливные смеси, достигают 15—20%. В пределах гомологических рядов

**Плотность ρ_4^{20} смесей углеводородов
различных классов**

| Пределы кипения. °С | Алканы | | Цикланы | | Ароматические углеводороды | |
|---------------------|------------------|---------------|------------------|---------------|----------------------------|---------------|
| | молекулярный вес | ρ_4^{20} | молекулярный вес | ρ_4^{20} | молекулярный вес | ρ_4^{20} |
| 100—150 | 114,4 | 0,7412 | 139,1 | 0,8207 | 109,4 | 0,8399 |
| | | | | | 110,6 | 0,8315 |
| | | | | | 117,3 | 0,8522 |
| 150—200 | 164,4 | 0,7573 | 139,1 | 0,8107 | 128 | 0,8385 |
| | | | 142 | 0,7926 | 129,6 | 0,8744 |
| | | | 143,5 | 0,7996 | 129,8 | 0,8831 |
| | | | 145,6 | 0,7985 | 131,7 | 0,8513 |
| | | | 147,2 | 0,8148 | 134,9 | 0,8777 |
| | | | 149,7 | 0,7995 | 138,8 | 0,8768 |
| | | | 158,7 | 0,7995 | 146,5 | 0,8780 |
| | | | 196,4 | 0,8230 | 151,1 | 0,8988 |
| | | | 162,4 | 0,8764 | | |
| 200—250 | 174,8 | 0,7762 | 165 | 0,8112 | 136,2 | 0,8855 |
| | | | 167,5 | 0,8164 | 148 | 0,8770 |
| | | | 168 | 0,8321 | 152 | 0,8649 |
| | | | 169,6 | 0,8421 | 153,7 | 0,8950 |
| | | | 170,6 | 0,8262 | 156,5 | 0,9011 |
| | | | 172,4 | 0,8130 | 158,9 | 0,9045 |
| | | | 180,2 | 0,8178 | 159,2 | 0,9024 |
| | | | 184,5 | 0,8266 | 163,9 | 0,9066 |
| | | | 224,2 | 0,8273 | 163,9 | 0,9173 |
| | | | 172 | 0,9037 | | |
| | | | 172 | 0,9037 | | |
| 250—300 | 226,2 | 0,8037 | 183,8 | 0,8368 | 152,3 | 0,9210 |
| | | | 196,3 | 0,8223 | 166,3 | 0,8761 |
| | | | 197,3 | 0,8283 | 172,4 | 0,9092 |
| | | | 213,5 | 0,8566 | 182 | 0,9147 |
| | | | 216 | 0,8404 | 195 | 0,9362 |
| | | | 222,6 | 0,8413 | 202,1 | 0,9268 |
| | | | 234,3 | 0,8567 | 215,3 | 0,9366 |
| | | | 215,3 | 0,9366 | | |

ностью и химическим строением углеводородов с числом углеродных атомов 5—20 [6].

Из приведенных на рис. 13—15 данных видно, что относительная плотность алканов зависит не только от числа углеродных атомов, но и от их расположения в молекуле. Максимальную плотность имеют алканы с тремя и более метильными группами в молекуле, расположенными при одном углеродном атоме или рядом. Более высокая плотность наблюдается у алканов разветвленного строения. Для этого число боковых цепей должно быть возможно большим, расположение их компактным, а длина цепей может ограничиваться лишь одной метильной группой. Так, относительная плотность *n*-додекана составляет 0,7487, а 2,2,3,4,5,5-гексаметилгексана — 0,7925. Для алканов с числом уг-

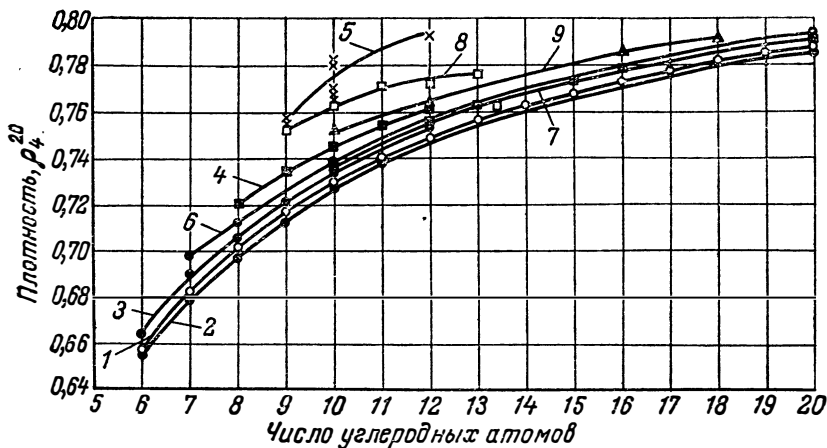


Рис. 13. Зависимость между плотностью и числом углеродных атомов в молекуле алканов:

1 — алканы нормального строения; 2 — алканы с одной метильной группой у второго углеродного атома; 3 — алканы с одной метильной группой у третьего углеродного атома; 4 — алканы с двумя метильными группами у третьего и четвертого углеродных атомов; 5 — алканы с тремя и более метильными группами у первого, второго, третьего и других углеродных атомов, расположенных рядом; 6 — алканы с одной этильной группой у третьего углеродного атома; 7 — алканы с одной пропильной группой у четвертого углеродного атома; 8 — алканы с двумя этильными группами у разных углеродных атомов; 9 — алканы с двумя этильными группами у одного углеродного атома.

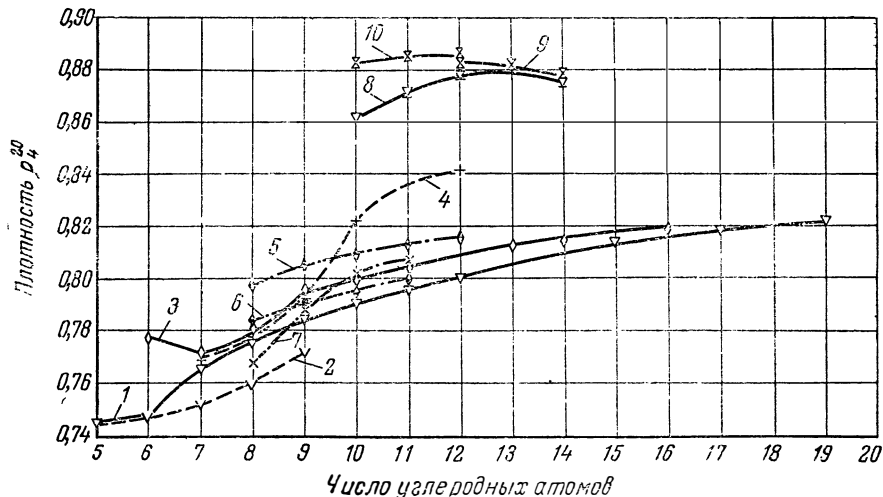


Рис. 14. Зависимость между плотностью и числом углеродных атомов в молекуле цикланов:

1 — циклопентан с боковой цепью нормального строения; 2 — циклопентан с метильными группами в положении 1, 2, 3, 4; 3 — циклогексан с боковой цепью нормального строения; 4 — циклогексан с метильными группами в положении 1, 2, 3, 4, 5, 6; 5 — циклогексан с боковыми цепями в ортоположении; 6 — то же в метаположении; 7 — то же в параположении; 8 — дициклопентилы; 9 — дициклогексилы; 10 — декалин с боковой цепью нормального строения.

леродных атомов в молекуле от C_6 до C_{20} плотность изменяется от 0,66 до 0,79; для цикланов с таким же числом углеродных атомов в молекуле — от 0,75 до 0,88.

Для цикланов наблюдается такая же закономерность, как и для алканов. С увеличением числа боковых цепей и при более компактном их расположении в молекуле плотность заметно возрастает.

Плотность цикланов C_8 — C_{12} с боковыми цепями, расположенными в ортоположении, 0,795—0,815; при расположении боковых цепей в метаположении она равна 0,785—0,800.

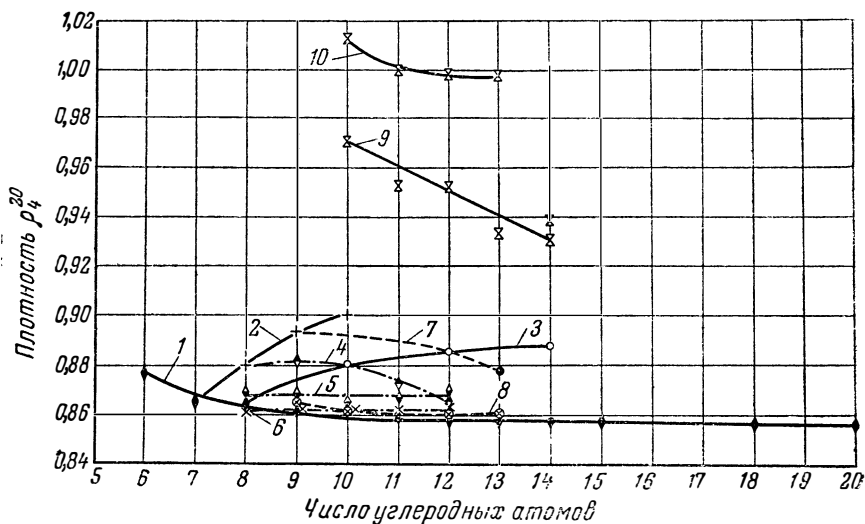


Рис. 15. Зависимость между плотностью и числом углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов:

1 — бензольное кольцо с боковой цепью нормального строения; 2 — с метильными группами в положении 1, 2, 3, 4; 3 — с этильными группами в положении 1, 2, 3, 4; 4 — с боковыми цепями в ортоположении; 5 — с боковыми цепями в метаположении; 6 — с боковыми цепями в параположении; 7 — с боковыми цепями в положении 1, 2, 3; 8 — с боковыми цепями в положении 1, 3, 5; 9 — тетралин и его производные; 10 — бициклические ароматические углеводороды (ряд нафталина).

Плотность цикланов по мере увеличения числа метильных групп, находящихся в положении 1, 2, 3, 4, 5, 6, резко возрастает. Изомеры моноциклических ароматических углеводородов с одинаковым молекулярным весом, так же как алканов и цикланов, имеют тем большую плотность, чем больше боковых цепей, компактно расположенных в бензольном кольце. Плотность бензольных углеводородов с боковыми цепями в ортоположении выше, чем углеводородов с таким же молекулярным весом, но с боковыми цепями в мета- и тем более в параположении.

В гомологическом ряду алкилароматических углеводородов плотность уменьшается при переходе к структурам с более длин-

ными боковыми цепями, хотя в некоторых случаях это правило не выдерживается.

Наибольшая плотность наблюдается у бициклических углеводородов. Для бицикланов величина ρ_4^{20} приближается к 0,88, для углеводородов ряда нафталина — к единице.

Смиттенберг [7] на основании экспериментальных данных предложил формулы для вычисления плотности углеводородов пяти гомологических рядов. Формулы (табл. 13) включают лишь одну переменную величину: число атомов углерода C в молекуле или молекулярный вес M . Эти формулы можно использовать для углеводородов, застывающих при температуре ниже 20°C . Отклонения вычисленных при помощи формул значений плотности от экспериментальных данных находятся в пределах ошибки определения.

ТАБЛИЦА 13

Расчетные формулы для определения плотности ρ смесей углеводородов одностипного строения

| Углеводороды | $\rho = \rho_{20} - \frac{K}{C + Z}$ | $\rho = \rho_{20} - \frac{K'}{M + Z'}$ |
|---------------------------------------|---|--|
| <i>n</i> -Алканы | $\rho = 0,8513 - \frac{1,3100}{C + 0,82}$ | $\rho = 0,8513 - \frac{18,374}{M + 9,5}$ |
| <i>n</i> - α -Алкены | $\rho = 0,8513 - \frac{1,1465}{C + 0,44}$ | $\rho = 0,8513 - \frac{16,081}{M + 6,2}$ |
| <i>n</i> -Алкилциклопентаны . . . | $\rho = 0,8513 - \frac{0,5984}{C}$ | $\rho = 0,8513 - \frac{8,393}{M}$ |
| <i>n</i> -Алкилциклогексаны | $\rho = 0,8513 - \frac{0,5248}{C}$ | $\rho = 0,8513 - \frac{0,7361}{M}$ |
| <i>n</i> -Алкилбензолы | $\rho = 0,8513 - \frac{0,0535}{C - 4,00}$ | $\rho = 0,8513 - \frac{0,750}{M - 50,1}$ |

Плотность углеводородов и их смесей изменяется с температурой. При изменении температуры реактивного топлива на 50°C объем его изменяется на 3—5% — увеличивается при нагреве и уменьшается при охлаждении [3]. Зная плотность при одной температуре, можно ее пересчитать для другой температуры с достаточной точностью по формуле:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} \pm \gamma (t - 20)$$

где ρ_4^t — плотность при $t^\circ\text{C}$; ρ_4^{20} — плотность при 20°C .

Среднюю температурную поправку γ можно вычислить по формуле [8]:

$$\gamma = (18,310 - 13,233 \rho_4^{20}) 10^{-4}$$

Влияние высоких давлений на сжимаемость жидких углеводородов и их смесей невелико. Под давлением 100 ат плотность среднестиллятного топлива возрастает всего лишь на 2—3%. Даже очень высокое давление не приводит к существенному изменению плотности углеводородов (табл. 14) [9].

ТАБЛИЦА 14

Влияние избыточного давления на плотность 1,1-дифенилэтана

| Давление ат | Относительная плотность | | | Давление ат | Относительная плотность | | |
|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|
| | при 37,8 °С | при 60 °С | при 98,9 °С | | при 37,8 °С | при 60 °С | при 98,9 °С |
| 1 | 0,9860 | 0,9689 | 0,9387 | 1800 | 1,0588 | 1,0465 | 1,0263 |
| 200 | 0,9931 | 0,9770 | 0,9480 | 2200 | 1,0705 | 1,0587 | 1,0395 |
| 400 | 1,0068 | 0,9916 | 0,9652 | 2600 | 1,0812 | 1,0700 | 1,0517 |
| 600 | 1,0169 | 1,0012 | 0,9764 | 3000 | 1,0911 | 1,0802 | 1,0626 |
| 1000 | 1,0321 | 1,0182 | 0,9955 | 3400 | 1,0999 | 1,0896 | 1,0726 |
| 1400 | 1,0461 | 1,0333 | 1,0119 | | | | |

Величина, обратная плотности, называется удельным объемом, что соответствует объему единицы массы жидкости или газа при данных температуре и давлении. С увеличением температуры удельный объем жидкости возрастает, а с увеличением давления уменьшается (табл. 15) [10].

Для расчетов часто требуется знать плотность паров углеводородов или топливных смесей. Плотность насыщенных паров углеводородных смесей зависит от фракционного состава и температуры.

Бударов [11] вывел закономерности, устанавливающие температурную зависимость между давлением и плотностью насыщенных паров углеводородов, входящих в состав топлив. На этом основании составлена номограмма, изображенная на рис. 16. Зная плотность насыщенных паров углеводородов или их смесей при одной температуре, можно рассчитать их плотность при другой температуре. Данные номограммы справедливы для температурных пределов от —50 до 150 °С.

В табл. 16 приведены данные о давлении и плотности насыщенных паров керосина прямой перегонки [12].

От плотности зависят многие физико-химические характеристики топлив и индивидуальных углеводородов. На основании этой зависимости составлены и используются различные номограммы, облегчающие расчеты и позволяющие легко определить значение неизвестных, но зависимых величин. На рис. 17 приведена номограмма, основанная на зависимости между плотностью дизельных топлив, их средней температурой кипения (температура выкипания 50% объема при стандартной разгонке) и цетано-

**Удельный объем нормальных алканов
в зависимости от избыточного давления и температуры**

| Давление <i>ат</i> | Удельный объем (в см ³ /г) при температуре, °С | | | | | | |
|-----------------------|---|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 30 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |

n-Ундекан

| | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 1,3646 | 1,3928 | 1,4706 | 1,5634 | 1,6762 | 1,8565 | 2,4796 |
| 50 | 1,3572 | 1,3843 | 1,4576 | 1,5418 | 1,6455 | 1,7844 | 1,9837 |
| 100 | 1,3503 | 1,3762 | 1,4467 | 1,5236 | 1,6131 | 1,7308 | 1,8790 |
| 200 | 1,3376 | 1,3617 | 1,4255 | 1,4955 | 1,5708 | 1,6600 | 1,7680 |
| 300 | 1,3263 | 1,3488 | 1,4076 | 1,4702 | 1,5372 | 1,6116 | 1,6982 |
| 500 | 1,3065 | 1,3267 | 1,3782 | 1,4308 | 1,4873 | 1,5461 | 1,6090 |
| 1000 | 1,2631 | 1,2347 | 1,3252 | 1,3647 | 1,4055 | 1,4445 | 1,4883 |
| 1500 | 1,2390 | 1,2535 | 1,2877 | 1,3197 | 1,3523 | 1,3823 | 1,4174 |
| 2000 | 1,2156 | 1,2286 | 1,2586 | 1,2369 | 1,3140 | 1,3394 | 1,3716 |
| 3000 | 1,1789 | 1,1901 | 1,2144 | 1,2348 | 1,2563 | 1,2771 | 1,3022 |
| 5000 | 1,1276 | 1,1351 | 1,1540 | 1,1689 | 1,1847 | 1,1986 | 1,2143 |

n-Тридекан

| | | | | | | | |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | 1,3348 | 1,3607 | 1,4316 | 1,5142 | 1,6161 | 1,7569 | 1,9907 |
| 50 | 1,3281 | 1,3530 | 1,4204 | 1,4966 | 1,5862 | 1,7011 | 1,8576 |
| 100 | 1,3219 | 1,3459 | 1,4105 | 1,4812 | 1,5615 | 1,6615 | 1,7840 |
| 200 | 1,3105 | 1,3330 | 1,3920 | 1,4558 | 1,5249 | 1,6050 | 1,6979 |
| 300 | 1,3002 | 1,3214 | 1,3761 | 1,4335 | 1,4959 | 1,5644 | 1,6406 |
| 500 | 1,2821 | 1,3013 | 1,3496 | 1,3982 | 1,4507 | 1,5041 | 1,5624 |
| 1000 | 1,2466 | 1,2625 | 1,3010 | 1,3377 | 1,3763 | 1,4119 | 1,4529 |
| 1500 | 1,2195 | 1,2335 | 1,2661 | 1,2959 | 1,3270 | 1,3543 | 1,3874 |
| 2000 | 1,1975 | 1,2101 | 1,2387 | 1,2657 | 1,2913 | 1,3149 | 1,3457 |
| 3000 | 1,1628 | 1,1737 | 1,1969 | 1,2213 | 1,2369 | 1,2562 | 1,2805 |
| 5000 | 1,1139 | 1,1210 | 1,1389 | 1,1527 | 1,1682 | 1,1814 | 1,1972 |

n-Гептадекан

| | | | | | | | |
|------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0 | — | 1,3201 | 1,3831 | 1,4548 | 1,5361 | 1,6439 | 1,7726 |
| 50 | — | 1,3135 | 1,3737 | 1,4407 | 1,5158 | 1,6062 | 1,7169 |
| 100 | — | 1,3075 | 1,3648 | 1,4283 | 1,4980 | 1,5790 | 1,6732 |
| 200 | — | 1,2965 | 1,3496 | 1,4058 | 1,4677 | 1,5367 | 1,6126 |
| 300 | — | 1,2865 | 1,3362 | 1,3871 | 1,4437 | 1,5044 | 1,5689 |
| 500 | — | 1,2689 | 1,3133 | 1,3569 | 1,4044 | 1,4512 | 1,5038 |
| 1000 | — | 1,2343 | 1,2701 | 1,3035 | 1,3393 | 1,3706 | 1,4083 |
| 1500 | — | 1,2080 | 1,2385 | 1,2656 | 1,2947 | 1,3188 | 1,3494 |
| 2000 | — | 1,1866 | 1,2133 | 1,2386 | 1,2623 | 1,2839 | 1,3128 |
| 3000 | — | 1,1527 | 1,1746 | 1,1909 | 1,2114 | 1,2295 | 1,2528 |
| 5000 | — | 1,1029 | 1,1197 | 1,1319 | 1,1472 | 1,1593 | 1,1753 |

вым числом [13]. Плотность топлив и углеводородов — весьма важная характеристика, при помощи плотности подсчитывают объемную теплоту сгорания, вес заправленного топлива при известном объеме, степень распыла топлива, подаваемого в зону сгорания, и др. В Приложениях 2 и 3 приводятся плотности индивидуальных углеводородов различного химического строе-

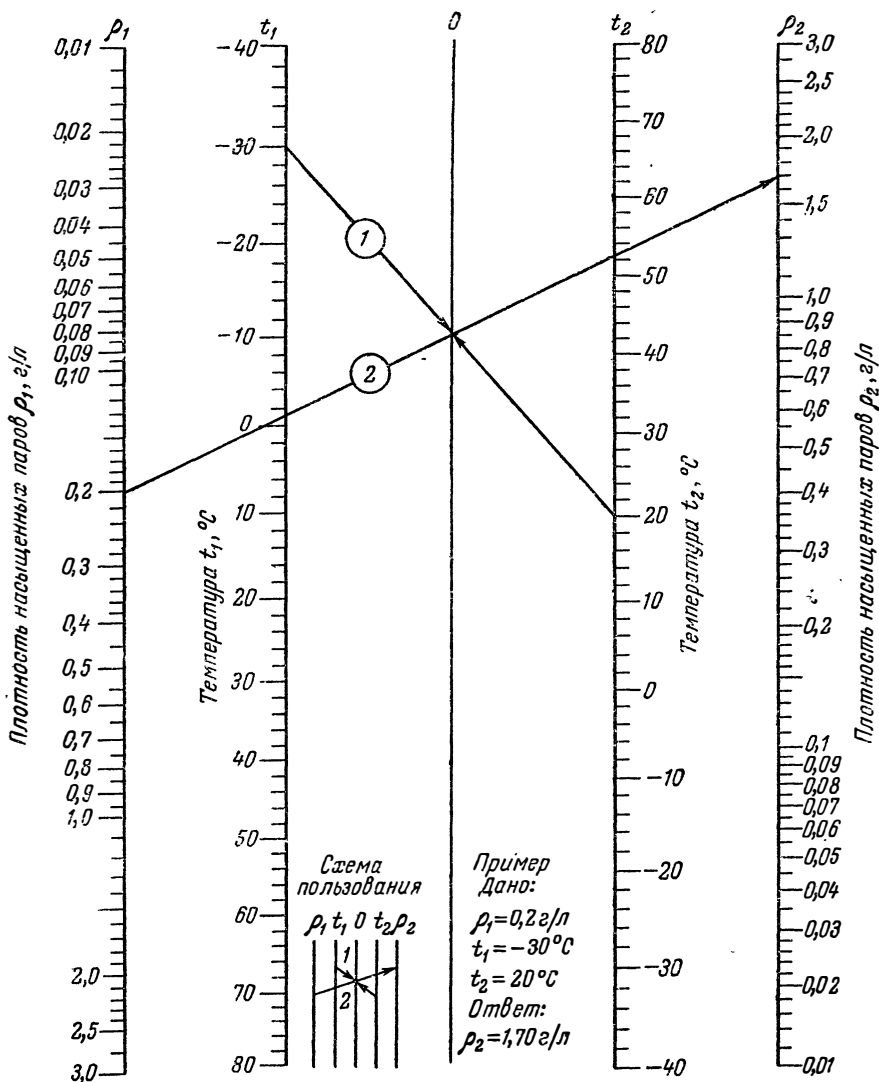


Рис. 16. Номограмма для определения плотности насыщенных паров углеводов при различных температурах.

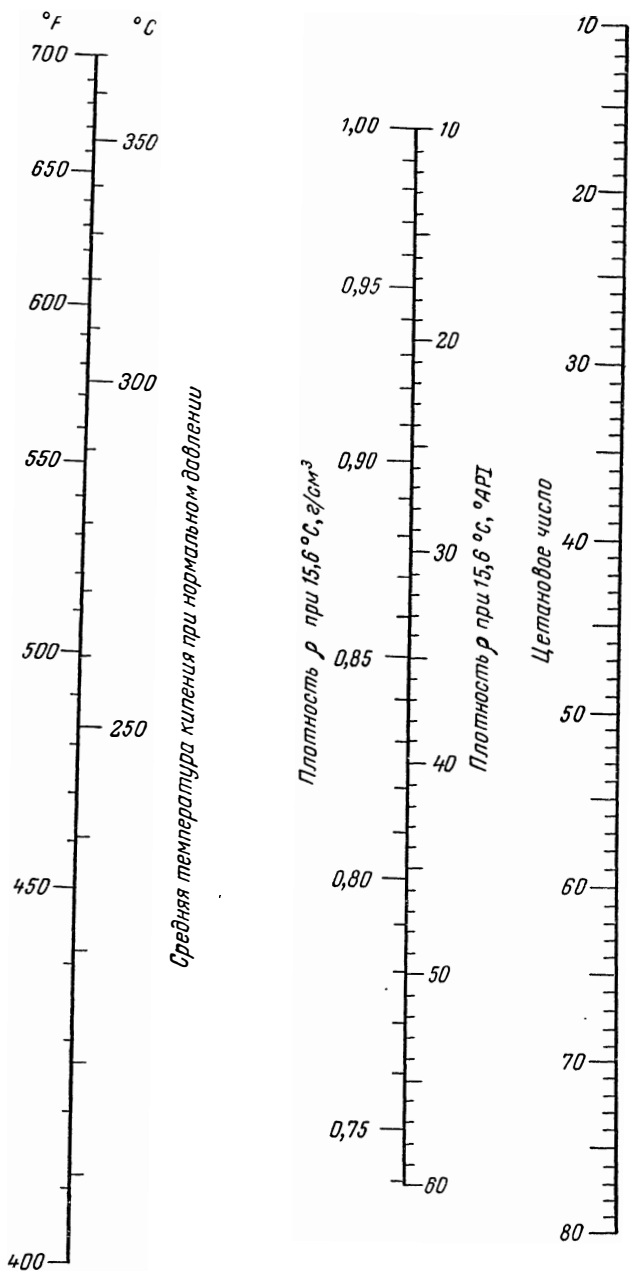


Рис. 17. Номограмма зависимости средней температуры кипения (50% объема) и цетанового числа от плотности дизельного топлива.

**Давление и плотность насыщенных паров керосина
прямой перегонки**

| Температура, °С | Давление мм рт. ст. | $\rho \cdot 10^3$ г/см ³ | Молекулярный вес керосина | Температура, °С | Давление мм рт. ст. | $\rho \cdot 10^3$ г/см ³ | Молекулярный вес керосина |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 21 | 5 | — | — | 146,5 | 494,0 | 2,427 | 128,5 |
| 85,5 | 82,7 | 0,435 | 117,5 | 148 | 517 | 2,546 | 129 |
| 102,5 | 136,3 | 0,716 | 123,0 | 150,8 | 551,5 | 2,695 | 129,2 |
| 107,5 | 159,6 | 0,834 | 123,8 | 151,0 | 557 | 2,729 | 129,3 |
| 128,8 | 297,7 | 1,506 | 127,0 | 152,8 | 581 | 2,837 | 129,3 |
| 129,0 | 300,6 | 1,525 | 127,2 | 154,7 | 611 | 2,967 | 129,5 |
| 131,3 | 320 | 1,612 | 127,0 | 160,5 | 708 | 3,425 | 151 |
| 139,3 | 404 | 2,018 | 128,4 | 163,5 | 756 | 3,645 | 131 |
| 142,5 | 440,6 | 2,195 | 129,2 | 164,5 | 784 | 3,776 | 131,2 |

ния, которые могут являться составляющими компонентами топливных смесей [14, 15].

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Величина молекулярного веса углеводородов часто используется в технологических и аналитических расчетах. Весьма полезна условная величина «среднего» молекулярного веса для фракции, представляющей смесь различных органических соединений.

ТАБЛИЦА 17

**Средний молекулярный вес азербайджанских нефтей,
вычисленный по теплопроводности**

| Месторождение нефтей | Плотность г/см ³ | Теплопроводность кал/(см·сек·град) | Молекулярный вес | |
|----------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------|--------------|
| | | | вычисленный | определенный |
| Сурахань | 0,863 | 315 | 273 | 265—263 |
| | 0,895 | 350 | 255 | |
| | 0,891 | 323 | 275 | |
| Биби-Эйбат | 0,875 | 338 | 258 | 268—252 |
| | 0,887 | 333 | 266 | |
| | 0,884 | 338 | 261 | |
| | 0,878 | 325 | 270 | |

Для определения молекулярного веса широко используют метод криоскопии (по понижению точки замерзания растворителя после введения навески исследуемого вещества) и эбулиоскопии (по повышению точки кипения системы). Точность этих методов 5—6%. Вычисляют молекулярный вес M по формуле [16]:

$$M = K \frac{m}{G \Delta t}$$

**Средний молекулярный вес и плотность
пятидесятиградусных углеводородных фракций**

| Пределы выкипания | Углеводороды | Средний молекуляр- ный вес | ρ_4^{20} | Состав смесей вес. % |
|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|---|
| 100—150 | Алканы | 114,4 | 0,7412 | Цикланы 22,5; ал- каны 77,5 Цикланы 41,4; ал- каны 58,6 Цикланы 68,4; ал- каны 31,6 Цикланы 90,8; ал- каны 9,2 |
| | Цикланы | 139,1 | 0,8207 | |
| | Смесь алканов и цикланов | 111,5 | 0,7312 | |
| | То же | 121,3 | 0,7362 | |
| | » | 125,2 | 0,7634 | |
| | » | 133 | 0,7906 | |
| | Моноциклические аромати- ческие | 109,4 | 0,8399 | |
| | То же » | 110,6 117,3 | 0,8312 0,8522 | |
| 150—200 | Алканы | 164,4 | 0,7573 | |
| | Цикланы | 139,1 | 0,8107 | |
| | » | 142 | 0,7926 | |
| | » | 143,5 | 0,7996 | |
| | » | 145,6 | 0,7985 | |
| | » | 147,2 | 0,8148 | |
| | » | 149,7 | 0,8014 | |
| | » | 158,7 196,4 | 0,7995 0,8230 | |
| 150—200 | Смесь алканов и цикланов | 131,7 | 0,7662 | Цикланы 60,4; ал- каны 39,6 Цикланы 55,8; ал- каны 44,2 Цикланы 91; алка- ны 9 Цикланы 95,8; ал- каны 4,2 |
| | То же | 131,8 | 0,7514 | |
| | » | 144,0 | 0,7939 | |
| | » | 149,4 | 0,7959 | |
| | Моноциклические аромати- ческие | 128 | 0,8885 | |
| | То же | 129,6 | 0,8744 | |
| | » | 129,8 | 0,8831 | |
| | » | 131,7 | 0,8513 | |
| | » | 134,9 | 0,8777 | |
| | » | 138,8 | 0,7669 | |
| | » | 146,5 | 0,8780 | |
| | » | 151,1 | 0,8988 | |
| | » | 162,4 | 0,8764 | |

| Пределы выкипания | Углеводороды | Средний молекуляр- ный вес | ρ_4^{20} | Состав смесей вес. % |
|----------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------|--|
| 200—250 | Алканы | 174,8 | 0,7762 | Цикланы 18,5; ал- каны 81,5 Цикланы 64,5; ал- каны 35,5 Цикланы 60; алка- ны 40 Цикланы 70,8; ал- каны 29,2 |
| | Цикланы | 165 | 0,8112 | |
| | » | 167,5 | 0,8164 | |
| | » | 168 | 0,8321 | |
| | » | 169,6 | 0,8421 | |
| | » | 170,6 | 0,8262 | |
| | » | 172,4 | 0,8130 | |
| | » | 180,2 | 0,8178 | |
| | » | 184,5 | 0,8266 | |
| | » | 224,2 | 0,8273 | |
| | Смесь алканов и цикланов | 148 | 0,7611 | |
| | То же | 156,5 | 0,7895 | |
| | » | 164,4 | 0,7963 | |
| | » | 164,4 | 0,8014 | |
| | Моноциклические аромати- ческие | 136,2 | 0,8855 | |
| | То же | 148 | 0,8773 | |
| | » | 152 | 0,8649 | |
| » | 153,7 | 0,8950 | | |
| » | 156,5 | 0,9011 | | |
| » | 158,9 | 0,9045 | | |
| » | 159,2 | 0,9024 | | |
| » | 163,9 | 0,9066 | | |
| » | 168,9 | 0,9173 | | |
| » | 172 | 0,9037 | | |
| 250—300 | Алканы | 226,2 | 0,8037 | Цикланы 14; алка- ны 86 |
| | Цикланы | 183,8 | 0,8368 | |
| | » | 196,3 | 0,8223 | |
| | » | 197,3 | 0,8283 | |
| | » | 213,5 | 0,8566 | |
| | » | 216 | 0,8404 | |
| | » | 222,6 | 0,8413 | |
| | » | 234,3 | 0,8567 | |
| | Смесь алканов и цикланов | 189,2 | 0,7858 | |
| | Моноциклические аромати- ческие | 152,5 | 0,9210 | |
| | То же | 166,3 | 0,8761 | |
| | » | 172,4 | 0,9092 | |
| | » | 182 | 0,9147 | |
| » | 195 | 0,9362 | | |
| » | 202,1 | 0,9268 | | |
| » | 215,3 | 0,9366 | | |
| 300—350 | Цикланы | 263 | 0,8545 | Цикланы 22,6; ал- каны 77,4 |
| | Смесь алканов и цикланов | 238,6 | 0,8073 | |
| | Моноциклические аромати- ческие | 180,2 | 0,8782 | |
| | То же | 239,5 | 0,9237 | |

где K — постоянная, характеризующая растворитель; m — количество исследуемого вещества; G — масса растворителя; Δt — температурная депрессия (повышение точки кипения или понижение точки замерзания смеси растворителя с навеской исследуемого вещества).

Молекулярный вес вещества можно определить расчетным путем при помощи других его показателей, например по теплопроводности [17]:

$$M = B \frac{\rho}{\lambda}$$

где B — постоянная величина, равная для нефтепродуктов 10^5 ; ρ — плотность вещества, $г/см^3$; λ — теплопроводность.

Теплопроводность жидкостей может быть определена методом тонкого слоя [18].

Сходимость величин молекулярного веса, рассчитанных по теплопроводности и определенных экспериментально, довольно высокая. Это видно на примере некоторых азербайджанских нефтей (табл. 17).

Средний молекулярный вес нефтяных фракций тем выше, чем выше их температура выкипания. Молекулярный вес соединений с одинаковым числом атомов углерода в молекуле возрастает в следующем порядке: ароматические углеводороды \rightarrow циклены \rightarrow цикланы \rightarrow алкены \rightarrow алканы.

Так же будет изменяться молекулярный объем, поскольку ароматические углеводороды имеют наибольшую, а алканы наименьшую плотность.

В табл. 18 приведены средний молекулярный вес и плотность пятидесятиградусных фракций углеводородов, однотипных по химическому строению и составляющих современные реактивные и дизельные топлива [3]. Эти значения представляют интерес, поскольку фракции выделены из товарных продуктов, полученных из нефтей различных месторождений путем прямой перегонки.

Литература

1. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, 1964
2. Doss M. P., Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, 1943.
3. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Топлива для реактивных двигателей, Изд. «Недра», 1964.
4. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953.
5. Добрянский А. Ф., Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948.
6. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Рудаков В. В., Нефт. хоз., № 12, 53 (1954).
7. Smittenberg J., Mulder D., Rec. trav. chim., 67, 826 (1948).
8. Дубровкин Н. Ф., Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, Госэнергоиздат, 1962.

9. Lowitz D. A., Spencer J. W., Webb W., Schiessler R. W., J. Chem. Phys., 30, № 1, 73 (1959).
10. Doolittle A. K., J. Chem. Eng. Data, 9, № 2, 275 (1964).
11. Бударов И. П., Потери от испарения моторных топлив при хранении, ВНИИСТглавгаз СССР, 1961.
12. Баламутова З. А., Труды МАИ, вып. 132, Сборник, 1961, стр. 123.
13. Marston G. E., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., 40, № 9, 265 (1961).
14. Teggs E., Brennst. Chem., 39, № 7—8, 57 (1958).
15. Best R. J., J. Chem. Eng. Data, 8, № 2, 267 (1963).
16. Вейганд К., Методы эксперимента в органической химии, ч. 3, Издательство, 1951.
17. Раманзаде М. Г., Изв. высш. учебн. завед. Нефть и газ, № 3, 79 (1959).
18. Раманзаде М. Г., Осипова В. А., ДАН АзССР, 4, 53 (1948).

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ И ОХЛАЖДАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

Основным критерием качества топлива является количество теплоты, выделяющейся при его сжигании. Весьма важно также знать о возможности использования топлива перед его сжиганием в двигателе в качестве охлаждающего агента, необходимого для многих теплонапряженных узлов авиационных и ракетных систем.

ЭНЕРГОЕМКОСТЬ

Важнейшей характеристикой топлива является его энергоемкость, или теплота сгорания. Под энергоемкостью (или теплотой сгорания) следует понимать количество теплоты, выделившейся при полном сгорании единицы массы или объема топлива и замеренной при постоянных давлении и температуре (обычно при 25°C).

В технике пользуются значением низшей теплоты сгорания 1 кг (весовой) или 1 л (объемной) топлива. Низшая теплота сгорания топлива (расчетная) получается уменьшением значения высшей теплоты сгорания (экспериментальной) на количество тепла, затраченного для испарения некоторых продуктов сгорания, которые при нормальной температуре являются жидкостями. В основном — это вода, которая выводится из двигателя с продуктами сгорания в парообразном состоянии. При этом исходят из того, что тепло образования водяных паров теряется безвозвратно.

В том случае, когда среди продуктов сгорания топлива не оказывается соединений, конденсирующихся при нормальной температуре, например при сжигании CO в CO₂, высшая и низшая теплоты сгорания равны.

Для работы современных карбюраторных, дизельных и ракетных двигателей важно знать также теплоту сгорания рабочей смеси, состоящей из горючего и окислителя, в количестве, достаточном для полного сгорания горючего. При этом наибольшая теплота сгорания будет у рабочей смеси, в которой стехиометрическое соотношение топливо:окислитель α равно 1.

Значение низшей теплоты сгорания рабочих смесей, состоящих из паров углеводов с воздухом, приближается к 667—674 ккал/кг.

Углеродные топлива характеризуются высокой теплотой сгорания. Продуктами их полного сгорания являются, главным образом, двуокись углерода и вода. Лишь водород, бериллий и бор имеют больше теплоты сгорания, чем углеводороды. Однако при их использовании в качестве топлив возникают весьма сложные проблемы, которые здесь не рассматриваются. По эксплуатационным свойствам углеводороды как топлива отличаются значительными преимуществами.

Теплоту сгорания определяют сжиганием навески топлива в калориметрической бомбе, заполненной кислородом под давлением. Метод этот сложен, и для его осуществления требуются специальные условия.

Для определения теплоты сгорания при помощи расчетов широко пользуются эмпирическими формулами, точность которых составляет $\pm 2-3\%$.

В основу эмпирических расчетных формул, составленных различными авторами, положены следующие данные.

1. *Элементарный состав топлива.* В этом случае исходят из того, что теплота сгорания топлива равна сумме теплот сгорания отдельных элементов его составляющих.

2. *Количество кислорода (воздуха), необходимого для сгорания топлива.* В основу эмпирических формул положено количество кислорода, необходимое для полного сгорания элементов, составляющих топливо. Наибольшей точностью из формул этого типа отличается формула Коновалова [1]:

$$Q^H = 3050 K$$

где Q^H — низшая теплота сгорания топлива, ккал/кг; K — количество кислорода, необходимого для сгорания единицы массы топлива, рассчитываемое по формуле:

$$K = \frac{8/3 C + 8 H - O}{100}$$

где C , H , O — содержание углерода, водорода и кислорода в топливе, вес. %.

3. *Теплота образования.* Эмпирические формулы основаны на законе Гесса, из которого следует, что теплота сгорания топлива соответствует разности между теплотой образования сжигаемого топлива и суммой теплот образования конечных продуктов его сгорания (воды, двуокиси углерода и др.).

4. *Физико-химические характеристики топлива.* Для углеводородных жидких топлив, состоящих в основном из двух элементов — углерода и водорода, устанавливается определенная зависимость между отношением этих элементов, температурой их выкипания, анилиновой точкой, плотностью, строением углеводо-

родов и другими физико-химическими показателями, с одной стороны, и теплотой сгорания — с другой.

Для углеводородных топлив, имеющих плотность от 0,510 до 0,990, весовая теплота сгорания может быть определена с точностью до 3—5% (для фракций алканового основания до 1—1,5%) по формулам Крагоэ:

$$Q^v = 12\,400 - 2100 \rho^2$$
$$Q^h = 11\,088 + 757 \rho - 2100 \rho^2$$

где ρ — плотность топлива при 15 °С; Q^v — высшая теплота сгорания, ккал/кг; Q^h — низшая теплота сгорания, ккал/кг.

Установлено, что при использовании этой формулы наименьшая погрешность составляет 40 ккал/кг; для смесей ароматических углеводородов с алканами наибольшая погрешность достигает 400—530 ккал/кг.

Лаврентьев [2] предложил эмпирическую формулу для расчета низшей весовой теплоты сгорания по значению показателя преломления:

$$Q^h = 18\,600 - 5730 n_D^{20}$$

Для товарных реактивных топлив максимальное отклонение вычисленных данных, определенных экспериментально, составляет ± 95 ккал/кг при среднем отклонении $\pm 1,4$ ккал/кг. Неудовлетворительные результаты получаются для узких нефтяных фракций, индивидуальных углеводородов, особенно ароматических углеводородов, для которых величина отклонения превосходит 400 ккал/кг.

Более точные результаты (отклонение ± 20 —25 ккал/кг), в том числе для ароматических углеводородов, дает формула, в которой используется показатель преломления и анилиновая точка:

$$Q^h = 7,5 t_A - 2865 n_D^{20} + 14\,080$$

где t_A — анилиновая точка, °С.

Для среднестиллятных нефтяных топлив можно достаточно точно рассчитать низшую весовую теплоту сгорания, зная содержание водорода, по формуле [3]:

$$Q^h = 8150 + 122,2 H$$

где H — содержание водорода, вес. %.

Многие авторы считают, что наибольшая точность достигается при использовании расчетных формул, в которых представлена зависимость между теплотой сгорания, плотностью и анилиновой точкой среднестиллятных топлив [4, 5]. Результаты расчета при использовании такой зависимости приняты во всех спецификаци-

ях США и других стран на реактивные топлива наравне со значениями, определенными экспериментально. Для керосинов отклонения от экспериментальных данных составляют 12—14 ккал/кг, максимальные отклонения ± 45 ккал/кг [6]. Небольшое содержание олефинов в керосинах существенно не влияет на результаты. Для алкилатов и индивидуальных углеводородов, кипящих в пределах керосиновых фракций, этот метод мало пригоден.

В спецификациях на реактивные топлива приводится коэффициент теплопроводности, представляющий собой произведение плотности, выраженной в $^{\circ}\text{API}$ (ASTM D 287-55), и анилиновой точки в $^{\circ}\text{F}$ (ASTM D 611-55T) [7], изменяющейся с температурой сгорания топлива по линейной зависимости. В результате проверки этого метода на многочисленных образцах реактивных топлив нашей страны была предложена формула [8]:

$$Q^H = 9939 + 0,0615 \cdot K \text{ (ккал/кг)}$$

где K — коэффициент теплотворности топлива, численно равный произведению плотности топлива в $^{\circ}\text{API}$ и анилиновой точки в $^{\circ}\text{F}$. Плотность определяется при $15,6^{\circ}\text{C}$ по ГОСТ 3900—47, а анилиновая точка — методом равных объемов (ОСТ 17872 М. И. 20К-40). Для получения плотности в $^{\circ}\text{API}$, а анилиновой точки в $^{\circ}\text{F}$ пользуются переводными таблицами, приведенными в работах [9, 10].

При использовании этой формулы можно получить результаты с точностью до 0,12% и максимальным отклонением 0,43% для нефтепродуктов плотностью $\rho_{15,6}^{15,6} = 0,8448—0,7585$ ($36—55^{\circ}\text{API}$), имеющих анилиновую точку $51—178,3^{\circ}\text{C}$ ($124—173^{\circ}\text{F}$) и коэффициенты теплотворности в пределах от 4414 до 8969.

Некоторая ошибка получается при наличии в топливе серы. Так, при 1% серы значение теплоты сгорания для керосина может быть завышено приблизительно на 60 ккал/кг. Поэтому для расчета низшей теплоты сгорания предлагается формула, учитывающая содержание серы [5]:

$$Q_S^H = [1 - 0,01 \cdot \%S] Q^H + 43,7 \cdot \%S$$

где Q^H — теплота сгорания топлива, содержащего серу, ккал/кг; Q_S^H — теплота сгорания, рассчитанная для топлива по анилиновой точке и плотности без учета содержания серы, ккал/кг; $\%S$ — содержание серы в топливе, вес. %.

Зная плотность $\rho_{15,6}^{15,6}$ и вязкость топлива (в сст) при $37,8^{\circ}\text{C}$, по номограмме (рис. 18) можно определить анилиновую точку в $^{\circ}\text{C}$, а затем перевести в $^{\circ}\text{F}$. Отклонения для керосинов от данных, полученных стандартным методом, не превышают $\pm 2\%$ [11].

Ниже приведены коэффициенты теплотворности и значения низшей весовой теплоты сгорания для различных реактивных топлив, рассчитанные по формуле.

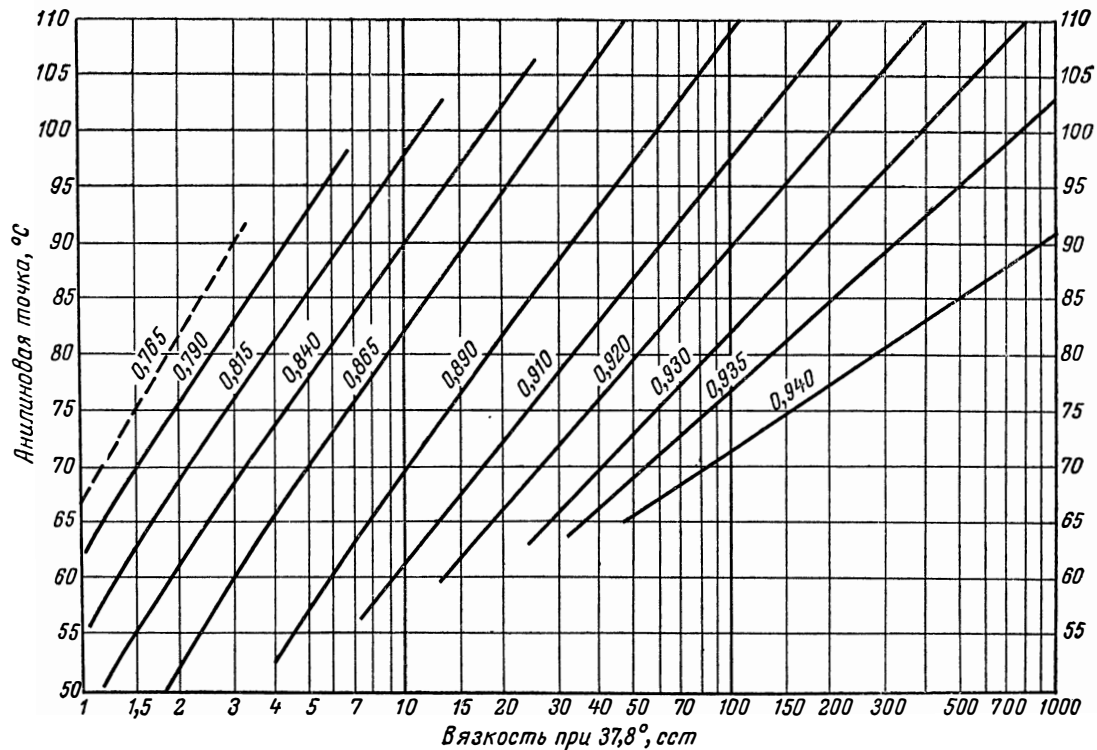


Рис. 18. Номограмма зависимости для углеводородных топлив между анилиновой точкой, вязкостью и плотностью $\rho_{15,6}^{15,6}$.

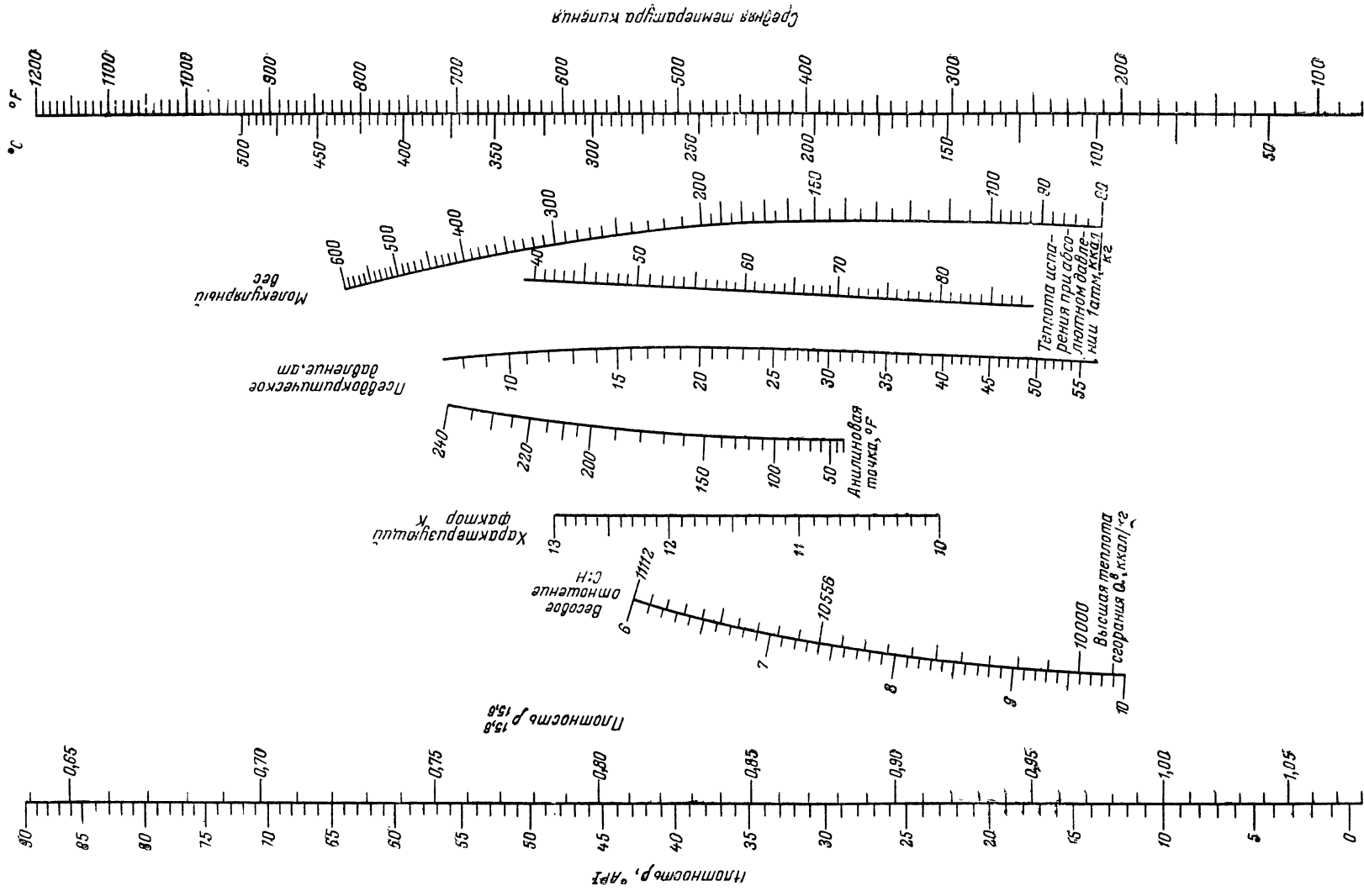


Рис. 19. Номограмма для определения физических характеристик углеродистых топлив.

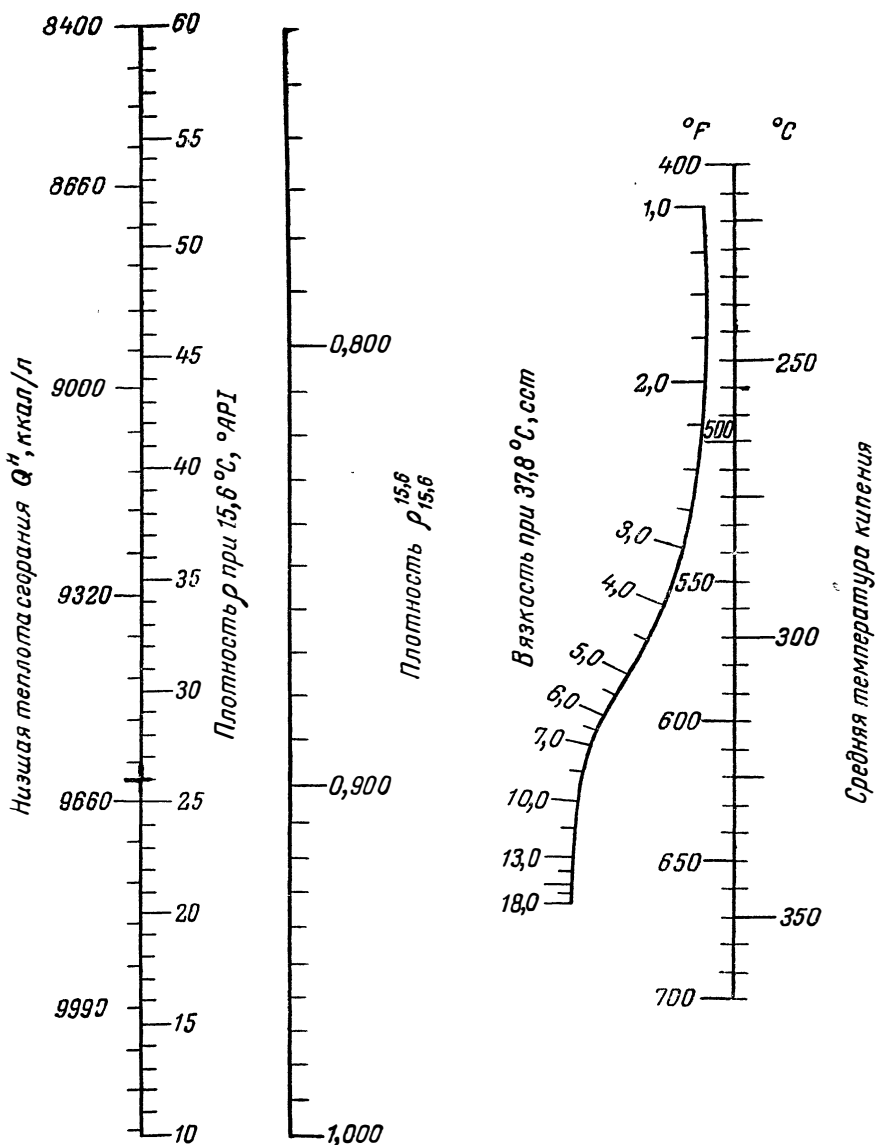


Рис. 20. Номограмма для определения физических характеристик дизельных топлив.

Для упрощения расчетов предложены номограммы, составленные на основании зависимости между физико-химическими и энергетическими характеристиками нефтяных фракций. Ниже в качестве примера представлена одна из подобных номограмм,

| Коэффициент теплотворности | Теплота сгорания топлива Q_H ккал/кг | Коэффициент теплотворности | Теплота сгорания топлива Q_H ккал/кг |
|----------------------------|---|----------------------------|---|
| 4500 | 10215 | 5800 | 10296 |
| 4600 | 10222 | 5900 | 10302 |
| 4700 | 10223 | 6000 | 10308 |
| 4800 | 10234 | 6100 | 10314 |
| 4900 | 10240 | 6200 | 10320 |
| 5000 | 10246 | 6300 | 10326 |
| 5100 | 10252 | 6400 | 10333 |
| 5200 | 10259 | 6500 | 10339 |
| 5300 | 10265 | 6600 | 10345 |
| 5400 | 10271 | 6700 | 10351 |
| 5500 | 10277 | 6800 | 10357 |
| 5600 | 10283 | 6900 | 10363 |
| 5700 | 10290 | 7000 | 10369 |

построенная на основе зависимости между плотностью, молекулярным весом, псевдокритическим давлением, анилиновой точкой, средней температурой кипения, теплотой испарения и высшей теплотой сгорания для нефтяных фракций (рис. 19). Зная две какие-либо характеристики из названных, можно по номограмме определить остальные [12]. При работе с номограммой среднюю температуру кипения фракции можно принять равной температуре выкипания 50 объемн. % этой фракции в условиях стандартной разгонки.

Поскольку на номограмме приведены значения высшей теплоты сгорания, значение низшей теплоты сгорания можно рассчитать по формуле:

$$Q^H = Q^B - \frac{8300}{\text{весовое отношение С:Н}} - 10 K$$

где K — содержание в топливе воды, вес. %.

Отклонения данных, полученных по номограмме, от фактических данных составляют 1%.

На рис. 20 приведена номограмма зависимости между низшей объемной теплотой сгорания, плотностью, вязкостью и средней температурой выкипания дизельных топлив [13].

По такой номограмме при помощи известных характеристик можно легко определить объемную теплоту сгорания дизельных топлив.

Теплота сгорания зависит от элементарного состава углеводородов топлива, что подтверждается следующими данными [14]:

| Элементарный состав углеводородов топлива (отношение С : Н) | Теплота сгорания Q^H жидких нефтепродуктов при 15,6°C и постоянном давлении, ккал/кг | Элементарный состав углеводородов топлива (отношение С : Н) | Теплота сгорания Q^H жидких нефтепродуктов при 15,6°C и постоянном давлении, ккал/кг |
|---|--|---|--|
| 6,0 | 10 360 | 8,4 | 9730 |
| 6,4 | 10 240 | 8,8 | 9650 |
| 6,8 | 10 120 | 9,2 | 9580 |
| 7,2 | 10 010 | 9,6 | 9520 |
| 7,6 | 9925 | 10,0 | 9470 |
| 8,0 | 9820 | | |

Весовая теплота сгорания водорода в 3,5 раза больше весовой теплоты сгорания углерода. Чем выше содержание водорода, тем выше теплота сгорания углеводородного топлива.

Для алканов среднестиллятных фракций содержание углерода изменяется незначительно — в пределах 84—85%, для цикланов эта величина постоянна и составляет приблизительно 85,75%, для ароматических углеводородов она изменяется в широких пределах — от 91 до 87,5% и зависит от длины боковых цепей.

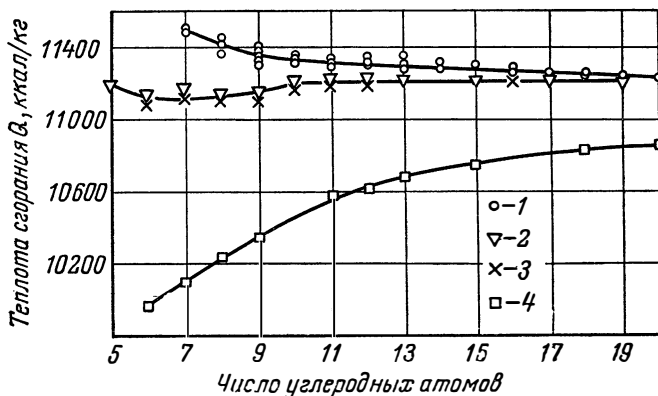


Рис. 21. Высшая весовая теплота сгорания углеводородов в зависимости от их строения:

1 — алкановые углеводороды нормального и изомерного строения; 2 — производные циклогексана с боковой цепью нормального строения; 3 — производные цикlopentана с боковой цепью нормального строения; 4 — бензолное кольцо с боковой цепью нормального строения.

Весовые теплоты сгорания топлива изменяются в соответствии с содержанием углерода: для алканов и цикланов незначительно, а для ароматических углеводородов с числом углеродных атомов от 6 до 20 — до 700 ккал [15] (рис. 21). Плотность ρ_4^0

углеводородов, составляющих товарные топлива и выкипающих в пределах 80—300 °С, изменяется следующим образом [16, 17]:

| | |
|--|-----------------|
| Алканы | От 0,68 до 0,80 |
| Цикланы | От 0,74 до 0,84 |
| Моноциклические ароматические углеводороды | От 0,86 до 0,90 |
| Бидиклические ароматические углеводороды | От 0,92 до 1,04 |

Плотность в пределах одного класса углеводородов изменяется значительно. Она определяется не только молекулярным весом, но и структурой углеводородов. Вследствие этого объемные теплоты сгорания углеводородов существенно различаются.

Для углеводородов промышленных фракций, однотипных по строению и выкипающих в пределах 100—300 °С, разница между максимальной и минимальной величинами весовой теплоты сгорания составляет от 30 до 350 ккал/кг, объемной — от 30 до 1100 ккал/л. Особенно велика разница объемной теплоты сгорания у цикланов — 700—1100 ккал/л (табл. 19) [18].

Объемную теплоту сгорания можно значительно увеличить, одновременно сохраняя на достаточно высоком уровне весовую теплоту сгорания, вовлечением в состав топлив цикланов определенного строения.

Нефтяные топлива характеризуются теплотой сгорания, близкой к верхнему возможному пределу. Однако для дальнейшего увеличения теплоты сгорания углеводородных топлив остаются некоторые резервы. Все больше синтезируется, а также выделяется из нефти углеводородов такого строения, теплоты сгорания (весовые и объемные) которых существенно превышают теплоты сгорания товарных нефтяных фракций. На основе таких углеводородов предлагаются новые композиции высокоэнергетических топлив, столь необходимых для реактивных и ракетных двигателей.

Применение топлива с повышенной теплотой сгорания для карбюраторных и дизельных двигателей приведет к снижению его удельного расхода (поскольку теплота сгорания рабочей смеси должна быть постоянной); к уменьшению объема топливных баков при том же радиусе действия машин; к некоторому изменению сечения жиклеров в соответствии с количеством поступающего топлива. Мощность карбюраторных и дизельных двигателей не зависит от теплоты сгорания топлива и, следовательно, остается неизменной.

Для реактивных и ракетных двигателей, в которых сила тяги создается только за счет сил реакции газов, вытекающих из сопла, теплота сгорания топлива играет большую роль. Сила тяги воздушно-реактивного двигателя представляет равнодействующую сил воздушного и газового потоков, оказывающую влияние на элементы проточной части и наружной поверхности двигателя. Она прямо пропорциональна количеству воздуха, проходящего через реактивный двигатель, и скорости истечения газов через его сопло. Весовой расход топлива составляет 1,5—2% от весо-

вого расхода воздуха. Топливо, сгорая, нагревает воздух и тем самым увеличивает его кинетическую энергию, расходуемую на полезную работу и компенсирует потери. Поэтому чем выше теплота сгорания топлива, тем большую полезную работу сможет дать двигатель.

Увеличение теплоты сгорания топлива приведет к увеличению объема газов, проходящих через двигатель, и, следовательно, к увеличению скорости их истечения, что повысит к. п. д. двигателя. Авиационные топлива, выделяющие при сгорании большее количество тепла, позволяют увеличить дальность полета или грузоподъемность самолета. О зависимости между энергоемкостью авиационного реактивного топлива и дальностью полета самолета можно судить по формуле Брега [19]:

$$K = Q^H \eta \frac{L}{D} \ln \frac{1}{1 - \frac{W_f}{W_0}}$$

где K — дальность полета; Q^H — весовая низшая теплота сгорания топлива; η — суммарный к. п. д. двигателя; L/D — отношение подъемной силы к лобовому сопротивлению; W_0 — вес самолета при старте; W_f — вес залитого в баки самолета топлива.

Из приведенной формулы следует, что дальность полета самолета изменяется прямо пропорционально теплоте, выделяющейся при сгорании топлива. Таким образом, при постоянном весе топлива повышение его весовой теплоты сгорания позволит в реактивном двигателе не только достичь преимуществ, указанных для карбюраторных двигателей, но и увеличить мощность двигателя, скорость и дальность полета самолета или уменьшить удельный расход топлива.

Увеличение объемной теплоты сгорания топлива, связанное с обязательным возрастанием его плотности, даст преимущества лишь в том случае, если прирост теплоты сгорания превзойдет потери

ТАБЛИЦА 19

Пределы изменения низшей теплоты сгорания Q^H углеводородных фракций (в ккал)

| Пределы выкипания углеводородных фракций °С | Моноциклические ароматические углеводороды | | | Цикланы | | | Алканы | |
|---|--|-------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | на 1 кг | на 1 л | на 1 л | на 1 кг | на 1 л | на 1 л | на 1 кг | на 1 л |
| | 100—150 | 9 950—9 850 | 8 450—8 200 | 1 0350—10 200 | 8 500—7 400 | 10 770—10 490 | 7 950—7 730 | 10 770—10 490 |
| 150—200 | 10 020—9 670 | 8 920—8 300 | 10 440—10 130 | 8 600—7 600 | 10 720—10 510 | 8 170—7 630 | 10 720—10 510 | 8 170—7 630 |
| 200—250 | 9 950—9 820 | 9 100—8 600 | 10 400—10 100 | 8 680—7 700 | 10 680—10 480 | 8 350—8 070 | 10 680—10 480 | 8 350—8 070 |
| 250—300 | 9 970—9 770 | 9 350—8 670 | 10 350—10 100 | 8 850—7 850 | 10 470—10 300 | 8 270—8 240 | 10 470—10 300 | 8 270—8 240 |
| 300—350 | 9 980—9 950 | 9 170—8 770 | 10 250—10 100 | 8 800—8 100 | 10 420—10 350 | 8 420—8 250 | 10 420—10 350 | 8 420—8 250 |

энергии, которую необходимо будет дополнительно затратить вследствие увеличения полетного веса самолета, загруженного таким же объемом топлива, но имеющего большую плотность. Критерием энергетической оценки топлива будет являться удельная теплота сгорания топлива, отнесенная к единице полетного веса летательного аппарата.

Весьма желательно равенство значений весовой и объемной теплоты сгорания топлив; к такому равенству можно приблизиться, увеличивая плотность углеводородной смеси до единицы.

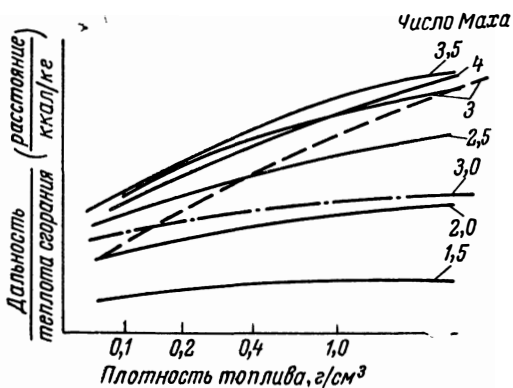


Рис. 22. Влияние теплоты сгорания и плотности топлива на дальность полета самолета с прямоточным двигателем (общий вес 68 т, грузоподъемность 4,5 т) [19]:

высота (в км): ————— 21,3; - - - 10,7;
 - · - · - 30,50.

Выполнить это условие пока трудно, хотя методом синтеза удастся получить насыщенные углеводороды, плотность которых превышает 0,9 г/см³.

На рис. 22 показано влияние теплоты сгорания и плотности топлива на дальность полета самолета при различных высотах. Как видно из рисунка, энергетические преимущества топлива с повышенной плотностью наиболее ощутимы при большой скорости полета (2,5—4 Маха).

При необходимости увеличения дальности полета топливо с большей

весовой теплотой сгорания в сравнимых условиях будет обладать преимуществом перед топливом с большей объемной теплотой сгорания (большей плотностью). На дальних расстояниях при использовании последних будет расходоваться дополнительная энергия на их перевозку.

Для ракетного двигателя значение топлива с высокой теплотой сгорания еще более возрастает. Высота взлета ракетного двигателя увеличивается во столько раз, во сколько увеличивается теплота сгорания топлива. Таким образом, при использовании для ракетных двигателей топлив с более высокой теплотой сгорания достигаются преимущества, указанные для воздушно-ракетных двигателей, и увеличивается высота взлета ракеты.

Исследователи стремятся получить такое углеводородное топливо, которое возможно полнее отвечало бы требованиям реактивных сверхзвуковых и тем более ракетных двигателей. Такие топлива должны характеризоваться высокой весовой и объемной теплотой сгорания при минимальном различии их значений. Кроме того, углеводороды, составляющие топлива, должны обладать

удовлетворительными низкотемпературными свойствами, высокой химической стабильностью при повышенных температурах, пределами кипения и др. Предпринимаются попытки получения таких топлив не только на основе соответствующих нефтяных фракций и однотипных по химическому строению групп углеводородов, но и на основе сложного синтеза индивидуальных соединений, хотя этот путь намного дороже. В табл. 20 приведены сведения о некоторых синтезированных для этой цели в США индивидуальных углеводородах по данным патентной литературы, опубликованной в основном в 1964 г.

Как видно из данных табл. 20, осуществлен синтез углеводородов сложных и интересных структур. Исследование их свойств свидетельствует об известных возможностях, обнаруженных на этом пути. Большинство углеводородов являются би- и трицикланами с очень высокой плотностью, а следовательно, высокой объемной теплотой сгорания.

По-видимому, циклановые углеводороды в целом отвечают требованиям, предъявляемым к топливу, в большей мере, чем углеводороды иного строения. Можно предвидеть, что изоалкановые углеводороды определенного строения также окажутся благоприятным материалом для этой цели.

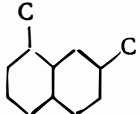
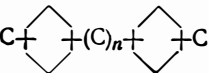

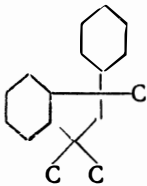
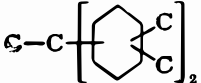
Поскольку для реактивных топлив сверхзвуковых самолетов наиболее подходящим и доступным в настоящее время материалом являются циклановые углеводороды, характеризующиеся достаточно высокой весовой теплотой сгорания и плотностью, на стр. 83 приводятся значения низшей весовой теплоты сгорания цикланов различного строения при 25 °С (в ккал/кг) [37].

Наряду с цикланами большое внимание заслуживают с точки зрения использования в качестве высокоэнергетических топлив изоалкановые углеводороды, характеризующиеся максимальным содержанием водорода, а следовательно, максимальной весовой теплотой сгорания. Сложность заключается в подборе таких структур (изоалканов, низкотемпературная характеристика которых (температура застывания, кристаллизации, вязкость и ее изменение с температурой) была бы удовлетворительной, а плотность максимальной).

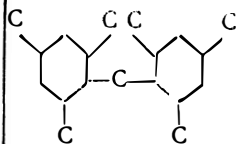
К числу таких углеводородов относятся, по-видимому, алканы гребенчатого строения с компактно и симметрично расположенными короткими боковыми цепями, имеющими один или два углеродных атома. Предстоит изыскать наиболее экономически целесообразный путь получения алканов, отвечающих такому строению.

Известна еще одна группа углеводородов, энергоемкость которых складывается не только из теплот сгорания элементов, но и из энергии, выделяющейся при разрушении их кратных связей и напряженных циклов. К ним относятся производные ацетиленов и углеводороды, в структуре которых имеются циклопропановые кольца. Энергия ацетиленовой связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$ составляет около

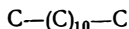
Индивидуальные углеводороды, предложенные в качестве высокоэнергетических топлив

| Углеводород | Структурная формула | Характеристика | Метод получения |
|--|---|---|--|
| Диметилбшикло[4,4,0]декан |  | — | Изомеризация гексана и метилциклопентана над $AlCl_3$ при $65-70^\circ C$, давлении $10-20\text{ ат}$ [20] |
| Бис-(метилциклогексил)-алканы |  | $\rho_4^{20} 0,85-0,91$ $Q^H 10\ 350\text{ ккал/кг}$ $t_{пл.}$ ниже $-70^\circ C$ $t_{кип.}$ $111-120^\circ C$ <i>(7 мм рт. ст.)</i> | Конденсация цикланов и ароматических углеводородов, гидрирование [21] |
| Циклододекан |  | $\rho_{99} 0,808\text{ г/см}^3$ $Q^H 10\ 380\text{ ккал/кг}$ $t_{пл.}$ $60^\circ C$ $t_{кип.}$ $155-158^\circ C$ <i>(75 мм рт. ст.)</i> | Тримеризация бутадиена с бензолом над $(C_2H_5)_2AlCl$ и $TiCl_4$, гидрирование циклодекатриена над платиной [22, 23] |
| 1,1,3-Триметил-3-циклогексил-гидриндан |  | При добавлении $13-30\%$ к нефтяной фракции $38-400^\circ C$ объемная теплота сгорания увеличивается на $150-300\text{ ккал/л}$; низшая весовая теплота сгорания при этом не уменьшается | [24] |
| 1,1-Бис-(диметилциклогексил)-этан |  | — | Конденсация ксилола с уксусным альдегидом, гидрирование 1,1-дицилилэтана [25] |

Бис-(2,4,6-триметилциклогексил)-метан



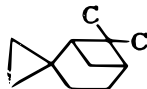
Изоалканы



Трицикломопоспиранные углеводороды. Например спиро[4,5](бицикло[3,1,0]гексан)декан



Спиро(2,2-диметилбицикло[3,1,1]гептан)4,1-циклопропан



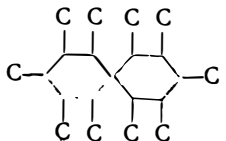
Диспиро[5,1,5,0]тридекан



Диспиро[5,1,5,1]тетрадекан



ряд-Декаметилспиро[5,5]ундекан

 Q^H 10 550 ккал/кг $t_{кр.}$ —65 °С $t_{кип.}$ 190—288 °С $\eta_{изв.}$ 10 сст ρ_{4}^{20} 0,9187 Q^H 10 200 ккал/кг $t_{кип.}$ 66—69 °С

(11—12 мм рт. ст.)

 $\eta_{изв.}$ 1,60 сст ρ_{99} 0,8269 г/см³ Q^H 10 350 ккал/кг $t_{заст.}$ —68 °С $\eta_{изв.}$ 2,29 сст η_{99} 1,1 сст ρ_{4}^{20} 0,918 Q^H 10 180 ккал/кг $t_{кип.}$ 60 °С (0,8 мм рт. ст.) ρ_{26} 0,872 г/см³ Q^H 10 250 ккал/кг $t_{пл.}$ 56,5—58 °С $t_{кип.}$ 154 °С (5 мм рт. ст.) ρ_{99} 0,835 г/см³ Q^H 10 300 ккал/кг $t_{кип.}$ 155 °С (12 мм рт. ст.) $t_{заст.}$ —45,6 °С η_{99} 2,3 сст

Конденсация мезитилена с муравьиным альдегидом, гидрирование димезитилметана [25]


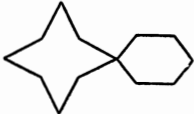




Фракция полимербензина гидрируется [26]

Гидрирование 2-циклопентилденциклопентаном, получающимся альдольной конденсацией циклопентанона [27]

Из β -пинена и CH_2I_2 над сплавом Zn—Cu [28]Из бис-циклогексидилена и CH_2I_2 над сплавом Zn—Cu [30]

То же [31]

Синтез Гриньяра из 2-бром-1,3,5-триметилбензола; бимезитил гидрируют [33]

| Углеводород | Структурная формула | Характеристика | Метод получения |
|---|---|---|--|
| Полициклические углеводороды, например, трициклоспиро [5,5,4]тридекан |  | $t_{\text{кип.}}$ 116,5—26 °C (0,6—0,95 мм рт. ст.) | Алкилирование по Фриделю—Крафтсу дифенил циклопентилбромидом, гидрирование [34] |
| Спиро[7,5]тридекан |  | $t_{\text{кип.}}$ 118—19 °C (5,5 мм рт. ст.) | Алкилированием так же бензола с циклооктилбромидом получают 1-фенилциклооктан, гидрирование [34] |
| 4,4'-Изопропил-спиро[5,5]ундекан |  | $\rho_{15,15}^{15,15}$ 0,886 Q^H 10250 ккал/кг $t_{\text{кип.}}$ 279,4—285 °C $t_{\text{заст.}}$ —54,5 °C $\eta_{-17,8}$ 89 сст | [35] |
| Декагидронафталин |  | ρ 0,902 г/см ³ Q^H 10 150 ккал/кг $t_{\text{кип.}}$ 182 °C $t_{\text{заст.}}$ —69 °C $\eta_{37,8}$ 2,35 сст | Гидрирование нафталина [36] |
| Трицикло[7.1.0,0 ^{4,6}]декан (цис-, транс-) |  | ρ_{20} 0,922 г/см ³ Q^H 10 250 ккал/кг $t_{\text{заст.}}$ 10 °C $t_{\text{кип.}}$ 42,5—44 °C (4 мм рт. ст.) | Из 1,5-циклооктадиена и CH ₂ I ₂ над сплавом Zn—Cu [29] |
| Тетрацикло[3,3,10 ² ,4,0 ^{6,8}]нонан |  | η_{99} 1,1 сст ρ_{20} 0,991 г/см ³ Q^H 10 180 ккал/кг $t_{\text{кип.}}$ 45—46 °C (9 мм рт. ст.) $t_{\text{заст.}}$ —50 °C η_{99} 0,9 сст | Из бицикло[2.2.1]гептадиена-2,5 и CH ₂ I ₂ над сплавом Zn—Cu [32] |

| | |
|---------------------------------|--------|
| Циклогексаны | |
| Диэтил (смесь изомеров) . . . | 10 350 |
| <i>транс</i> -Бутил | 10 340 |
| 1,2,3,4,5,6-Гексаэтил | 10 430 |

| | |
|-------------------------------------|--------|
| Бициклогексилы | |
| Бициклогексил | 10 250 |
| 2-Метил | 10 240 |
| 2-Этил | 10 265 |
| 4-Этил | 10 260 |
| 2- <i>n</i> -Пропил | 10 265 |
| Изопропил | 10 245 |
| 2,4,6,2',4',6'-Гексаметил | 10 300 |
| 4- <i>n</i> -Гептил | 10 295 |
| 4- <i>n</i> -Нонил | 10 295 |
| 1,1-Диметил | 10 255 |

| | |
|--|--------|
| Трициклогексилы | |
| <i>о</i> - | 10 180 |
| <i>м</i> - | 10 155 |
| <i>п</i> - | 10 195 |
| 4'- <i>n</i> -Гептил- <i>м</i> | 10 280 |

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Декалины | |
| Смесь изомеров | 10 180 |
| α -Метил | 10 170 |
| β -Метил | 10 150 |
| α -Этил | 10 185 |
| β -Этил | 10 190 |
| α - <i>n</i> -Пропил | 10 185 |
| α -Изопропил | 10 210 |
| Изопропил | 10 250 |
| α - <i>n</i> -Бутил | 10 230 |
| α -Изобутил | 10 205 |
| α -втор-Бутил | 10 230 |
| <i>треть</i> -Бутил | 10 250 |
| Диметил | 10 225 |

| | |
|---------------------|--------|
| Гидринданы | |
| Гидриндан | 10 180 |
| Этил | 10 230 |

| | |
|--|--------|
| Изопропил | 10 168 |
| Диизопропил | 10 260 |
| 1-Циклогексил-3-метил | 10 170 |
| 1-Циклогексил-1,3,3-триметил | 10 190 |

| | |
|--|--------|
| Смешанные структуры | |
| Циклогексил(2-этилциклогексил)метан | 10 280 |
| 1,1-Дициклогексилгептан | 10 300 |
| 1,1-Бис-(диметилциклогексил)-этан | 10 295 |
| Циклогексил(изопропилциклогексил)метан | 10 275 |
| Циклогексил(этилциклогексил)метан | 10 270 |
| 1-Циклогексил-1-изопропилциклогексилэтан | 10 265 |
| 1,3-Дициклогексилбутан | 10 253 |
| 1,1-Дициклогексилэтан | 10 253 |
| 1,2-Дициклогексилэтан | 10 205 |
| 1,1-Бис-(этилциклогексил)-этан | 10 222 |
| Дициклогексилметан | 10 270 |
| 1,1,3-Трициклогексилпропан | 10 180 |
| Бис-(этилциклогексил)-метан | 10 270 |
| Бис-(циклогексилметил)-циклогексан | 10 190 |
| 2,2-Бис-(метилциклогексил)-пропан | 10 255 |
| 1,1-Дициклогексил-2-метилпропан | 10 285 |
| Бис-(2,4,6-триметилциклогексил)-метан | 10 300 |
| 1-Циклопентил-3-циклогексилпропан | 10 210 |
| 1,3,5-Трициклопентилциклогексан | 10 150 |
| 1-1-Бис-(4-метилциклогексил)-этан | 10 260 |

195 ккал/моль, т. е. более чем в два раза больше энергии связи $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} - \text{C} - \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ (84 ккал/моль) [38]. Однако реализовать эту дополнительную энергию весьма сложно из-за склонности ацетиленовых углеводородов полимеризоваться по месту ненасыщенных связей. При сгорании циклопропана и его гомологов также выделяется дополнительная энергия, которая в отличие от энергии ацетиленовой связи может быть использована. В табл. 21 приведены теплоты образования и сгорания некоторых углеводородов с простыми и кратными связями, а также напряженными циклами [39].

Теплота образования и сгорания некоторых углеводов

| Углеводороды (в газообразном состоянии) | Молекулярный вес | Теплота образования* ккал/кг | Низшая теплота сгорания** ккал/кг |
|---|------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Этан | 30,068 | +673,01 | 11350 |
| Этилен | 28,052 | -445,46 | 11272 |
| Ацетилен | 26,036 | -2081,50 | 11525 |
| Пропан | 44,094 | +562,89 | 11079 |
| Циклопропан | 42,078 | -302,77 | 11879 |
| n-Бутан | 58,120 | +518,75 | 10927 |
| 1,3-Бутадиен | 54,088 | -486,80 | 10648 |
| Винилацетилен | 52,072 | -136,6 | 10781 |
| Диацетилен | 50,056 | -2079,7 | 10750 |

* Теплота сгорания газообразного вещества в стандартных условиях при 25°C.

** Теплота сгорания газа при постоянном давлении с получением газообразных воды и CO₂.

Как видно из данных табл. 21, циклопропан и ацетиленовые углеводороды характеризуются весьма высокими теплотами сгорания, намного превышающими теплоты сгорания насыщенных углеводородов с таким же числом углеродных атомов в молекуле, но не имеющих столь напряженных связей. Наибольшую теплоту сгорания имеет циклопропан. Гомологи циклопропана характеризуются несколько меньшей теплотой сгорания. Так, низшая весовая теплота сгорания фенилциклопропана равна 10 280 ккал/кг, циклогексилциклопропана 10 610 ккал/кг [40]. Гомологи циклопропана имеют следующие весьма важные преимущества по сравнению с ацетиленами: хорошую стабильность при хранении, низкотемпературные свойства, невзрываемость и др.

Очевидно, ди- и трициклопропаны будут представлять собой топлива, отличающиеся наибольшей энергоемкостью среди углеводородов иного строения, в том числе алканов.

В табл. 22 приводятся значения удельных импульсов для ракетных топливных систем при использовании в качестве горючего ацетилена или циклопропана [39].

ТАБЛИЦА 22

Значения удельных импульсов для ракетных топливных систем

| Окислитель | Горючее | Удельный импульс при давлении, ат | |
|-----------------|-------------|-----------------------------------|-------|
| | | 35 | 70 |
| Кислород | Бензин | 264 | 290 |
| | Ацетилен | 288 | 307,7 |
| | Циклопропан | 274 | 293,5 |
| Азотная кислота | Бензин | 240 | 255 |
| | Ацетилен | 259,7 | 277,2 |
| | Циклопропан | 246,4 | 263,2 |

Циклопропилуглеводороды могут быть получены в процессе довольно сложного синтеза, проходящего в несколько стадий [41—47]. Ацетиленовые углеводороды могут быть получены в известных промышленных процессах.

В отличие от циклопропанов, которые являются довольно стабильными, ацетилены нуждаются в специальных стабилизирующих добавках и с ними надо обращаться, как со взрывчатыми веществами.

Таким образом, возможность получения углеводородов с более высокой энергоемкостью нельзя считать исчерпанной.

ОХЛАЖДАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

В современных авиационных и космических системах тепловые нагрузки на металл достигают огромных величин.

Нагреваемые поверхности для предотвращения преждевременного разрушения охлаждаются, омывая внешнюю сторону нагреваемой металлической стенки потоком топлива (авиационные системы), горючего или окислителя (ракетные системы). На самолетах в специальных теплообменных аппаратах охлаждаются топливом циркулирующие смазочные масла и жидкости, являющиеся рабочим телом для гидравлических и различных автоматически действующих устройств. В зависимости от величины теплового напора изменяются условия (количество, скорость и давление), при которых пропускается топливо, горючее или окислитель по охлаждаемому тракту, прежде чем оно попадает в зону сгорания.

Эффективность охлаждающей жидкости определяют ее теплоемкость, теплопроводность, плотность, вязкость, пределы кипения (давление насыщенных паров) и, наконец, коэффициент теплопередачи от нагретой стенки к жидкости.

Можно представить несколько условий теплообмена:

1. Охлаждающая жидкость омывает стенку, нагретую до температуры, намного ниже температуры ее кипения. Это наиболее простой случай конвективного теплообмена;

2. Охлаждающая жидкость омывает стенку, нагретую до температуры, намного превышающей температуру ее кипения. При этом в пограничном слое жидкость — стенка будет происходить усиленное парообразование или так называемое поверхностное пристеночное (пузырчатое) кипение, хотя среднemasсовая температура охлаждающей жидкости может оставаться без существенного изменения. Общее закипание в теплообменном аппарате охлаждающей жидкости приведет к резкому снижению коэффициента теплопередачи, увеличению гидравлического сопротивления, возникновению пульсационного режима в парожидкостной смеси, нарушению нормальной подачи охладителя в систему. В этих условиях (при достаточно высокой тепловой нагрузке) наступит так называемый кризис кипения — в пограничном слое образует-

ся устойчивая изолирующая паровая пленка. Если пристеночное (пузырчатое) кипение сопровождается улучшением коэффициента теплопередачи от стенки к жидкости за счет более интенсивного перемешивания охлаждающей жидкости, то с образованием устойчивого парового изолирующего слоя (пленочное кипение), коэффициент теплопередачи резко падает, быстро повышается температура охлаждаемой поверхности вплоть до плавления (прогара) металла. Следовательно, кризисной величины теплового напора нужно избегать, поскольку при этом исключается нормальный теплообмен, в результате чего разрушается перегретая поверхность.

При давлениях выше критического охлаждающая жидкость не кипит, поскольку она находится лишь в однофазном состоянии, и расчет производят как для конвективного теплообмена. С увеличением давления температура кипения углеводородов повышается, и при критическом давлении она достигает максимального значения. При критической температуре поверхностное натяжение жидкости становится равным нулю, в связи с чем граница между жидкостью и насыщенным паром над ней исчезает. Однако нагрев охлаждаемой жидкости до критической температуры весьма опасен, так как в околоскритической области температур коэффициент теплоотдачи к жидкости резко уменьшается. Наибольший эффект охлаждения достигается в условиях возможно большего недогрева жидкости до температуры ее кипения на выходе из теплообменной системы. Обозначим теплообменную способность охлаждающей жидкости при турбулентном течении в условиях остывания горячей стенки через коэффициент A . Для воды этот коэффициент будет равен единице, для метилового спирта 0,545, этилового спирта 0,482, жидкого кислорода 0,479, а для четыреххлористого углерода лишь 0,141 [48]. Для углеводородов этот коэффициент ненамного выше коэффициента для четыреххлористого углерода.

При использовании углеводородных топлив в качестве охлаждающих жидкостей могут возникнуть осложнения в связи с их недостаточной стабильностью, повышенными глубиной и скоростью распада составляющих компонентов, наличием неуглеводородных органических примесей и минеральных микрозагрязнений (продукты коррозии металлов, их износа, почвенная пыль и др.).

В зависимости от температуры охлаждаемой стенки наименее стабильные компоненты углеводородных топлив — углеводороды с ненасыщенными связями, серо-, азот- и кислородсодержащие органические соединения — будут подвергаться деструкции с последующим уплотнением продуктов распада. Глубина этих процессов определяется температурой и наличием в системе растворенного кислорода. Чем выше температура стенки и чем больше доступ кислорода воздуха к жидкости, тем глубже будут происходить у нагретой поверхности процессы окислительного уплот-

нения продуктов распада нестабильных компонентов охлаждающей углеводородной смеси. При этом на поверхности будет откладываться плотный слой твердого вещества (пленка), обычно содержащего большое количество углерода, относительно малые количества водорода, кислорода, серы, азота и зольных элементов. В составе отложений всегда обнаруживаются зольные элементы, поскольку в формировании отложений участвуют минеральные примеси, оказывая, так же как и повышенная температура, как бы цементирующее влияние на структуру отложений. Теплопроводность таких отложений весьма низкая и приравнивается к теплопроводности окислов металлов. При наличии отложений нарушается нормальный теплообмен между металлической стенкой и охлаждающей жидкостью (резко падает коэффициент теплоотдачи); на стенке в месте скопления отложений температура будет чрезмерно повышаться, что может привести к разрушению (прогару) металла.

Таким образом, из изложенного можно заключить, что лучшей охлаждающей способностью обладают насыщенные углеводороды (алканы, цикланы) высокой степени чистоты, не содержащие сернистых и азотистых соединений, минеральных примесей и не окисляющиеся в условиях эксплуатации. Следовательно, охлаждающая способность углеводородных топлив (горючих) определяется стабильностью составляющих компонентов в данных условиях, количеством и скоростью прохождения жидкости, площадью охлаждаемой поверхности, удельной величиной снимаемого теплового напора, разностью между температурами кипения жидкости и охлаждаемой стенки, разностью между температурами жидкости на входе и выходе теплообменного аппарата.

Основные зависимости отражены в уравнении теплового баланса охлаждаемого тракта:

$$\Sigma qf = \frac{Gc}{T_{\text{вых.}} - T_{\text{вх.}}}$$

где Σqf — сумма произведений удельных тепловых потоков на площади охлаждения соответствующих участков; G — общее количество охлаждающей жидкости; c — средняя удельная теплоемкость охлаждающей жидкости; $T_{\text{вых.}}$, $T_{\text{вх.}}$ — среднemasсовая температура жидкости соответственно на выходе и входе охлаждаемого тракта.

Охлаждающая способность углеводородного топлива или горючего может быть оценена:

1) по величине отношения количества тепла, воспринимаемого жидкостью при нагреве ее до температуры кипения, к количеству тепла, фактически отводимого ею от охлаждаемой поверхности;

2) по величине отношения количества тепла, которое может быть снято данным охладителем, к максимальной величине теплового потока, передающегося через стенку;

3) по величине отношения температуры начала термического распада компонентов охладителя к температуре охлаждаемой поверхности;

4) по интенсивности самопроизвольного повышения температуры охлаждаемой поверхности вследствие образования на ней слоя продуктов термического распада компонентов охладителя.

Лучшую охлаждающую способность будут иметь стабильные в данных условиях углеводороды и их смеси, характеризующиеся большей плотностью, теплопроводностью, удельной теплоемкостью, температурой кипения и меньшей вязкостью.

Литература

1. Коновалов Д. П., Материалы и процессы химической технологии, ч. 1, Госиздат, 1924.
2. Лаврентьев В. И., Новости нефтяной техники, Сер. «Нефтепереработка», № 4, 16 (1956).
3. Maurice L., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., 41, № 7, 83 (1962).
4. Fein R. S., Wilson H. I., Sherman I., Ind. Eng. Chem., 45, № 3, 610 (1953).
5. Jessup R. S., Cogliano J. A., ASTM Bull., 201, № 10, 55 (1954).
6. Armstrong G. T., Fano L., Jessup R. S., Marantz S., Mears T. W., Walker J. A., J. Chem. Eng. Data, 7, № 1, 107 (1962).
7. ASTM Standards for Petroleum Products a. Lubricants, 1956.
8. Бесполов И. Е., Гусева А. В., Тимоничева О. И., Химия и технология топлив и масел, № 4, 64 (1963).
9. Рыбак Б. М., Анализ нефти и нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1962.
10. Чочиа А. П., Англо-русский словарь по топливам и маслам, ГИТТЛ, 1956, стр. 526—537.
11. Hollinghurst R., J. Inst. Petrol., 49, № 471, 89 (1963).
12. Petrol. Ref., 36, № 2, 157 (1957).
13. Marston G. E., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., 40, № 9, 265 (1961).
14. Hows D. A., Rampton H. C., J. Inst. Petrol., 35, 419 (1949).
15. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Рудаков В. В., Нефть. хоз., № 12, 53 (1954).
16. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, 1953.
17. Добрянский А. Ф., Геохимия нефти, Гостоптехиздат, 1948.
18. Чертков Я. Б., Моторные, реактивные и ракетные топлива, Гостоптехиздат, 1962, стр. 149.
19. Olson W. T., Preprint 41B, SAE, 4 (1958).
20. Пат. США 3104266, 7/IX 1963 г.; С. А., 60, № 1, 351 (1964).
21. Пат. США 3105351, 1/X, 1963; С. А., 60, № 2, 1520 (1964).
22. Wilke G., Angew. Chem., 69, 397 (1957).
23. Пат. США 3113426, 1/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9082 (1964).
24. Пат. США 2963855, 1/XII 1960 г.; РЖХим, 21M170 (1961).
25. Пат. США 3126596, 12/IV 1964 г.; С. А., 61, № 2, 1692 (1964).
26. Пат. США 3146186, 25/VIII 1964 г.; С. А., 61, № 9, 10520 (1964).
27. Пат. США 3113419, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9084 (1964).
28. Пат. США 3113420, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9084 (1964).
29. Пат. США 3113423, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9083 (1964).
30. Пат. США 3113422, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9083 (1964).
31. Пат. США 3113421, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9083 (1964).
32. Пат. США 3113424, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9083 (1964).
33. Пат. США 3113425, 10/XII 1963 г.; С. А., 60, № 8, 9082 (1964).
34. Пат. США 3128597, 14/IV 1964 г.; С. А., 61, № 2, 1695 (1964).

35. Пат. США 3058300, 14/IV 1958 г.; С. А., 59, № 7, 7295 (1963).
36. Chem. Week, 86, № 9, 54 (1960).
37. Belenyessy L. I., Gudzinowicz B. J., Reid R. C., Smith J. O., J. Chem. Eng. Data, 7, № 1, 66 (1962).
38. Багдасарьян Х. С., ЖФХ, 24, № 11, 1326 (1950).
39. Harpell J., Marsel Ch. J., Chem. Eng. Progr., 54, № 6, 60 (1958).
40. Fierens P. I. C., Nasielski I., Bull. Soc. Chim. Belg., 71, № 3—4, 187 (1963).
41. Slabeу V. A., J. Am. Chem. Soc., 68, 1335 (1946).
42. Slabeу V. A., Wise P. H., J. Am. Chem. Soc., 71, 3252 (1949).
43. Slabeу V. A., Wise P. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 1473 (1952).
44. Slabeу V. A., Wise P. H., J. Am. Chem. Soc., 74, 3887 (1952).
45. Slabeу V. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 4928 (1952).
46. Slabeу V. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 4930 (1952).
47. Slabeу V. A., J. Am. Chem. Soc., 74, 4963 (1952).
48. П о в а р н и н П. И., в сб. «Исследование теплообмена в потоках жидкости и газа», Изд. «Машиностроение», 1965, стр. 167.

ТЕПЛОЕМОСТЬ, ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ, ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Существенными теплофизическими характеристиками углеводородов и топлив являются теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение и теплота парообразования. Без знания этих величин проведение расчетов, необходимых для правильной эксплуатации топлив и проектирования двигателей, не представляется возможным.

ТЕПЛОЕМОСТЬ

Под теплоемкостью понимают количество тепла, необходимое для увеличения температуры массы вещества на один градус при данных температуре и давлении. Иными словами, теплоемкость отвечает отношению количества тепла, сообщаемого системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению температуры. Различают истинную теплоемкость, характерную для данной температуры, и среднюю — для определенного интервала температур. Теплоемкость относят к единице массы вещества (удельная) — $\text{кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$, или $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$, к единице объема при нормальных условиях — $\text{ккал}/(\text{м}^3 \cdot \text{град})$, к 1 молю (килограммолу) — $\text{ккал}/(\text{кмоль} \cdot \text{град})$.

Для жидкостей чаще всего используют значение средней удельной теплоемкости при постоянном объеме (c_v) или давлении вещества (c_p); для газов используют молярную теплоемкость при постоянном объеме (c_v) или давлении (c_p).

Для газов в термодинамических расчетах важное значение имеет показатель адиабаты K — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме:

$$K = \frac{c_p}{c_v}$$

При одинаковых условиях (давление и температура) и одинаковом подводе тепла тело, обладающее большей теплоемкостью, будет нагреваться до более низкой температуры, чем тело, имеющее меньшую теплоемкость. Это весьма важное обстоятельство следует учитывать при оценке степени нагрева

жидких топлив за счет подвода тепла от постороннего источника. Так, при сверхзвуковом полете, когда корпус самолета будет нагреваться теплом, образующимся при аэродинамическом трении, до более высокой температуры нагреется в баке топливо, которое будет состоять из углеводородов с меньшей теплоемкостью. При этом такое топливо, если оно не будет отличаться повышенной термической стабильностью, подвергнется более глубокому и ускоренному термохимическому распаду. Проиллюстрируем это примером.

Допустим, при 0°C к 1 кг гексана со средней удельной теплоемкостью при постоянном объеме $c_v = 0,3596 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ подведено извне $Q = 10 \text{ ккал}$ тепла. При этом гексан дополнительно нагреется (без учета потерь тепла, в том числе на частичное испарение) на $\Delta t = 28^{\circ}\text{C}^*$. В таких же условиях бензол со средней удельной теплоемкостью при постоянном объеме $c_v = 0,1998 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$ нагреется на $\Delta t = 50^{\circ}\text{C}$. Таким образом, в одинаковых условиях теплоподвода бензол подвергнется воздействию несравненно большей температуры, чем гексан.

Теплоемкость углеводородов весьма существенно определяет термическую стабильность топлив при их нагреве.

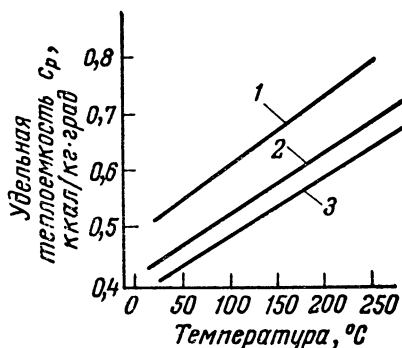


Рис. 23. Изменение удельной теплоемкости жидких углеводородов в зависимости от температуры:

1 — алканы; 2 — цикланы; 3 — ароматические углеводороды.

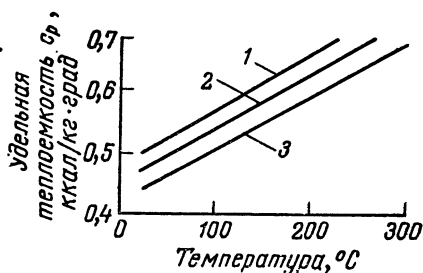


Рис. 24. Изменение удельной теплоемкости реактивных топлив в зависимости от температуры:

1 — изоалкановое топливо; 2 — смешанного состава; 3 — циклановое.

На рис. 23 показано изменение удельной теплоемкости в зависимости от температуры однотипных по строению углеводородов [1], а на рис. 24 — изменение удельной теплоемкости керосинов ($200\text{—}260^{\circ}\text{C}$) различного химического состава, представляющих реактивные топлива для сверхзвуковых самолетов [2]. Разница между теплоемкостями авиационных топлив составляет $\pm 8\%$. Однако при одинаковом теплоотводе замена топлива сме-

* $\Delta t = Q/c_v$.

Удельная теплоемкость c_v при 80—90 °С
жидких углеводородов с 12 углеродными атомами

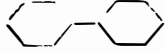
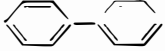
| Углеводород | Формула | c_v ккал/(кг·град) |
|-------------------------|---|-------------------------|
| n-Додекан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ | 0,560 |
| Дициклогексил |  | 0,465 |
| Дифенил |  | 0,422 |

ТАБЛИЦА 24

Удельная теплоемкость c_v жидких углеводородов

| Углеводороды | c_v [в ккал/(кг·град)] при температуре, °С | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------|--------|-------|-------|-------|
| | 0 | 25 | 0—50 | 37,8 | 93,3 | 148,9 |
| Алканы нормального строения | | | | | | |
| Нонан | — | — | 0,5034 | — | — | — |
| Декал | — | — | 0,5021 | — | — | — |
| Ундекан | — | — | 0,5013 | — | — | — |
| Додекан | — | — | 0,4997 | — | — | — |
| Тридекан | — | — | 0,4883 | 0,499 | — | — |
| Тетрадекан | — | — | 0,4973 | — | — | — |
| Пентадекан | — | — | 0,4966 | — | — | — |
| Гексадекан | — | — | 0,4957 | 0,512 | 0,560 | 0,608 |
| Алканы изомерного строения | | | | | | |
| 2,3,4-Триметилпентан | 0,518 | 0,546 | — | — | — | — |
| 2,2,4-Триметилпентан | 0,474 | 0,500 | — | — | — | — |
| 2-Метилнонан | 0,504 | 0,524 | — | — | — | — |
| 3-Метилнонан | 0,497 | 0,518 | — | — | — | — |
| 4-Метилнонан | 0,506 | 0,533 | — | — | — | — |
| 5-Метилнонан | 0,503 | 0,528 | — | — | — | — |
| Цикланы | | | | | | |
| 1,1-Дициклогептил-гептан | — | — | — | 0,480 | 0,536 | 0,577 |
| Изопропилдициклогексил | — | — | — | 0,479 | 0,524 | 0,569 |
| Дициклогексилметан | — | — | — | 0,471 | 0,517 | 0,571 |
| α -n-Пропилдекалин | — | — | — | 0,445 | 0,499 | 0,554 |
| Диэтилциклогексан | — | — | — | 0,447 | 0,495 | 0,579 |
| Дициклогексил | — | — | — | 0,432 | 0,465 | 0,536 |
| α -Метилдекалин | — | — | — | 0,422 | 0,482 | 0,542 |
| Декалин | — | — | — | 0,379 | 0,437 | 0,495 |
| Ароматические углеводороды | | | | | | |
| Дифенилметан | — | — | — | 0,390 | — | — |
| Дибензил | — | — | — | 0,363 | — | — |
| Дифенил | — | — | — | — | 0,422 | — |

шанного состава изоалкановым позволит снизить температуру топлива на 20 °С, т. е. создадутся условия, при которых его термическая стабильность будет выше.

В табл. 23 приведены удельные теплоемкости жидких углеводородов различного химического строения [3—5].

С увеличением молекулярного веса теплоемкость жидких углеводородов в пределах одного гомологического ряда незначительно падает. Так, при переходе от нонана к гексадекану в пределах от 0 до 50 °С теплоемкость снижается на 1,5%. Теплоемкость углеводородов с повышением температуры возрастает. Например, теплоемкость гексадекана при изменении температуры с 38 до 150 °С увеличивается на 18%. В целом в указанном температурном пределе теплоемкость жидких углеводородов различного строения будет увеличиваться на 15—30%. При одинаковой температуре и нормальном давлении максимальную теплоемкость будут иметь алканы и изоалканы. Так, при 80—90 °С теплоемкость додекана на 21% больше, чем у дициклогексила, и на 32% больше, чем у дифенила, содержащих то же число углеродных атомов (см. табл. 23). Таким образом, в сравнимых условиях среди жидких углеводородов наибольшей теплоемкостью характеризуются алканы, наименьшей — ароматические углеводороды. Цикланы занимают промежуточное положение (табл. 24). Углеводороды цикланового и смешанного алкано-цикланового строения наиболее полно отвечают многочисленным эксплуатационным требованиям. Вязкость, плотность и теплоемкость при различных температурах жидких углеводородов такого строения приведены в Приложении 4 [6].

ТАБЛИЦА 25

Удельная теплоемкость c_p жидких реактивных топлив Т-1 (ГОСТ 10227—62) и Т-5 (ГОСТ 9145—59) при различных температурах и атмосферном давлении

| Топливо Т-1 | | | | Топливо Т-5 | | | |
|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| температура, °С | c_p ккал/(кг·град) | температура, °С | c_p ккал/(кг·град) | температура, °С | c_p ккал/(кг·град) | температура, °С | c_p ккал/(кг·град) |
| 20 | 0,478 | 150 | 0,628 | 20 | 0,466 | 150 | 0,607 |
| 30 | 0,488 | 160 | 0,640 | 30 | 0,476 | 160 | 0,619 |
| 40 | 0,499 | 170 | 0,653 | 40 | 0,486 | 170 | 0,631 |
| 50 | 0,511 | 180 | 0,666 | 50 | 0,497 | 180 | 0,643 |
| 60 | 0,522 | 190 | 0,678 | 60 | 0,508 | 190 | 0,654 |
| 70 | 0,533 | 200 | 0,690 | 70 | 0,518 | 200 | 0,666 |
| 80 | 0,544 | 210 | 0,703 | 80 | 0,529 | 210 | 0,678 |
| 90 | 0,556 | 220 | 0,716 | 90 | 0,541 | 220 | 0,690 |
| 100 | 0,568 | 230 | 0,728 | 100 | 0,551 | 230 | 0,702 |
| 110 | 0,580 | 240 | 0,742 | 110 | 0,562 | 240 | 0,714 |
| 120 | 0,592 | 250 | 0,755 | 120 | 0,574 | 250 | 0,726 |
| 130 | 0,604 | 260 | 0,767 | 130 | 0,585 | 260 | 0,738 |
| 140 | 0,616 | 270 | 0,780 | 140 | 0,596 | 270 | 0,750 |

В табл. 25 приведены определенные при различных температурах удельные теплоемкости двух реактивных топлив: Т-1, выкипающего в пределах 150—280 °С, и Т-5, выкипающего в пределах 200—310 °С [7].

Как видно из данных табл. 25, при нагреве реактивных топлив от 20 до 270 °С их теплоемкость возрастает примерно на 60%. Следовательно, при одинаковом подводе тепла в области более высоких температур топливо будет нагреваться с меньшей интенсивностью, чем в области низких температур.

Если с повышением температуры удельная теплоемкость жидких топлив возрастает, то с повышением давления она незначительно падает. Так, при 20 °С под давлением 100 ат теплоемкость топлива Т-1 снижается всего лишь на 5% по сравнению с теплоемкостью под давлением 1 ат (табл. 26).

ТАБЛИЦА 26

Удельная теплоемкость c_p топлива Т-1 при изменяющихся давлении и температуре ($\rho_{40}^{30} = 0,8136$)

| Температура °С | c_p [в ккал/(кг град)] при давлении P , атм | | | | | | | | | | |
|-------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
| 20 | 0,484 | 0,481 | 0,478 | 0,475 | 0,472 | 0,470 | 0,467 | 0,464 | 0,462 | 0,461 | 0,459 |
| 40 | 0,496 | 0,494 | 0,491 | 0,488 | 0,485 | 0,482 | 0,479 | 0,476 | 0,474 | 0,472 | 0,470 |
| 60 | 0,511 | 0,508 | 0,505 | 0,501 | 0,498 | 0,495 | 0,491 | 0,489 | 0,486 | 0,484 | 0,481 |
| 80 | 0,525 | 0,522 | 0,518 | 0,515 | 0,511 | 0,508 | 0,505 | 0,502 | 0,499 | 0,496 | 0,493 |
| 100 | 0,541 | 0,536 | 0,533 | 0,529 | 0,525 | 0,522 | 0,518 | 0,515 | 0,512 | 0,509 | 0,507 |
| 120 | 0,560 | 0,555 | 0,550 | 0,545 | 0,541 | 0,537 | 0,533 | 0,529 | 0,526 | 0,523 | 0,520 |
| 140 | 0,579 | 0,574 | 0,569 | 0,564 | 0,559 | 0,555 | 0,550 | 0,546 | 0,542 | 0,539 | 0,536 |
| 160 | 0,603 | 0,597 | 0,591 | 0,585 | 0,579 | 0,574 | 0,569 | 0,565 | 0,561 | 0,558 | 0,555 |
| 180 | — | 0,621 | 0,614 | 0,607 | 0,600 | 0,594 | 0,589 | 0,584 | 0,580 | 0,576 | 0,573 |
| 200 | — | 0,645 | 0,637 | 0,630 | 0,624 | 0,618 | 0,612 | 0,607 | 0,602 | 0,598 | 0,595 |
| 220 | — | — | 0,664 | 0,656 | 0,649 | 0,643 | 0,637 | 0,631 | 0,625 | 0,621 | 0,617 |
| 240 | — | — | 0,697 | 0,688 | 0,679 | 0,671 | 0,665 | 0,659 | 0,653 | 0,648 | 0,644 |
| 260 | — | — | 0,735 | 0,723 | 0,710 | 0,703 | 0,694 | 0,688 | 0,682 | 0,676 | 0,673 |
| 270 | — | — | — | 0,742 | 0,731 | 0,722 | 0,713 | 0,705 | 0,699 | 0,693 | 0,688 |

Для определения удельной теплоемкости могут быть использованы эмпирические формулы. Так, для определения средней удельной теплоемкости жидких нормальных алканов (c_v) в температурных пределах от 0 до 50 °С предлагается формула [5]:

$$c_v = 0,46725 + 0,1144 n^{0,5}$$

где n — число углеродных атомов в молекуле углеводорода.

Теплоемкость жидких углеводородных топлив при 0 °С можно вычислить по эмпирической формуле [8]:

$$c_{v0} = \frac{A}{T \rho}$$

где ρ — плотность топлива (ρ_4^{15}); A — коэффициент, равный для алканов 0,42, для ароматических углеводородов группы бензола 0,37, для смесей 0,403.

Ошибка по сравнению с экспериментальными данными для топлив плотностью $\rho_4^{15} = 0,72$ —0,96 в интервале от 0 до 400 °С не превышает 4%.

С увеличением плотности теплоемкость углеводородных топлив уменьшается. В зависимости от химического состава товарных углеводородных топлив наибольшее различие между их теплоемкостями может достигать 15%.

Зная плотность, можно подсчитать удельную теплоемкость углеводородной смеси типа керосина при постоянном давлении по формуле [9]:

$$c_p = \frac{1}{\rho} [0,388 + 0,00045 (1,8t + 32)]$$

где ρ — плотность при 15,6 °С, $г/см^3$; t — температура, которой соответствует теплоемкость, °С.

Истинную удельную теплоемкость при иной температуре и постоянном давлении для углеводородных смесей типа керосина пересчитывают по формуле [10]:

$$c_p = c_{p_0} (1 + at)$$

где c_{p_0} — теплоемкость при 0 °С и абсолютном давлении 1 ат, $ккал/(кг \cdot град)$; t — температура, для которой определяется теплоемкость; a — коэффициент (для интервала температур от 0 до 200 °С он равен 0,001).

Для термодинамических расчетов и оценки энергетической способности топлив необходимо знать теплоемкость их паров. Зная истинную теплоемкость паров при 0 °С, можно рассчитать среднюю теплоемкость паров индивидуальных углеводородов и их смесей в интервале температур от 0 до 300 °С при помощи такого же уравнения:

$$c_p = c_{p_0} (1 + at)$$

где c_p — удельная теплоемкость паров при постоянном давлении и температуре от 0 до t °С, $ккал/(кг \cdot град)$; c_{p_0} — удельная теплоемкость паров при постоянном давлении и температуре 0 °С, $ккал/(кг \cdot град)$; t — температура, для которой определяется теплоемкость c_p ; a — коэффициент, равный для паров алканов, алкенов и топлив 0,0012, для цикланов 0,0015, для ароматических углеводородов 0,0020.

Теплоемкость паров углеводородов возрастает с молекулярным весом углеводородов, а также с увеличением температуры и мало различается для углеводородов различного строения с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле.

В табл. 27 приведена удельная теплоемкость (c_p) паров стандартных реактивных топлив Т-1 и Т-5 при абсолютном давлении 1 ат и различных температурах [11].

ТАБЛИЦА 27

Удельная теплоемкость c_p паров реактивных топлив

| Температура °С | c_p , ккал/(кг·град) | | Температура °С | c_p , ккал/(кг·град) | |
|-------------------|------------------------|-------------|-------------------|------------------------|-------------|
| | топливо Т-1 | топливо Т-5 | | топливо Т-1 | топливо Т-5 |
| 150 | 0,566 | 0,551 | 230 | 0,605 | 0,583 |
| 160 | 0,570 | 0,555 | 240 | 0,610 | 0,587 |
| 180 | 0,581 | 0,563 | 250 | 0,615 | 0,591 |
| 190 | 0,585 | 0,567 | 260 | 0,620 | 0,595 |
| 200 | 0,591 | 0,571 | 270 | 0,625 | 0,599 |
| 210 | 0,595 | 0,575 | 280 | — | 0,603 |
| 220 | 0,600 | 0,579 | | | |

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Теплопроводность характеризует процесс распространения тепла в неподвижном веществе за счет теплопередачи, но не за счет конвекции и лучистого теплообмена. Тепло передается в результате движения молекул. Поэтому для газов такой путь передачи энергии определяется их теплоемкостью и вязкостью. Передача энергии от слоя к слою в жидкостях происходит со звуковой скоростью пропорционально их плотности и теплоемкости.

По закону Фурье плотность теплового потока (q_x) в направлении x пропорциональна коэффициенту теплопроводности (λ) и градиенту температуры по нормали к поверхности, через которую передается тепло [12]:

$$q_x = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

где q_x — плотность теплового потока в направлении x , кал/(см²·сек); T — температура, °С или °К; x — расстояние, см.

q_x определяется как количество тепла, проходящего в 1 сек через 1 см² поверхности, перпендикулярной к направлению x . В этом случае коэффициент теплопроводности будет иметь размерность:

$$\lambda = \text{кал} \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{сек}) = \text{кал} / (\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град})^*$$

Итак, коэффициент теплопроводности выражает количество тепла, проходящего за единицу времени через единицу поверхности при падении температуры на один градус на единицу длины. Коэффициент теплопроводности для современных топлив является одной из важных теплофизических величин.

* 1 кал/(см·сек·град) соответствует $2,666 \cdot 10^8$ ккал/(м·ч·град).

Теплопроводность газов, паров и их смесей не является линейной функцией состава смеси, подчиняющейся законам аддитивности. Теплопроводность газовых смесей может отличаться от теплопроводности ее составляющих. Для паров углеводородов коэффициент теплопроводности уменьшается с увеличением молекулярного веса, возрастает с повышением температуры и мало изменяется с изменением давления, увеличиваясь приблизительно на 1% на каждую атмосферу в пределах от 1 мм рт. ст. до 10 ат.

Коэффициент теплопроводности для газов и паров может быть с достаточной точностью подсчитан для 0°C и давления 1,033 кг/см² по формуле [13]:

$$\lambda_0 = 1,5 \eta_0 c_v$$

где c_v — истинная теплоемкость пара при постоянном объеме, ккал/(кг·град); η_0 — вязкость паров, кг/(м·сек).

Зная значение λ_0 , можно определить коэффициент теплопроводности паров углеводородов при более высоких температурах по формуле [14]:

$$\lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n$$

где T , T_0 — температуры, °К; n — значение степени, характерное для углеводородов. Так, для паров некоторых топлив и углеводородов существуют следующие значения n :

| | λ_0 , ккал/(м·ч·град) | n |
|--|-------------------------------|------|
| Топливо: | | |
| T-1 (145—280°C) | 0,0074 | 2,65 |
| T-2 (60—280°C) | 0,0088 | 2,00 |
| T-5 (200—300°C) | 0,0070 | 2,10 |
| Фракция, выкипающая в пределах температур, °С: | | |
| 117—160 | 0,00832 | 2,01 |
| 160—200 | 0,00725 | 2,07 |
| Выше 200 | 0,00676 | 2,08 |

В отличие от газов и паров с повышением температуры коэффициент теплопроводности для большинства жидкостей снижается. С повышением давления теплопроводность жидкостей увеличивается. Для определения теплопроводности жидкости может быть использовано уравнение Вебера [15]:

$$\lambda = 3,59 \cdot 10^{-3} c_p \rho \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3}$$

где λ — коэффициент теплопроводности, ккал/(см·сек·град); c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении, ккал/(г·град); ρ — плотность, г/см³; M — молекулярный вес.

Рассчитанные данные отклоняются от экспериментальных в среднем на 5—15%.

На основании этой зависимости составлена номограмма (рис. 25) [16].

Для жидких индивидуальных углеводородов коэффициент теплопроводности при 0°C и давлении 1 атм может быть также подсчитан по формуле:

$$\lambda_0 = (0,41 - 0,8 \cdot 10^{-3} M) 10^{-4}$$

а для топлив плотностью от 0,7 до 1,0 по формуле [8]:

$$\lambda_0 = \frac{0,28 \cdot 10^{-4}}{\rho}$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность при 15°C , г/см^3 .

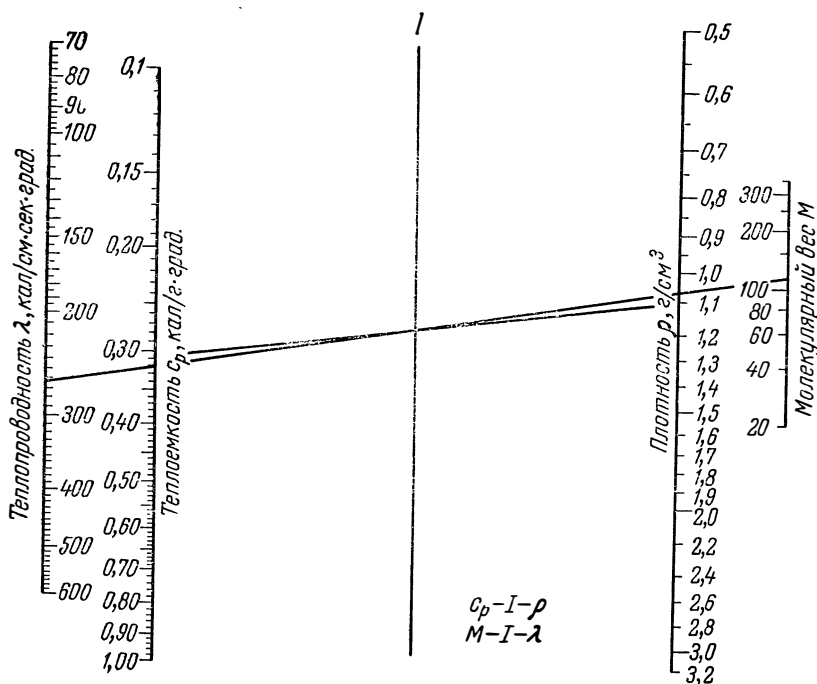


Рис. 25. Номограмма для определения теплопроводности жидкостей по значениям теплоемкости, плотности и молекулярного веса.

В узком интервале температур изменение коэффициента теплопроводности жидких топлив подчиняется линейной зависимости (уменьшение на 1% при повышении температуры на 10°C). Зная коэффициент теплопроводности для жидких топлив при 0°C , можно пересчитать его для более высоких температур по формуле [10]:

$$\lambda = \lambda_0 (1 - \alpha t)$$

где t — температура, для которой определяется λ ;

α — температурный коэффициент теплопроводности.

При $\alpha=0,0011$ формула для температурного предела от 0 до 200 °С позволяет подсчитать величину λ с точностью до 10%.

Исследовалась теплопроводность в пределах температур от 15 до 325 °С и давлениях от 1 до 200 ат авиационного керосина (плотность $\rho_{15,6}^{15,6}$, пределы кипения 164—253.°С) состава, соответствующего английской спецификации D. Eng. R. D. 2495 [17] (рис. 26).

Теплопроводность жидких углеводородов уменьшается с повышением температуры, а при одной и той же температуре увеличивается с повышением давления. Как это видно из рис. 26, давление не оказывает заметного влияния на коэффициент теплопроводности жидких углеводородных топлив. При низких температурах коэффициент теплопроводности с изменением давления в пределах от 1 до 20 ат увеличивается на 0,5%, а при 200—300 °С — на 1%.

Данные об изменении коэффициента теплопроводности с температурой для товарного бензина Б-70 (ГОСТ 1012—54) и товарных керосинов Т-1 (ГОСТ 10227—62) и Т-5 (ГОСТ 9145—59) приведены в табл. 28 [18].

На рис. 27 показано изменение с повышением температуры коэффициента теплопроводности нефти и продуктов ее переработки, определенного с точностью $\pm 2\%$ [19]. С увеличением плотности и молекулярного веса углеводородов коэффициент теплопроводности возрастает, тем больше чем выше температура.

Наибольшей теплопроводностью характеризуются нормальные алканы, затем следуют алкилпроизводные ди- и трициклических

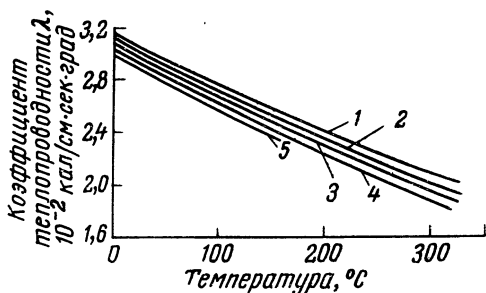


Рис. 26. Изменение коэффициента теплопроводности авиационного керосина с изменением температуры и давления:

1 — 200 ат; 2 — 150 ат; 3 — 100 ат; 4 — 50 ат; 5 — 1 ат.

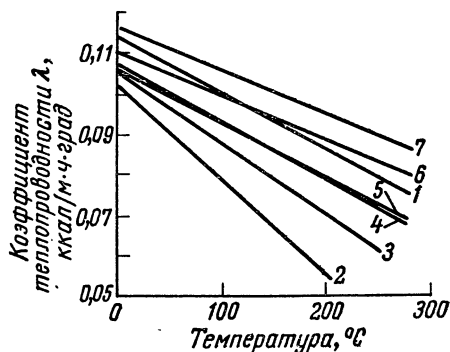


Рис. 27. Коэффициент теплопроводности нефтепродуктов:

1 — обессоленной нефти при 40 ат; 2 — бензина н. к. 140 °С при 40 ат; 3 — топлива ТС-1 при 25 ат; 4 — дизельного топлива (атмосферная перегонка) при 10 ат; 5 — дизельного топлива (вакуумная перегонка) при 3 ат; 6 — широкой фракции вакуумной колонны при 3 ат; 7 — мазута прямой перегонки при 3 ат.

структур с длинными боковыми цепями. Сравнительно малой теплопроводностью обладают алкилдекалины. В табл. 29 приведены коэффициенты теплопроводности индивидуальных углеводородов различного строения, часть из которых можно рассматривать как возможные составляющие перспективных топлив [3, 20].

ТАБЛИЦА 28

Коэффициент теплопроводности λ товарных нефтяных топлив

| Топливо | λ [в ккал/(м·ч·град)] при температуре, °С | | | | | | | |
|-------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | -50 | 0 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| Б-70 . . . | 0,1130 | 0,1035 | 0,0950 | 0,0864 | 0,0790 | 0,0688 | — | — |
| Т-1 | 0,1090 | 0,1025 | 0,0958 | 0,0896 | 0,0830 | 0,0762 | 0,0702 | 0,0635 |
| Т-5 | 0,1060 | 0,1020 | 0,0968 | 0,0922 | 0,0878 | 0,0824 | — | — |

На рис. 28 показано изменение коэффициента теплопроводности нормальных алканов в зависимости от температуры, определенного с точностью до $\pm 1\%$ [21]. Так же как и для нефтепродуктов, теплопроводность нормальных алканов уменьшается с повышением температуры. Большей теплопроводностью характеризуются соединения с более высоким молекулярным весом. Различие значений коэффициентов теплопроводности несколько увеличивается с повышением температуры кипения углеводородов.

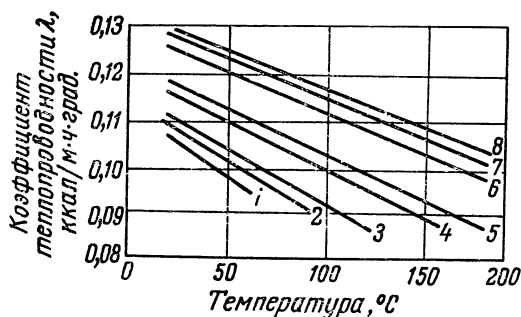


Рис. 28. Изменение коэффициента теплопроводности нормальных алканов с изменением температуры:

- 1 — *n*-гексан; 2 — *n*-гептан; 3 — *n*-октан;
- 4 — *n*-декан; 5 — *n*-ундекан; 6 — *n*-тетрадекан;
- 7 — *n*-гексадекан; 8 — *n*-гептадекан.

Знание теплопроводности топлив, так же как и теплоемкости, необходимо для тепловых расчетов заводской аппаратуры, транспортных технических средств и двигателей.

Коэффициент теплопроводности λ насыщенных углеводородов

| Углеводороды | λ [в ккал/(м·ч·град)] при температуре, °С | | |
|--|---|--------|--------|
| | 62,8 | 103,9 | 157,8 |
| Алканы | | | |
| <i>n</i> -Додекан | 0,1162 | 0,1054 | — |
| <i>n</i> -Цетан | 0,1197 | 0,1178 | — |
| Циклогексаны | | | |
| Диэтилциклогексан | 0,0944 | 0,0928 | — |
| Гексаэтилциклогексан | 0,1025 | 0,0992 | — |
| <i>трет</i> -Бутилциклогексан | 0,0881 | 0,0928 | — |
| Бис-(циклогексилметил)-циклогексан | 0,1009 | 0,1040 | — |
| Дицикланы | | | |
| Дициклогексил | 0,0968 | 0,0963 | — |
| 2-Этилбициклогексил | 0,0992 | — | — |
| Изопропилбициклогексил | 0,0972 | 0,0973 | 0,0950 |
| Циклопентилбициклогексил | 0,1075 | 0,0992 | 0,0992 |
| 4- <i>n</i> -Гептилбициклогексил | 0,1117 | 0,1120 | 0,0960 |
| 4- <i>n</i> -Нонилбициклогексил | 0,1100 | 0,1117 | — |
| 1,1-Дициклогексилгептан | 0,1089 | 0,1050 | 0,0990 |
| 1,2-Дициклогексилпропан | 0,1020 | 0,099 | 0,0948 |
| Дициклопентил | 0,1028 | 0,0981 | — |
| Терциклогексилы | | | |
| о-Терциклогексил | 0,0986 | 0,0968 | — |
| 4'- <i>n</i> -Гептил- <i>m</i> -терциклогексил | 0,1018 | 0,1072 | — |
| Декалины | | | |
| Декалин (смесь изомеров) | 0,0966 | 0,0991 | — |
| α -Метилдекалин | 0,0887 | 0,0966 | — |
| β -Метилдекалин | 0,0880 | 0,0917 | — |
| Диметилдекалин | 0,0928 | 0,0896 | — |
| α -Этилдекалин | 0,0918 | 0,0985 | — |
| β -Этилдекалин | 0,0899 | 0,0926 | — |
| α - <i>n</i> -Пропилдекалин | 0,0899 | 0,0972 | — |
| α -Изопропилдекалин | 0,0934 | 0,0930 | — |
| α - <i>n</i> -Бутилдекалин | 0,0960 | 0,0960 | — |
| α - <i>втор</i> -Бутилдекалин | 0,0900 | 0,0923 | — |
| α -Изобутилдекалин | 0,0944 | 0,0944 | — |
| <i>трет</i> -Бутилдекалин | 0,0896 | 0,0882 | — |
| Гидринданы | | | |
| Гидриндан | 0,1052 | 0,1003 | — |
| Метилгидриндан | 0,0959 | 0,0927 | 0,0926 |
| Этилгидриндан | 0,0962 | 0,0943 | 0,0943 |
| Изопропилгидриндан | 0,0962 | 0,0926 | 0,0919 |
| 1-Циклогексил-3-метилгидриндан | 0,0976 | 0,0945 | — |
| 1-Циклогексил-1,3,3-триметилгидриндан | 0,0897 | 0,0913 | 0,0897 |
| Смешанные структуры | | | |
| Дициклогексилметан | 0,1022 | 0,0979 | 0,0969 |
| Бис-(2,4,6-триметилциклогексил)-метан | 0,0928 | 0,0928 | — |
| Циклогексил-(этилциклогексил)-метан | 0,1020 | 0,0990 | 0,0948 |

| Углеводороды | λ [в ккал/(м·ч·град)] при температуре, °С | | |
|--|---|--------|--------|
| | 62,8 | 103,9 | 157,8 |
| Циклогексил-(изопропилциклогексил)-метан | 0,0976 | 0,0976 | — |
| 1,1-Дициклогексилэтан | 0,1009 | 0,0976 | 0,0944 |
| 1,2-Дициклогексилэтан | 0,1024 | 0,1024 | — |
| 1,1-Бис-(диметилциклогексил)-этан | 0,0960 | 0,0913 | 0,0913 |
| 1,1-Бис-(этилциклогексил)-этан | 0,1055 | 0,1008 | 0,0960 |
| 1-Циклогексил-1-изопропил-циклогексил-этан | 0,0960 | 0,0960 | 0,0944 |
| 1,2-Дициклогексилпропан | 0,1038 | — | — |
| 1,1,3-Трициклогексилпропан | 0,1008 | — | — |
| 1,3-Дициклогексилбутан | 0,1038 | 0,0990 | — |
| 1,1-Дициклогексилгептан | 0,1087 | 0,1038 | — |
| 1,3-Дициклопентилциклопентан | 0,1055 | 0,1070 | — |
| Трицикло-(7·1·1·0·0 ^{4,6})-декан | 0,1049 | 0,1007 | — |

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Степень увеличения объема и сжатия углеводородов и их смесей под влиянием изменения температуры — весьма существенная величина, которую особенно важно учитывать при расчете топливных хранилищ.

Как и для газов, удельный объем жидких углеводородов увеличивается с повышением температуры и уменьшением давления. Удельный объем жидкостей изменяется намного меньше, чем удельный объем газов. В критической точке удельные объемы пара и жидкости равны, поэтому при приближении к этой точке влияние температуры и давления на удельный объем жидкости сильно возрастает. При изотермических условиях в докритической области температур изменение давления влияет на объем жидкости незначительно.

Средний коэффициент объемного расширения жидкости можно подсчитать из следующего уравнения [22]:

$$\alpha_t = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{V - V_0}{t - t_0}$$

где α_t — средний коэффициент объемного расширения жидкости в пределах температур t_0 — t , град⁻¹; V_0 — объем жидкости при температуре t_0 ; V — объем жидкости при температуре t .

Так, для керосина относительной плотности 0,8467 коэффициент объемного расширения при 20 °С равен 0,000955 град⁻¹. Для гидрированной фракции, состоящей из 25% алканов и 75% цикланов, выкипающей в пределах 195—270 °С и имеющей относительную плотность 0,830, средний коэффициент объемного расширения равен 0,00087 град⁻¹. Для товарных авиационных топлив

средние коэффициенты объемного расширения составляют (в град⁻¹):

| | |
|------------------------------|---------|
| Авиационный бензин | 0,00120 |
| Топливо Т-2 | 0,00100 |
| » Т-1 | 0,00094 |

При одинаковой температуре углеводороды или их топливные смеси с большей плотностью и с более высокими пределами выкипания будут иметь меньший коэффициент объемного расширения, чем углеводороды с меньшей плотностью, выкипающие в интервале более низких температур.

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

Образование паров вещества сопровождается затратой теплоты, необходимой для испарения его жидкой фазы. Количество тепла, поглощаемое жидкостью в процессе превращения ее в насыщенный пар при постоянном давлении, называется теплотой испарения или теплотой парообразования. Эта величина различна для жидких веществ, отличающихся химическим строением, молекулярным весом, пределами кипения, и зависит от давления среды, в которую испаряется жидкость. Знание теплоты испарения необходимо для расчетов тепловой аппаратуры и для правильной оценки теплофизических свойств топлив. При нагревании жидкого топлива часть тепла расходуется на его испарение. При этом топливо, выкипающее при более низкой температуре, нагреется меньше, чем высококипящее топливо, испарение которого в тех же условиях будет не столь велико.

Для определения расчетным путем с точностью до 10% теплоты испарения индивидуальных органических соединений, в том числе углеводородов, рекомендуются две формулы [24]:

$$1) \quad L = \frac{0,995 RT \ln P}{T_1 - 1}$$

где L — теплота испарения (парообразования), кал/моль; R — универсальная газовая постоянная, равная 1,99 кал/(град·моль); T — температура, для которой определяется теплота испарения, °К; P — давление паров углеводородов при температуре T , атм; T_1 — температура окружающей среды, °К;

$$2) \quad L = \frac{4,576 T_{\text{кип}}^2 B \sqrt{1 - \left(\frac{P}{T_1}\right)}}{(t + C)^2}$$

где L — теплота испарения (парообразования), кал/моль; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения углеводородов, °К; B — константа; P — абсолютное давление окружающей среды (воздуха), атм; T_1 — температура окружающей среды, °К; t — температура, для которой

определяется теплота испарения углеводородов, °С; C —константа.

Значения константы C , зависящей от температуры кипения соединения, приведены в табл. 30. Для нахождения ее значений допускается линейная интерполяция. Константа B определяется из уравнения:

$$B = \frac{1,88(t_{760} + C)(t_{10} + C)}{t_{760} - t_{10}}$$

где t_{760} — температура, при которой давление насыщенных паров соединения составляет 760 мм рт. ст. (т. е. температура кипения), °С; t_{10} — температура, при которой давление насыщенных паров соединения составляет 10 мм рт. ст., °С; C — константа, взятая из табл. 30.

ТАБЛИЦА 30

**Значение константы C для расчета
теплоты испарения топлив**

| Температура кипения °С | C | Температура кипения °С | C |
|------------------------|-------|------------------------|--------|
| -10 | 238±3 | 160 | 206±9 |
| 0 | 237±3 | 180 | 200±11 |
| 20 | 235±3 | 200 | 195±13 |
| 40 | 232±4 | 220 | 189±16 |
| 60 | 228±4 | 240 | 183±18 |
| 80 | 225±5 | 260 | 177±20 |
| 100 | 221±5 | 280 | 171±22 |
| 120 | 217±6 | 300 | 161±25 |
| 140 | 212±7 | | |

Если известно экспериментально определенное значение теплоты испарения соединения при температуре кипения и атмосферном давлении, можно определить теплоту испарения этого соединения при других температурах по уравнению:

$$L = L_1 \left(\frac{1 - T_1}{1 - T_2} \right)^{0,38}$$

где L — теплота испарения; L_1 — теплота испарения при температуре кипения; T_1 — температура, для которой определяется теплота испарения, °К; T_2 — температура кипения соединения, °К.

Теплоту испарения соединения L можно определить по номограмме (рис. 29); при этом необходимо знать критическую температуру $T_{кр.}$ (в °К), давление насыщенных паров соединения P_p (в ат) при температуре T (в °К), для которой определяется теплота испарения [23]. В этом случае значение температуры T (в °К), для которой определяется теплота испарения (левая вертикаль), соединяется сначала со значением критической температуры $T_{кр.}$ (в °К), а затем со значением давления насыщенных паров

P_p (правая вертикаль) прямыми линиями. Точки пересечения промежуточных линий I и II соединяются прямой, проходящей через искомое значение на линии теплоты парообразования L .

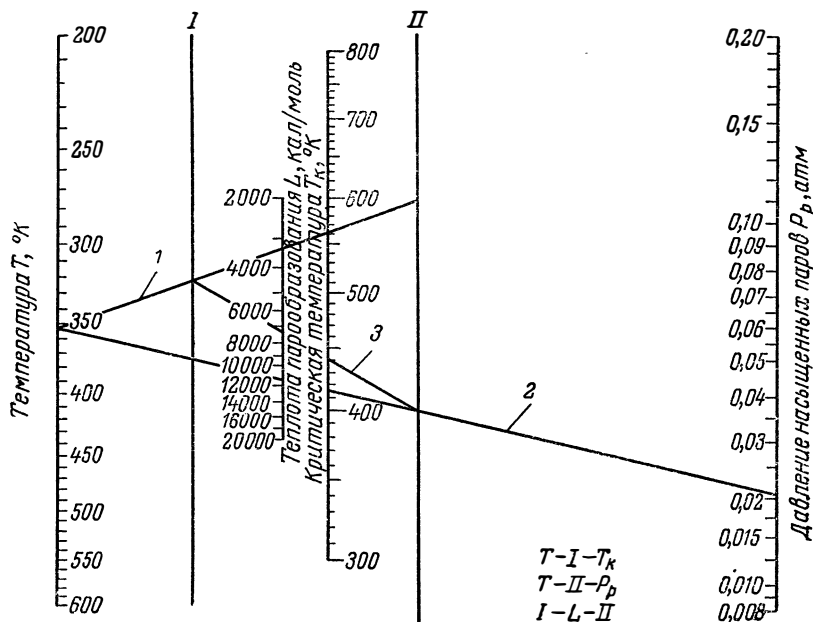


Рис. 29. Номограмма для определения теплоты парообразования.

Для вычисления теплоты испарения топлива при нормальной температуре кипения (для смеси углеводородов при температуре выкипания 50% объема в условиях стандартной разгонки) можно воспользоваться уравнением [12]:

$$L = \frac{T(5 \lg P_{кр.} - 2,17)}{0,930 - T_1}$$

где L — теплота испарения при нормальной температуре кипения, *кал/моль*; T — нормальная температура кипения жидкости, °К; $P_{кр.}$ — критическое давление для жидкости, *атм*; T_1 — отношение нормальной температуры кипения к критической температуре.

Теплота испарения топлива при любой другой температуре может быть вычислена по уравнению:

$$L = RT \ln P_{кр.} \frac{(1 - T_1)^{0,38}}{(1 - T_2)^{1,38}}$$

где L — теплота испарения при данной температуре, *кал/моль*; R — универсальная газовая постоянная, равная 1,99 *кал/(град·моль)*;

T — нормальная температура кипения жидкости, °К; $P_{кр.}$ — критическое давление для жидкости, атм; T_1 — отношение температуры, при которой определяется теплота испарения, к критической температуре; T_2 — отношение нормальной температуры кипения T к критической температуре.

Средняя погрешность при использовании этих формул составляет 2,2%.

Теплоту испарения топлив с достаточной для технических целей точностью (отклонения менее 1%) можно определить по номограмме, зная некоторые другие физико-химические характеристики топлив (среднюю температуру кипения, плотность, молекулярный вес, теплоту сгорания, анилиновую точку и др.). Одна из таких номограмм приведена на рис. 19 (см. гл. IV). При помощи этой номограммы можно определить также псевдокритическое давление нефтяных фракций.

Для определения теплоты испарения индивидуальных углеводородов или углеводородных фракций со средней погрешностью $\pm 0,7\%$ можно воспользоваться номограммой, представленной на рис. 30 [24].

Номограмма отражает взаимозависимость пяти физико-химических показателей, представленных на логарифмической сетке в координатах $\lg \rho$ и $\lg t_{ср.}$. Эти показатели следующие.

1. Характеризующий фактор K , зависящий от химического состава углеводородов. Определяется из уравнения:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{t_{ср.}}}{\rho}$$

где $t_{ср.}$ — средняя температура кипения, °К (для узких фракций температура 50% отгона в стандартных условиях); $\rho_{15,6}^{15,6}$ — плотность. Если взять ρ_4^{20} , то погрешность не превышает $\pm 0,5\%$.

2. Молекулярный вес M , вычисленный по обобщенной формуле Воинова (погрешность $\pm 2-2,5\%$):

$$M = 7K - 21,5(0,76 - 0,04K)t_{ср.} + (0,0003K - 0,00245)t^2$$

где $t_{ср.}$ — средняя температура кипения фракции, °С (температура 50% отгона в стандартных условиях); K — характеризующий фактор.

3. Плотность ρ_4^{20} .

4. Средняя температура кипения $t_{ср.}$ (температура 50% отгона при стандартной разгонке).

5. Теплота испарения L , определенная по формуле Трутона—Кистяковского:

$$\frac{ML}{t_{ср.}} = 8,75 + 4,57 \lg t_{ср.}$$

где M — молекулярный вес (средний для фракции); L — теплота испарения, ккал/кг; $t_{ср.}$ — средняя температура кипения в

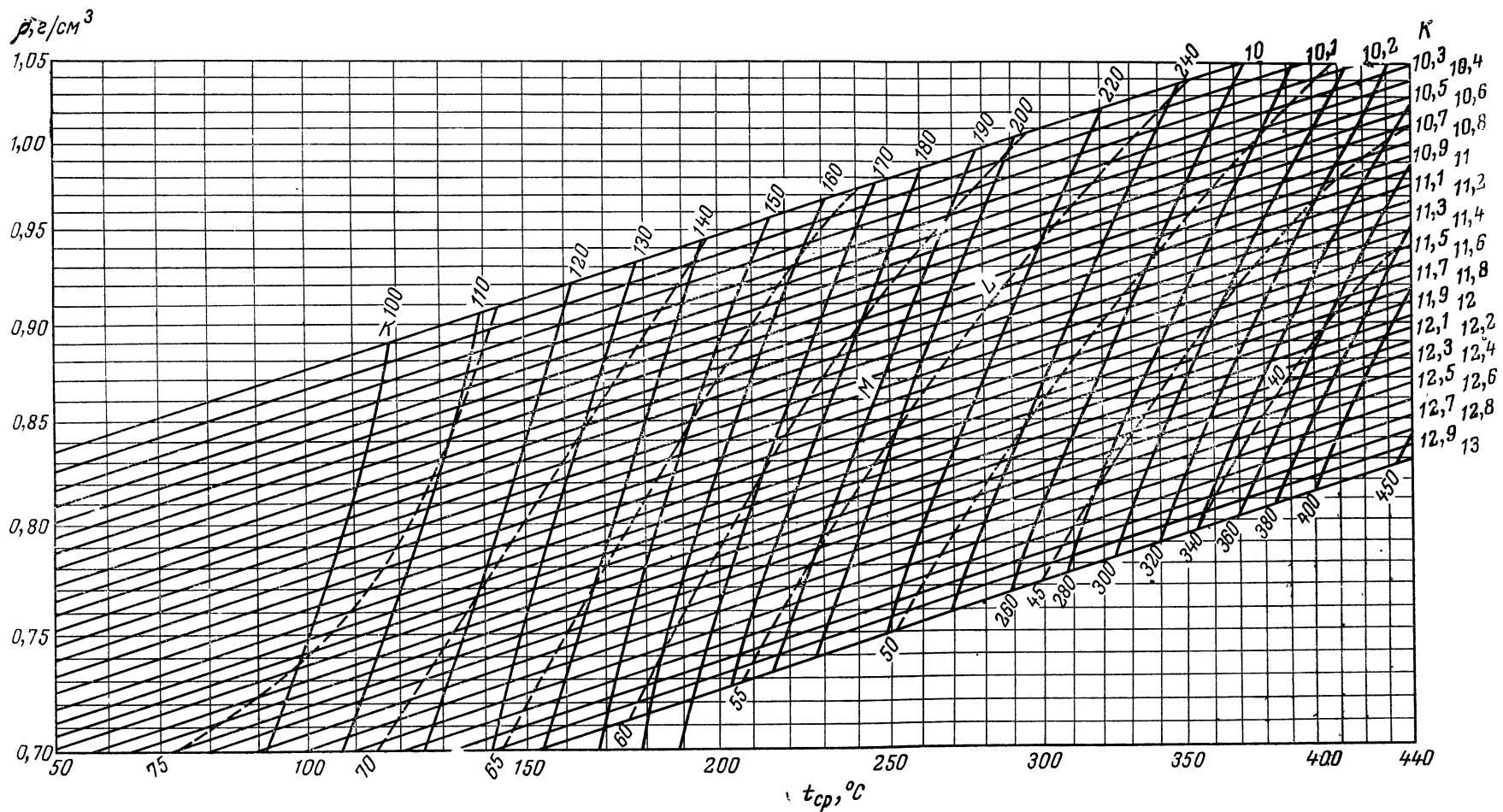


Рис. 30. Номограмма взаимосвязности молекулярного веса M , средней молекулярной температуры кипения t_{cp} , характеризующего фактора K , плотности ρ и теплоты испарения L .

Зак. 660

$^{\circ}\text{K}$ (для узких фракций температура 50% отгона в стандартных условиях).

По номограмме, на основании двух заранее известных параметров из четырех [молекулярный вес, средняя (молекулярная) температура кипения, характеризующий фактор и плотность] можно найти теплоту испарения углеводорода или фракции. С увеличением молекулярного веса и температуры кипения углеводорода теплота испарения его уменьшается. При близком молекулярном весе углеводородов величина теплоты испарения понижается в следующем порядке: ацетиленовые углеводороды, ароматические углеводороды, цикланы, алканы и алкены. Однако разность величин невелика и составляет 10—15 ккал/кг.

При испарении топлива в вакууме и давлении до 5 атм теплоту испарения можно подсчитать по формуле:

$$L = \frac{1}{\rho_{15}^2} (60 - 0,09 t_s)$$

где L — теплота испарения, ккал/кг; t_s — средняя температура кипения, $^{\circ}\text{C}$.

Для топлив с плотностью 0,64—0,91 и температурой кипения 40—300 $^{\circ}\text{C}$ рассчитанные значения по этой формуле отличаются от экспериментальных не более, чем на 10% [10].

Теплота испарения керосинов в зависимости от химического состава при нормальном давлении колеблется от 55 до 67 ккал/кг (табл. 31). Эта величина падает до нуля с приближением к критической температуре, которая для керосинов и дизельных топлив находится в пределах 400—500 $^{\circ}\text{C}$.

ТАБЛИЦА 31

Теплота испарения среднедистиллятных топлив и фракций [25]

| Топлива и фракции | Температурные пределы, $^{\circ}\text{C}$ | Теплота испарения | | |
|---------------------------------------|---|--------------------|-----------------|-----------------|
| | | мольная ккал/кмоль | весовая ккал/кг | объемная ккал/л |
| Г-5 | 160—250 | 10 200 | 56,2 | 47,3 |
| Т-1 | 20—50 | 9 360 | 63,7 | 51,8 |
| Фракции прямой перегонки: | | | | |
| 117—160 $^{\circ}\text{C}$ | 50—150 | 9 200 | 67,0 | — |
| 170—200 $^{\circ}\text{C}$ | 100—200 | 9 100 | 64,0 | — |
| Выше 200 $^{\circ}\text{C}$ | 140—200 | 9 070 | 58,3 | — |

Литература

1. Droege mueller E. A., Proceedings of the 6th World Petroleum Congress, Sect. 6, Paper 20, 1963.
2. Duke k W. G., Air World, 17, № 5, 119 (1965).
3. Gollis M. H., Belenyessy L. I., Guzjinowicz B. J., Koch S. D., Smith J. O., Wineman R. J., J. Chem. Eng. Data, 7, № 2, 311 (1962).

4. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Справочник, под ред. М. Д. Тиличеева, вып. 1. Гостоптехиздат, 1945.
5. Varshni J. P., Srivastava S. N., Sci. a. Culture, **19**, № 12, 613 (1954).
6. Gudzinowicz B. J., Campbell R. H., Adams J. S., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 201 (1963).
7. Пятибратов С. Н., Труды МАИ, вып. 132, Оборонгиз, 1961.
8. Рабинович Г. Г., Расчет нефтеперегонной аппаратуры, ГНТИ, 1941.
9. Bagginger C. M., Preprint 526, SAE, **1** (1955).
10. Дубовкин Н. Ф., Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, Госэнергоиздат, 1962, стр. 112.
11. Соколов С. Н., Тарлаков Ю. В., Труды МАИ, вып. 132, Оборонгиз, 1961.
12. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, 1964.
13. Вукалович М. П., Термодинамические свойства газов, Гостоптехиздат, 1953.
14. Теплофизические свойства некоторых авиационных топлив в жидком и газообразном состоянии, Сборник, под ред. Н. Б. Варгафтика, вып. 132, Оборонгиз, 1961.
15. Weber H. F., Wiedemann's Ann., Ann. Phys. Chem., **10**, 103 (1880).
16. McKelvey F. E., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., **43**, № 8, 127 (1964).
17. Ziebland H., Durgее M. T., ARS Journal, **31**, № 6, 845 (1961).
18. Козюков А. В., Труды МАИ, вып. 132, Оборонгиз, 1961.
19. Попов В. Н., Цедерберг Н. В., Морозова Н. А., Изв. высш. учебн. зав. Нефть и газ, № 6, 55 (1964).
20. Gudzinowicz B. J., Campbell R. H., Adams J. S., J. Chem. Eng. Data, **9**, № 1, 79 (1964).
21. Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г., Тарзиманов А. А., Изв. высш. учебн. зав. Нефть и газ, № 9, 75 (1963).
22. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962, стр. 566.
23. McKelvey F. E., Hydrocarbon Process a. Petrol. Ref., **43**, № 6, 147 (1964).
24. Гуревич И. Л., Мисик М., в сб. «Восьмая научно-техническая конференция 1953 г. научно-студенческого общества МИНХ и ИП им. Губкина, Гостоптехиздат, 1954, стр. 102.
25. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Топлива для реактивных двигателей, Изд. «Недра», 1964.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ, КРИТИЧЕСКИЕ ДАВЛЕНИЕ, ТЕМПЕРАТУРА И ОБЪЕМ

Температура кипения жидких углеводородов и топлив, давление их паров и константы, характеризующие их критическое и надкритическое состояние, являются важнейшими теплофизическими параметрами.

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ТОПЛИВ

Жидкость начинает кипеть тогда, когда давление паров нагреваемого вещества становится равным давлению окружающей атмосферы. Для углеводородных, в том числе топливных смесей, используется параметр, характеризующий пределы выкипания.

На основе температуры кипения и изменения давления насыщенных паров топлив в зависимости от температуры устанавливают технологический режим их получения, рассчитывают объем и производительность заводской аппаратуры, разрабатывают условия хранения, перекачки и транспортирования топлив и, наконец, осуществляют рациональный, наиболее эффективный, с точки зрения максимального использования энергетических возможностей, процесс их сжигания в системе двигателя. Поэтому знать температурные пределы выкипания, характер испарения нефтяных топлив и составляющих их углеводородов весьма важно.

С увеличением давления окружающей среды температура кипения жидкости возрастает. На рис. 31 [1] показано повышение температуры кипения топлив ТС-1 и Т-1 при различной степени испарения с увеличением давления до 21 кг/см^2 .

Как видно из рисунка, с увеличением давления температура выкипания 95% топлива ТС-1 возрастает с 240 до 510 °С, а для Т-1 — с 275 до 550 °С, т. е. более чем вдвое. Из этих данных следует, что с повышением давления тяжелые фракции топлив испаряются менее интенсивно, чем при низких давлениях. С понижением давления окружающей среды температура кипения жидкости понижается. В связи с этим желательно, чтобы авиационные топлива обладали возможно меньшим давлением насыщенных паров, поскольку оно будет возрастать по мере увеличения высоты поле-

та вследствие увеличения разреженности атмосферы, с которой сообщается топливо в баке. Повышенное испарение авиационного топлива из баков самолета приведет к увеличенной его потере, а следовательно, к сокращению продолжительности полета. Чрезмерно интенсивное парообразование в баке с топливом затруднит

подачу насосами топлива в зону сгорания. Кроме того, в этих условиях из-за опасности воспламенения образующихся паров топливо-воздушной смеси требуются дополнительные противопожарные меры.

Для авиационных бензинов давление насыщенных паров при $37,8^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении составляет $220\text{--}340\text{ мм рт. ст.}$, для автомобильных $200\text{--}500\text{ мм рт. ст.}$, а для керосинов менее 10 мм рт. ст.

Избежать потерь реактивного топлива широкого фракционного состава (Т-2, IP-4) можно предварительным его охлаждением до температуры, при которой даже в условиях пониженного давления испарение его будет минимальным. Предварительное охлаждение такого топлива до -21°C позволило избежать потерь на сравнительно больших высотах.

Представление о потерях топлива из баков самолета на высоте можно получить из данных, приведенных в табл. 32 [2].

Из табл. 32 видно, что потери топлива на высоте сильно возрастают с увеличением температуры топлива на поверхности земли.

На больших высотах потерь топлива, имеющего большое давление насыщенных паров, можно избежать не только предварительным охлаждением его на земле, но и созданием над ним избыточного давления. Для топлив, приведенных в табл. 32, это давление на высоте $18\,300\text{ м}$ должно быть не менее давления его паров, составляющего $0,35\text{ ат}$. Однако создание такого давления связано с конструктивными и эксплуатационными трудностями, например с утяжелением топливных баков. Если же из топлива удалить легкие фракции, то в результате изменения его фракцион-

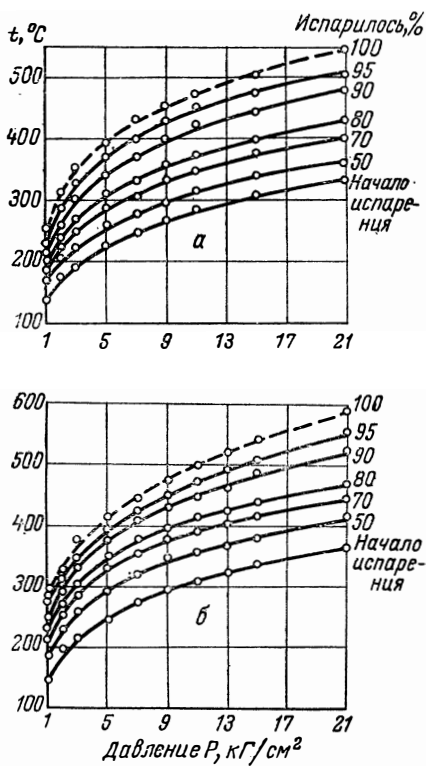


Рис. 31. Влияние давления на температуру выкипания топлив: а — ТС-1; б — Т-1.

Потери авиационного топлива на высоте 18 300 м

| Топливо | Давление паров топлива при 37,8°C кг, см ² | Потери (в вес %) при начальной температуре топлива на земле, °C | |
|---|--|---|------|
| | | 15,5 | 37,8 |
| Керосин | < 0,007 | 0 | 0 |
| Топливо широкого фракционного состава (30% бензина) | 0,136 | 0 | 1,0 |
| Авиационные бензины . . | { 0,34 0,44 | 7,5 | 16,5 |
| | | 10,5 | 19,5 |

ного состава ухудшатся некоторые его эксплуатационные, в том числе и огневые свойства. Из изложенного выше следует, что давление насыщенных паров перспективных авиационных реактивных топлив должно быть насколько возможно ниже.

То обстоятельство, что с понижением давления понижается температура кипения вещества, широко используется в технике, в частности для разделения высококипящих соединений. При этом весьма важно знать, как изменяется температура кипения жидкости с понижением давления. Это изменение зависит от химической природы вещества и степени ассоциации его молекул при нагреве.

Рекхард [3] на основе математической обработки полученных данных предложил воспользоваться константой b , являющейся мерой степени ассоциации молекул перегоняющего вещества:

$$b = \frac{b_p - 1}{2,881 - \lg P}$$

$$b_p = \frac{t_s + 273,15}{t_p + 273,15}$$

где b — константа при нормальном давлении; b_p — константа при заданном пониженном давлении P ; t_s — температура кипения вещества при нормальном давлении; t_p — то же при заданном давлении P .

Для каждого класса соединений константа b оказалась характерной величиной. Для сильно ассоциированных веществ с гидроксильной группой (кислоты, фенолы, спирты) константа находится в пределах от 0,17 до 0,16 (с точностью до $\pm 5\%$). Для слабо ассоциированных веществ (алифатические, ароматические углеводороды, галогениды, азот- и сероорганические соединения, эфиры, альдегиды, кетоны) константа b находится в пределах от 0,19 до 0,20. В равных условиях большее значение b отвечает более высокой температуре. Например, для воды при температуре от 0 до 100 °C значение b равно 0,167, а при критической температуре достигает 0,18.

Ниже приводятся средние значения b для различных классов соединений при любой температуре:

| Соединения | $b \cdot 10^2$ |
|--|----------------|
| Ароматические углеводороды | 19,5 |
| Алифатические углеводороды, алкены | 20,0 |
| Алифатические галогениды | 20,0 |
| Ароматические » | 19,5 |
| Альдегиды | 19,0 |
| Кетоны | 19,5 |
| Эфиры простые | 19,5 |
| Кислоты | 16,5 |
| Эфиры сложные | 19,0 |
| Спирты | 16,0 |
| Фенолы | 17,0 |
| Амины | 18,5 |
| Нитрилы | 19,5 |
| Нитросоединения | 19,0 |
| Сернистые соединения | 20,0 |
| Гетероциклические соединения | 19,5 |

Для определения температуры кипения при пониженных давлениях топлив, углеводородов и других химических соединений составлена номограмма (рис. 32) [3]. На левой стороне номограммы обозначена температура кипения (t_s в °С) жидкости при нормальном давлении, на правой шкале — заданное пониженное давление (в *мм рт. ст.*). В середине номограммы сетка универсального назначения, на которой определяется температура кипения вещества при пониженном давлении с учетом характерной константы b . Для практических целей предлагается упрощенная номограмма (рис. 33) при константе $b=0,18$. Эта номограмма не дает большой точности и пригодна для соединений неизвестного состава.

При помощи номограмм, изображенных на рис. 32 и 33, можно определить: 1) температуру кипения соединения при нормальном давлении t_s , зная температуру его кипения при пониженном давлении; 2) температуру кипения соединения при пониженном давлении t_p , зная температуру кипения t_s при нормальном давлении; 3) давление паров соединения с известной температурой кипения при нормальных условиях; 4) константу b .

Примеры пользования номограммой (см. рис. 32)

1. Вещество перегревается при 85—86 °С в вакууме (10 *мм рт. ст.*). Предполагается, что это нафталин. Требуется определить его температуру кипения при нормальном давлении. Точку на шкале P , соответствующую 10 *мм рт. ст.*, соединяют с точкой, соответствующей при $b = 0,195$ температуре 85—86 °С, указанной на шкале t_p . Продолжив линию до пересечения со шкалой t_s , получают температуру кипения при нормальном давлении, равную 217 °С.

2. Бензальдегид перегоняется в вакууме при 10 *мм рт. ст.* При какой температуре он будет кипеть в этих условиях?

Точку 179 °С (температура кипения бензальдегида при нормальном давлении) на шкале t_s соединяют прямой линией с точкой, соответствующей 10 *мм рт. ст.* на шкале P . При пересечении линии на номограмме с вертикалью, отвечающей 0,19, будет найдена температура кипения $t_p = 61$ °С.

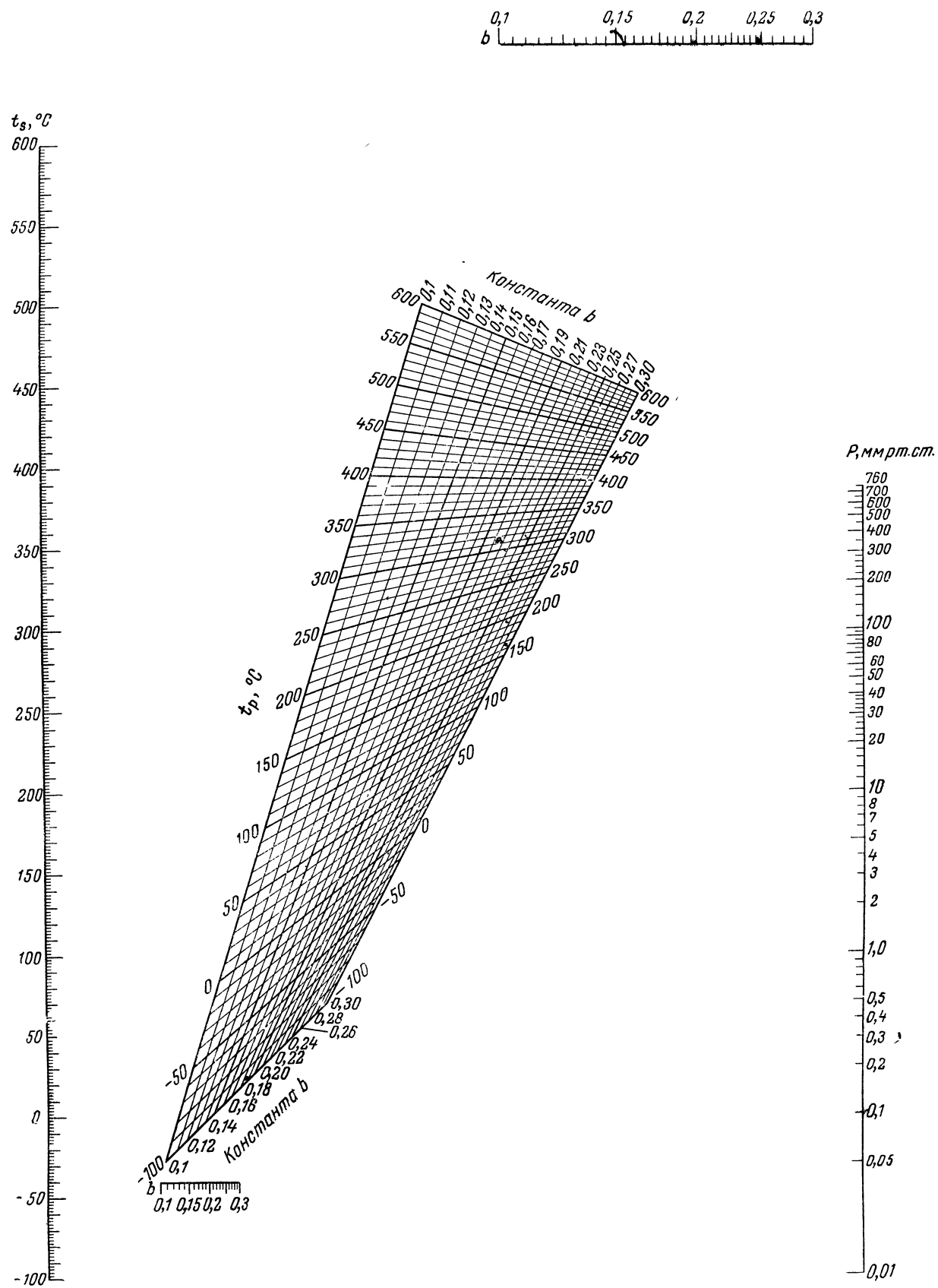


Рис. 32. Универсальная номограмма для определения температуры кипения вещества t_p при повышенном давлении P .
Зак. 660

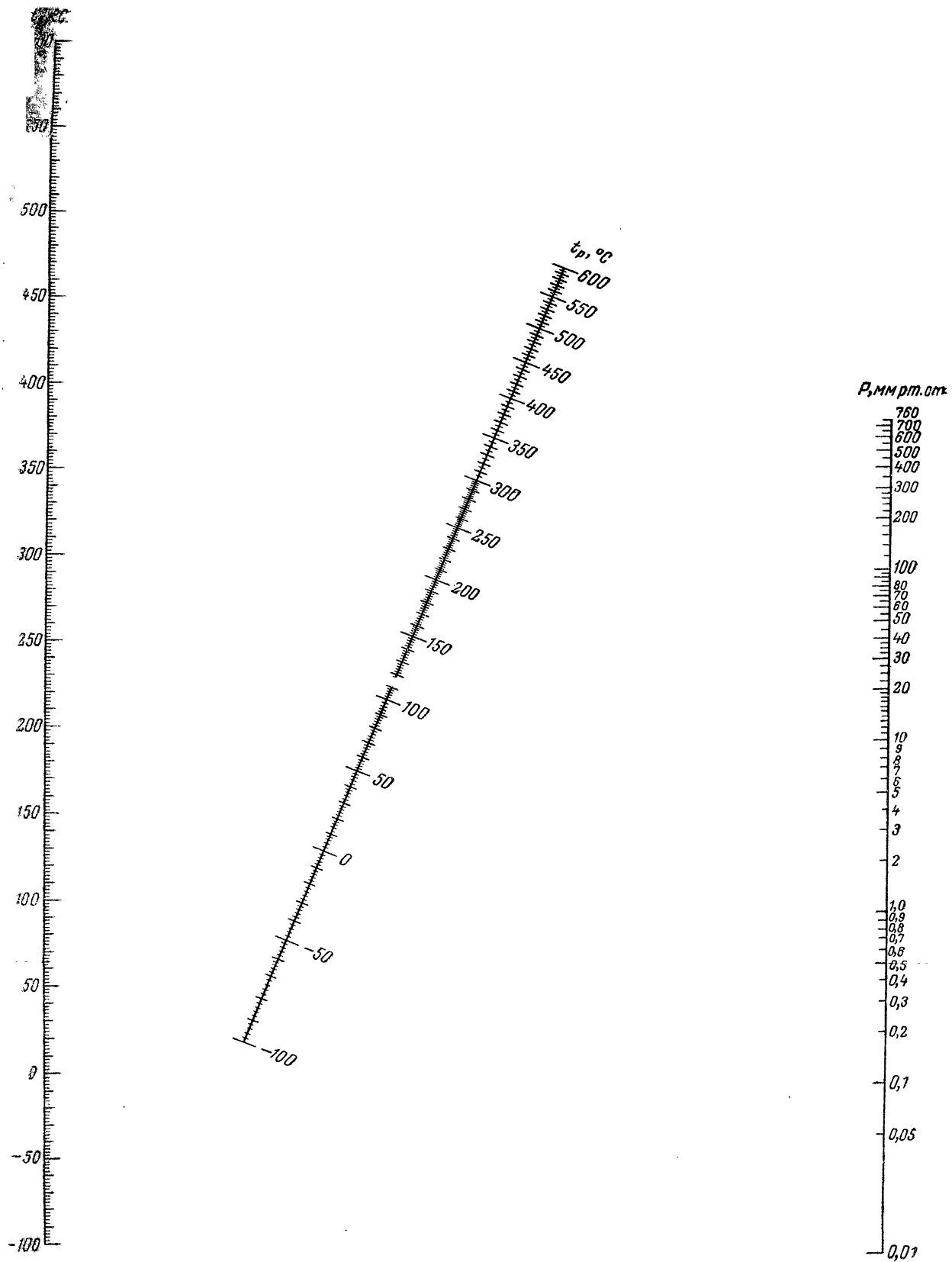


Рис. 33. Номограмма для определения температуры кипения вещества t_p при пониженном давлении P для $b=0,18$.

3. Найти давление насыщенных паров фенола при 30 °С.

Точку на шкале t_s , соответствующую температуре кипения 182 °С при нормальном давлении, соединяют прямой линией с точкой на сетке номограммы, отвечающей 30 °С при $b = 0,17$. При продолжении прямой линии до пересечения со шкалой P получим давление насыщенных паров 85 мм рт. ст.

4. Давление насыщенных паров воды $P = 10$ мм рт. ст. при 11,3 °С. Определить константу b . Точку на левой шкале, соответствующую температуре кипения $t_s = 100$ °С при нормальном давлении, соединяют прямой линией с точкой, соответствующей значению $P = 10$ мм рт. ст. на правой шкале. При пересечении на диаграмме с линией t_p , отвечающей 11,3 °С, получают соответствующее значение $b = 0,167$.

Зависимость между температурой кипения и давлением паров лучше всего описывается уравнением Антуана [4]:

$$\lg P = A + \frac{B}{T + C}$$

где P — абсолютное давление, мм рт. ст.; T — абсолютная температура, °К; A , B , C — постоянные константы, характеризующие углеводороды (соединение).

В Приложениях 5 и 6 [5, 6] приведена зависимость давления насыщенных паров над жидкостью от температуры для индивидуальных углеводородов различного химического строения; а в приложениях 7 и 8 [7] — константы уравнения Антуана — A , B и C , температуры кипения этих углеводородов и коэффициент давления dt/dp при 760 мм рт. ст.

Для алканов нормального строения Тиличевым и Иогансеном [8] определены температуры кипения при различных давлениях и значения констант Антуана (Приложение 9), что позволяет рассчитать давление насыщенных паров этих алканов при заданных температурах.

Для определения давления паров нормальных алканов C_4 — C_{29} (в пределах от -20 до $+240$ °С) построена номограмма со шкалой от 1 до 90 мм рт. ст. [9].

Для определения давления насыщенных паров индивидуальных углеводородов и их смесей пользуются различными методами и приборами, в том числе такими, для которых достаточно иметь 5 г образца [10].

Для авиационных бензинов Бударов [11] предложил эмпирическую формулу и на ее основе составил номограмму зависимости температуры кипения смеси углеводородов (температуры образования паровых пробок $t_{п. пр.}$ в топливной системе двигателя) от атмосферного давления и от давления насыщенных паров топлива при 38 °С (рис. 34).

Зная давление насыщенных паров топлива при одной температуре, можно определить температуру топлива при другом (заданном) давлении насыщенных паров по номограмме (рис. 35) [11].

Для сложных и многокомпонентных топливных смесей часто нужно знать среднюю температуру кипения. В наиболее простом случае эту величину принимают равной температуре выкипания 50% объема топлива при стандартной разгонке. Если необходима

$$\lg(340 + t_{п.пр.}) = \lg(565,3 - 65 \lg P_{38}) + 0,14364 P_{ат}^{1/9} - 0,30017$$

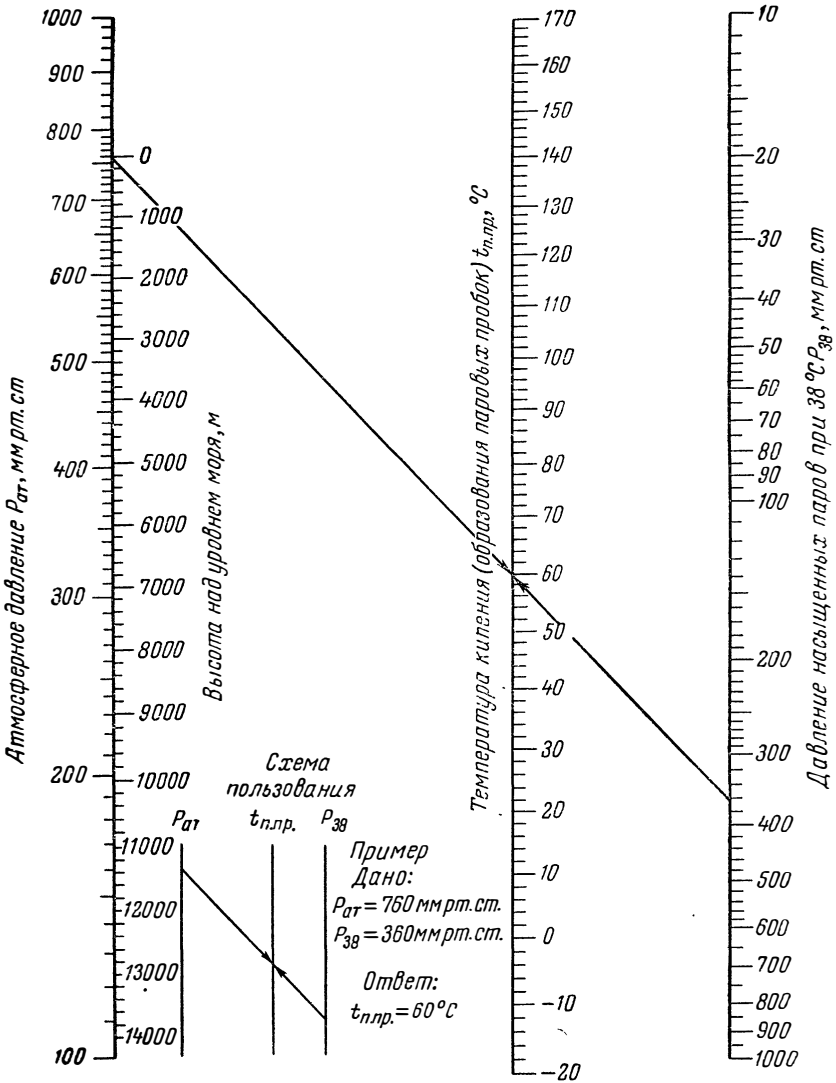


Рис. 34. Номограмма зависимости температуры кипения смеси углеводородов от атмосферного давления и от давления насыщенных паров при 38 °C.

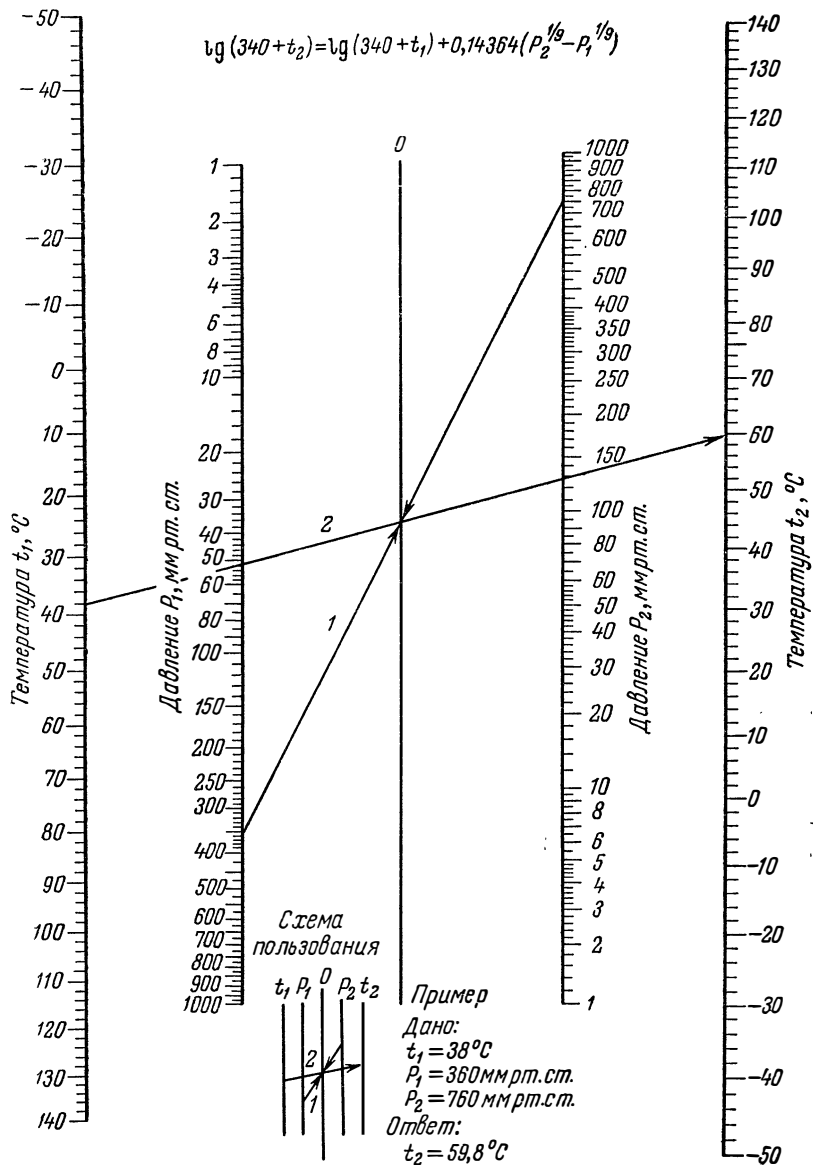


Рис. 35. Номограмма для определения давления насыщенных паров топлив при изменяющихся температуре и давлении.

большая точность, среднюю температуру кипения подсчитывают как средневзвешенную величину, получаемую от деления суммы произведений теплоемкостей и температурных пределов выкипания узких фракций ($10-20^{\circ}\text{C}$), составляющих топливо, на среднюю теплоемкость топлива:

$$t_{\text{ср.}} = \frac{c_1(t_1 - t_0) + c_2(t_2 - t_1) + c_3(t_3 - t_2) + \dots + c_k(t_k - t_{k-1})}{c_{\text{ср.}}}$$

где $t_{\text{ср.}}$ — средняя температура кипения топлива, $^{\circ}\text{C}$; t_0 — температура начала кипения топлива, $^{\circ}\text{C}$; $t_1, t_2, t_3 \dots t_{k-1}$ — температуры кипения отдельных фракций, $^{\circ}\text{C}$; t_k — температура кипения последней фракции, $^{\circ}\text{C}$; $c_1, c_2, c_3, \dots c_k$ — теплоемкость топлива в интервале температур $t_0-t_1, t_1-t_2, t_2-t_3 \dots t_{k-1}-t_k$, $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; $c_{\text{ср.}}$ — средняя теплоемкость топлива, кипящего в интервале температур t_0-t_k , $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$.

Теплоемкость топливных фракций подсчитывается по формуле:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho}} (0,403 + 0,00081 t)$$

где ρ плотность фракции топлива при 15°C , $\text{г}/\text{см}^3$; t — температура, при которой определяется теплоемкость, $^{\circ}\text{C}$.

Зная среднюю абсолютную температуру кипения для топлива при нормальном давлении, можно ее пересчитать с точностью до 14% для повышенного давления по формуле [1]:

$$T_{\text{ср.}} = \frac{T_{\text{ср.0}}}{T_0} (30,6 P^{0,23} + 201)$$

где $T_{\text{ср.}}$ — средняя температура кипения топлива (керосина) при давлении P , $^{\circ}\text{K}$; $T_{\text{ср.0}}$ — средняя температура кипения топлива при давлении 760 мм рт. ст. , $^{\circ}\text{K}$; T_0 — температура кипения гексана $68,74^{\circ}\text{C}$ при 760 мм рт. ст. ; P — давление, при котором определяется средняя температура кипения топлива, мм рт. ст.

КРИТИЧЕСКИЕ ДАВЛЕНИЕ, ТЕМПЕРАТУРА И ОБЪЕМ

Максимальная температура, при которой система вещества: жидкость — пар еще находится в равновесии, называется критической. Этому же состоянию вещества соответствуют критические давление и объем. При критическом состоянии различие между жидкой и газообразной фазами вещества исчезает. Выше критической температуры газ не может быть обращен в жидкость.

На рис. 36 представлена типичная фазовая диаграмма многокомпонентной смеси углеводородов [12].

Зоны, ограниченные линиями AC и AB , отвечают ретроградной конденсации. Состояние вещества, при котором средняя кинетическая энергия молекул становится близкой по величине потенциаль-

ной энергии притяжения молекул, характеризуется критической температурой [13]. Выше этой температуры существование жидкой фазы невозможно, поскольку газ не может быть обращен в жидкость. Вещество, находящееся в критическом состоянии, подчиняется физическим закономерностям, отличающимся от закономерностей для жидкой и газобразной фаз того же вещества. Знание параметров вещества, находящегося в критическом состоянии, необходимо при его использовании в качестве теплоносителя или охлаждающего агента.

С отклонением не более 3—4% критическую температуру индивидуальных органических соединений можно вычислить по формуле Лидерсена [14]:

$$T_c = \frac{T_b}{\Theta}$$

где T_c — критическая температура, °K; T_b — нормальная температура кипения вещества, °K; Θ — постоянная, различная для соединений. Θ вычисляется суммированием атомных и структурных инкрементов* согласно формуле:

$$\Theta = 0,576 + \Sigma_{\Delta T} - (\Sigma_{\Delta T})^2$$

$\Sigma_{\Delta T}$ определяется сложением величин, приведенных в табл. 33.

Для углеводородов, кипящих в области близких температур, критические температуры цикланов выше на 25 °C, а производных бензола выше на 40 °C критической температуры алканов. Алканы изостроения характеризуются более низким значением критической температуры, чем алканы нормального строения. В зависимости от строения изоалканов различия в критической температуре могут достигать 5—10 °C.

Критические параметры для смесей углеводородов не могут быть удовлетворительно подсчитаны по формулам, предназначенным для индивидуальных соединений. Для определения критического состояния смесей часто пользуются псевдокритическими величинами, которые не всегда равны экспериментальным. Псевдокритическая температура для бензинов, керосинов, газойлей может

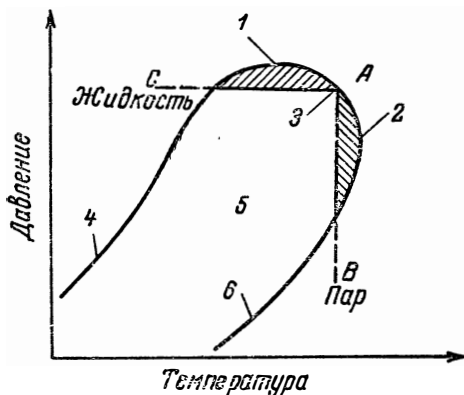


Рис. 36. Фазовая диаграмма многокомпонентной смеси углеводородов в критической области:

- 1 — точка с максимальным давлением;
- 2 — точка с максимальной температурой;
- 3 — критическая точка; 4 — кривая кипения;
- 5 — жидкость и пар; 6 — кривая конденсации.

* Инкремент — характерная величина приращения.

Атомные и структурные инкременты для вычисления ΔT по Лидерсену

(группы соединены указанными свободными связями с неводородными атомами)

| Атомы, группы, связи | ΔT | Атомы, группы, связи | ΔT |
|--|------------|--|------------|
| $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$ | 0,020 | $=\overset{ }{\text{C}}-\text{H}, =\text{CH}_2-$ | 0,018 |
| $-\text{CH}_2-$ в цикле | 0,013 | $\overset{ }{\text{C}}-\text{H}$ в цикле | 0,011 |
| $\overset{ }{\text{C}}-\text{H}$ | 0,012 | $\overset{ }{\text{C}}-, =\text{C}=-$ | 0 |
| $\overset{ }{\text{C}}-\text{H}$ в цикле | 0,012 | $\overset{ }{\text{C}}-$ и $=\text{C}=-$ в цикле | 0,011 |
| $\overset{ }{\text{C}}$ | 0,00 | $\equiv\text{C}-, \equiv\text{CH}$ | 0,005 |

быть вычислена, с отклонением не более чем на 5%, по формуле [15]:

$$t_{\text{кр.}} = 82 + 0,97 Z - 0,00049 Z^2$$

$$Z = (1,8 t_s + 132) \rho_4^{15}$$

где $t_{\text{кр.}}$ — критическая температура, °C; Z — коэффициент; ρ_4^{15} — плотность смеси; t_s — средняя температура нормального кипения (температура отгона 50 объемн. % смеси при стандартных условиях).

Критические давления $P_{\text{кр.}}$ индивидуальных углеводородов могут быть рассчитаны с отклонением от экспериментальной величины до 3,1 % по уравнению Лидерсена [16]:

$$P_{\text{кр.}} = \frac{M}{(\Phi + 0,33)^2}$$

где $P_{\text{кр.}}$ — критическое давление, ат; M — молекулярный вес; Φ — константа — определяется сложением атомных и структурных инкрементов (табл. 34).

Псевдокритическое давление углеводородных топлив можно определить с достаточной точностью по номограммам, например по номограмме, изображенной на рис. 19 (гл. IV).

Наибольшие псевдокритические давления имеют гомологи бензола. В зависимости от структуры молекулы расхождения в величинах критического давления могут достигать 2—3 ат. Псевдокритическое давление смесей почти не зависит от отношения объемов паровой и жидкой фаз и выше критического давления любого компонента, составляющего смесь. С точностью до 3% можно

**Атомные и структурные инкременты
для вычисления константы Ф**

| Атомы, группы, связи | Ф | Атомы, группы, связи | Ф |
|--|-------------|--|-------|
| $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ | 0,227 | $=\text{CH}$ и $=\text{CH}_2$ | 0,198 |
| $-\text{CH}_2-$ в цикле | 0,184 | $=\text{CH}-$ в цикле | 1,154 |
| $-\text{CH}$ | 0,210 | $=\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{}$ | 0,198 |
| $-\text{CH}$ в цикле | 0,192 | $=\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{}$ в цикле | 0,154 |
| $-\text{C}$ | 0,210 | $\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{CH}$ | 0,153 |
| $-\text{C}$ в цикле | $(0,154)^2$ | | |

определить псевдокритическое давление топлива при помощи уравнения:

$$\frac{P_{\text{кр.}} V_{\text{кр.}}}{R_{\text{м}} T_{\text{кр.}}} = Z_{\text{кр.}}$$

**Атомные и структурные инкременты
для вычисления $V_{\text{кр}}$ по Лидерсену**

| Атомы, группы, связи | Инкремент мл/моль | Атомы, группы, связи | Инкремент мл/моль |
|--|----------------------|--|----------------------|
| Основное значение | 40 | $=\text{CH}$ и $=\text{CH}_2$ | 45 |
| $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ | 55 | $=\text{CH}$ в цикле | 37 |
| $-\text{CH}_2-$ в цикле | 44,5 | $=\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{}$ | 36 |
| $-\text{CH}$ | 51 | $=\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{}$ в цикле | 36 |
| $-\text{CH}$ в цикле | 46 | $\equiv\text{C}$ и $\equiv\text{CH}$ | (36) |
| $-\text{C}$ | 41 | | |
| $-\text{C}$ в цикле | (31) | | |

Величину $Z_{кр.}$ принимают равной 0,27; $P_{кр.}$ — псевдокритическое давление, $кГ/м^2$; $V_{кр.}$ — критический объем, $м^3/к \cdot моль$ (см. ниже); $T_{кр.}$ — критическая температура, $^{\circ}К$; R_M — универсальная газовая постоянная, $кГм/(кмоль \cdot град)$ (для идеальных газов $R_M = 848$).

Критический объем $V_{кр.}$ в $мл/моль$ индивидуальных углеводородов может быть вычислен суммированием атомных и структурных инкрементов (табл. 35). Ошибка при сравнении с экспериментальными данными составляет 2—5%, иногда достигает 10%.

Пример подсчета критического объема декана $[CH_3-(CH_2)_8-CH_3]$. $V_{кр.} =$ основное значение + $2(-CH_3) + 8(-CH_2) = 40 + 2 \cdot 55 + 8 \cdot 55 = 590$ $мл/моль$.

ТАБЛИЦА 36

Критические температуры, давления, плотности некоторых углеводородов [18]

| Углеводороды | Формула | $t_{кр.}$ $^{\circ}C$ | $P_{кр.}$ $атм$ | $\rho_{кр.}$ $г/см^3$ |
|---|----------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|
| Алканы | | | | |
| Октан | C_8H_{18} | 296,7 | 24,6 | 0,233 |
| 3-Метилгептан | C_8H_{18} | 292 | 25,6 | 0,239 |
| 2,3-Диметилгексан | C_8H_{18} | 293 | 26,6 | 0,248 |
| 2,2,3-Триметилпентан | C_8H_{18} | 294 | 28,2 | 0,261 |
| Тетраметилбутан | C_8H_{18} | 270,8 | 24,5 | 0,238 |
| Нонан | C_9H_{20} | 322 | 22,5 | 0,236 |
| Декан | $C_{10}H_{22}$ | 346 | 20,8 | 0,236 |
| Ундекан | $C_{11}H_{24}$ | 367 | 19,2 | 0,237 |
| Додекан | $C_{12}H_{26}$ | 386 | 17,9 | 0,237 |
| Тридекан | $C_{13}H_{28}$ | 404 | 17 | 0,240 |
| Тетрадекан | $C_{14}H_{30}$ | 422 | 16 | 0,240 |
| Пентадекан | $C_{15}H_{32}$ | 437 | 15 | 0,240 |
| Гексадекан | $C_{16}H_{34}$ | 452 | 14 | 0,240 |
| Гептадекан | $C_{17}H_{36}$ | 462 | 13 | 0,240 |
| Октадекан | $C_{18}H_{38}$ | 477 | 13 | 0,240 |
| Цикланы | | | | |
| Циклопентан | C_5H_{10} | 238,6 | 44,6 | 0,270 |
| Метилциклопентан | C_6H_{12} | 259,6 | 37,4 | 0,264 |
| 1,1-Диметилциклопентан | C_7H_{14} | 277 | 35 | 0,280 |
| Циклогексан | C_6H_{12} | 281,0 | 40,6 | 0,272 |
| Метилциклогексан | C_7H_{14} | 299,1 | 34,32 | 0,285 |
| <i>цис</i> -Декагидронафталин | $C_{10}H_{18}$ | 404 | 24,6 | 0,240 |
| Ароматические углеводороды | | | | |
| Изопропилбензол | C_9H_{12} | 362,7 | 32 | 0,280 |
| <i>о</i> -Этилтолуол | C_9H_{12} | 380 | 31 | 0,280 |
| 1,2,3-Триметилбензол | C_9H_{12} | 395 | 31 | 0,280 |
| <i>втр</i> -Бутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 372 | 26,9 | 0,263 |
| 1,2-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 389,6 | 29,2 | 0,274 |
| 1,2,3,4-Тетраметилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 426,9 | 32,3 | 0,308 |
| Нафталин | $C_{10}H_8$ | 469 | 39,3 | 0,314 |
| 1,2,3,4-Тетрагидронафталин | $C_{10}H_{12}$ | 446 | 34,7 | 0,309 |

Псевдокритический объем, занимаемый углеводородами в каждом гомологическом ряду, зависит от молекулярного веса M соединения. Так, для алканов нормального строения [17] $V_{кр.} \approx 0,0043 M$.

В табл. 36 и 37 приведены значения критических температур ($t_{кр.}$), давлений ($P_{кр.}$) и плотностей ($\rho_{кр.}$) для некоторых углеводородов различного строения. Критическая плотность ($\rho_{кр.}$) соответствует обратной величине критического объема ($V_{кр.}$).

Как это видно, для углеводородов $C_5—C_{18}$ критические температуры находятся в пределах от 238 до 470 °С, увеличиваясь с

ТАБЛИЦА 37

Критические давления $P_{кр.}$ некоторых насыщенных циклических углеводородов [19]

| Углеводороды | $P_{кр.}$ ат | Углеводороды | $P_{кр.}$ ат |
|---|-----------------|---|-----------------|
| <i>n</i> -Пропилциклогексан | 28 | 1,1-Дициклогексилэтан | 21,6 |
| Изопропилциклогексан | 28,4 | 1,2-Дициклогексилпропан | 20,0 |
| 1,3,5-Триметилциклогексан | 27,6 | 2,3-Дициклогексилбутан | 18,9 |
| 1-Этил-4-метилциклогексан | 27,8 | 1,1-Ди-(4-Метилциклогексил)-этан | 19,7 |
| <i>n</i> -Бутилциклогексан | 25,4 | 1,1-Дициклогексил-2-метилпропан | 18,9 |
| <i>трет</i> -Бутилциклогексан | 25,5 | 1-Циклогексил-1-изопропилциклогексилэтан | 17,4 |
| 1,1-Диэтилциклогексан | 26,0 | 2,2-Диметилциклогексилпропан | 17,0 |
| Диэтилциклогексан (смесь изомеров) | 25,0 | 1,1-Ди-(диметилциклогексил)-этан | 16,1 |
| 1,2,4,5-Тетраметилциклогексан | 24,9 | 1,1-Диэтилциклогексилэтан | 16,3 |
| Триэтилциклогексан | 26,4 | 1,1-Дициклогексилэтан | 15,1 |
| Диизопропилциклогексан | 21,8 | Гексагидроиндан | 30,7 |
| 1,3-Диметил-5- <i>тр. т</i> -бутилциклогексан | 21,4 | Метилгексагидроиндан | 27,6 |
| 3- <i>трет</i> -Бутил-5-этил-1-метилциклогексан | 20,6 | Эти гексагидроиндан | 25,1 |
| 1,2,3,4,5,6-Гексаэтилциклогексан | 14,0 | Изопропилгексагидроиндан | 23,1 |
| Дициклогексил | 25,5 | Диизопрпилгексагидроиндан | 18,6 |
| 2-Метилдициклогексил | 23,0 | Триизопрпилгексагидроиндан | 18,4 |
| 2-Этилдициклогексил | 21,4 | 1-Циклогексил-1,3,3-триметилгексагидроиндан | 17,7 |
| 1-Этил-4-циклогексил-циклогексан | 21,4 | Декагидронафталин (смесь) | 28,7 |
| Изопропилдициклогексил | 19,9 | 1-Метилдекагидронафталин | 26,0 |
| <i>трет</i> -Бутилдициклогексил | 18,6 | Диметилдекагидронафталин | 23,4 |
| 2,2',4,4',6,6'-Гексаметилдициклогексил | 15,9 | Этилдекагидронафталин | 23,7 |
| 4-Гептилдициклогексил | 15,4 | Изопропилдекагидронафталин | 22,3 |
| 4-Нонилдициклогексил | 13,8 | 1-Пропилдекагидронафталин | 21,8 |
| Дициклогексилмет. н | 23,1 | 1-Бутилдекагидронафталин | 20,2 |
| 1,2-Дициклогексилэтан | 21,3 | <i>трет</i> -Бутилдекагидронафталин | 20,3 |
| Циклогексил-2-метилциклогексилметан | 16,8 | 1-(1'-Метилпропил)-декагидронафталин | 20,4 |
| Циклогексилэтилциклогексилметан | 19,7 | 1-(2'-Метилпропил)-декагидронафталин | 20,4 |
| Диэтилциклогексилметан | 17,1 | | |
| Ди-2,4,6-триметилциклогексилметан | 15,0 | | |

ростом молекулярного веса углеводородов в направлении: алканы→цикланы→ароматические углеводороды. Критические давления находятся в пределах от 13 до 40 ат, уменьшаясь для алканов и цикланов с ростом молекулярного веса и мало различаясь для гомологов бензола. Критические плотности, а следовательно, объемы для углеводородов C_5 — C_{18} различаются не столь существенно.

Известны и другие эмпирические зависимости, позволяющие, зная парахор, мольную рефракцию, подсчитать критический объем для индивидуальных углеводородов; зная молекулярный вес и аддитивную константу, можно определить критическое давление; если известна также температура кипения, можно рассчитать критическую температуру. На основании этого составлены номограммы [20]. Для определения вспомогательных величин: парахора, молярной рефракции, аддитивной константы используются атомные и структурные инкременты, подсчитанные для индивидуальных соединений, для которых определяются критические объем, давление и температура.

Критическое состояние вещества изучено мало. Только в последнее время, когда топлива перед сжиганием используются в качестве охлаждающих агентов в условиях высоких температур и давлений, возникает необходимость изучения их теплофизических свойств в критической и закритической области.

Литература

1. Дятлов И. Н., Труды Казанского авиационного института, Авиационные двигатели, вып. 76, 1963, стр. 106.
2. Derry L., Evans E., Faulkner B., Jelfs E., J. Inst. Petrol., **38**, № 343, 475 (1952).
3. Reckhard H., Erdöl u. Kohle, **11**, № 4, 234 (1958).
4. Antoine C., C. r., **107**, 681 (1883).
5. Forziati A. F., Norris W. R., Rosini F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **43**, № 6, 555 (1949).
6. Terres E., Frank H., Modak G., Erdöl u. Kohle, **13**, № 6, 388 (1960).
7. Best R. J., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 267 (1963).
8. Тиличьев М. Д., Иогансен А. В., ЖФХ, **24**, № 7, 770 (1950).
9. Gardner J. V., Chem. Proc., **20**, № 6, 216 (1957).
10. Santora A. C., Analyt. Chem., **21**, № 12, 1483 (1949).
11. Бударов И. П., Азерб. нефр. хоз., № 4, 29 (1955).
12. Grieves R. V., Thodos G., Soc. Petrol. Eng. J., **3**, № 4, 287 (1963).
13. Van Dranen J., J. Chem. Phys., **21**, № 12, 1404 (1953).
14. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, 1964.
15. Рабинович Г. Г., Расчет нефтеперегонной аппаратуры, ГНТИ, 1941.
16. Lydersen A. L., Estimation of Critical Properties of organic Compounds, Madison, 1955.
17. Дубовкин Н. Ф., Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, Госэнергоиздат, 1962.
18. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1962, стр. 732.
19. Fabuss M. A., Borsanyi A. S., Fabuss B. M., Smith J., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 1, 64 (1964).
20. McKelvey Fr. E., Hydrocarbon Process. a. Petrol. Ref., **43**, № 5, 145 (1964).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Низкотемпературные свойства углеводородов и топлив характеризуются вязкостью, ее изменением в зависимости от температуры, а также температурами застывания (потеря подвижности), кристаллизации (началом выпадения первых кристаллов) и плавления. Изменением фазового состояния определяются температурные пределы транспортирования топлив, длительного их хранения и применения. Вязкость и ее изменение в зависимости от температуры определяют возможность достаточно тонкого распыла топлива при подаче его в зону сгорания. Температуры кристаллизации составляющих топливо компонентов (например, алканов нормального строения, растворенной влаги и др.), потеря подвижности, помутнение (начало образования твердой фазы) характеризуют, как и вязкость, прокачиваемость и подвижность топлив при пониженных температурах, а также фильтруемость и возможность засорения фильтрующих элементов кристаллами, ограничивающими подачу топлива в двигатель.

Низкотемпературная характеристика реактивных и дизельных топлив — одна из важнейших. Ресурсы и выходы этих топлив в значительной мере определяются требованиями к их низкотемпературной характеристике. Для реактивных топлив температура начала кристаллизации не должна быть ниже -60°C . Для некоторых сортов таких топлив английские спецификации допускают повышение этого значения до -40°C .

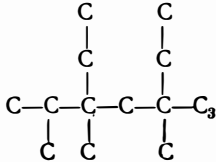
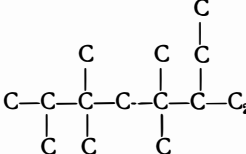
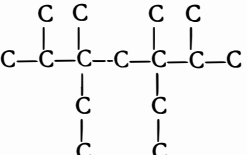
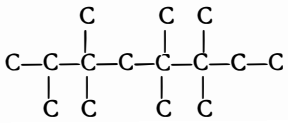
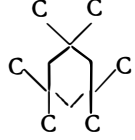
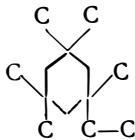
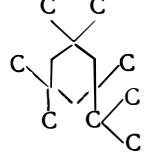
Топлива, предназначенные для быстроходных дизелей, в зависимости от сезонности их применения имеют температуру застывания от -10 до -60°C ; для тихоходных дизелей — от -5 до 5°C .

ВЯЗКОСТЬ

Под вязкостью, или внутренним трением жидкости понимают силу сопротивления сдвигу, возникающую при относительном движении двух смежных ее слоев при данной температуре под действием внешних сил. Эта величина зависит не только от химического строения, но и от структуры жидкости. Бернал [1] рассматривает жидкость как однородную нерегулярную систему. Благодаря

Вязкость ν углеводородов

| Углеводород | Общая формула | Углеродный скелет | ν при 20 °C сст |
|--------------------------------|----------------|---|---------------------|
| А л к а н ы [3, 4] | | | |
| <i>n</i> -Декал | $C_{10}H_{22}$ | $\begin{array}{c} C-C_8-C \\ \quad \\ C \quad C \\ \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \\ C \quad C \end{array}$ | 1,24 |
| 2,2,4,4-Тетраметилгексан . . | $C_{10}H_{22}$ | $\begin{array}{c} C-C_8-C \\ \quad \\ C \quad C \\ \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \\ C \quad C \end{array}$ | 1,34 |
| <i>n</i> -Додекан | $C_{12}H_{26}$ | $\begin{array}{c} C-C_{10}-C \\ \quad \quad \\ C \quad C \quad C \\ \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \\ C \quad C \quad C \end{array}$ | 1,99 |
| 2,2,3,3,5,5-Гексаметилгексан | $C_{12}H_{26}$ | $\begin{array}{c} C-C_{10}-C \\ \quad \quad \\ C \quad C \quad C \\ \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \\ C \quad C \quad C \end{array}$ | 3,23 |
| <i>n</i> -Тетрадекан | $C_{14}H_{30}$ | $\begin{array}{c} C-C_{12}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 3,00 |
| 2,2,3,3,5,5,6-Гептаметилгептан | $C_{14}H_{30}$ | $\begin{array}{c} C-C_{12}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 5,63 |
| <i>n</i> -Пентадекан | $C_{15}H_{32}$ | $\begin{array}{c} C-C_{13}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 3,72 |
| 2,4,4,6,6,8-Гексаметилнонан . | $C_{15}H_{32}$ | $\begin{array}{c} C-C_{13}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 3,86 |
| 5,5,7,7-Тетраметилундекан . . | $C_{15}H_{32}$ | $\begin{array}{c} C-C_{13}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 4,04 |
| 4,6-Диметил-4,6-диэтилнонан | $C_{15}H_{32}$ | $\begin{array}{c} C-C_{13}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 4,37 |
| 3,4,4,6,6,7-Гексаметилнонан . | $C_{15}H_{32}$ | $\begin{array}{c} C-C_{13}-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \\ \quad \quad \quad \\ C-C-C-C-C-C \\ \quad \quad \quad \\ C \quad C \quad C \quad C \end{array}$ | 4,38 |

| Углеводород | Общая формула | Углеродный скелет | γ при 20 °C сст |
|---|----------------|---|-----------------|
| 2,3,5-Триметил-3,5-диэтилоктан | $C_{15}H_{32}$ |  | 4,85 |
| 2,3,3,5,5-Пентаметил-6-этилоктан | $C_{15}H_{32}$ |  | 4,97. |
| 2,3,5,6-Тетраметил-3,5-диэтилгептан | $C_{15}H_{32}$ |  | 6,33 |
| 2,3,3,5,5,6,6-Гептаметилоктан | $C_{15}H_{32}$ |  | 7,56 |
| Ц и к л а н ы [5] | | | |
| 1,1,3,3,5,5-Гексаметилциклогексан | $C_{12}H_{24}$ |  | 2,36 |
| 1,3,3,5,5-Пентаметил-1-этилциклогексан | $C_{13}H_{26}$ |  | 2,78 |
| 1,3,3,5,5-Пентаметил-1-изопропилциклогексан | $C_{14}H_{28}$ |  | 4,27 |

Вязкость ν алкенов нормального строения [6]

| Число С-атомов | ν (в <i>сст</i>) при температуре, °C | | | Число С-атомов | ν (в <i>сст</i>) при температуре, °C | | |
|----------------|---|-------|-------|----------------|---|-------|-------|
| | 20 | 40 | 80 | | 20 | 40 | 80 |
| 8 | 0,657 | 0,550 | 0,437 | 15 | 3,230 | 2,230 | 1,258 |
| 9 | 0,869 | 0,694 | 0,437 | 16 | 3,900 | 2,615 | 1,418 |
| 10 | 1,100 | 0,859 | 0,534 | 17 | 4,690 | 3,050 | 1,595 |
| 11 | 1,386 | 1,056 | 0,693 | 18 | 5,600 | 3,530 | 1,810 |
| 12 | 1,728 | 1,285 | 0,815 | 19 | — | 4,050 | 1,999 |
| 13 | 2,179 | 1,543 | 0,930 | 20 | — | 4,790 | 2,260 |
| 14 | 2,690 | 1,858 | 1,090 | 21 | — | 5,350 | 2,520 |

этому жидкость способна к аккомодации молекул различных размеров, что объясняет растворяющую способность жидкостей и их взаимную смешиваемость. Каждое соединение характеризуется определенной вязкостью, изменяющейся в зависимости от температуры. В жидкостях, а следовательно, в углеводородных топливных смесях вязкость определяется их составом. Введением в углеводородную среду некоторых полимеров в качестве добавок можно значительно улучшить вязкостно-температурную характеристику смеси, в частности смазочных масел.

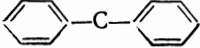
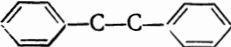
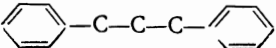
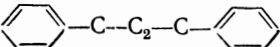
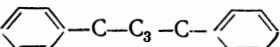
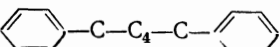
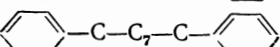
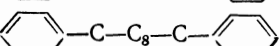
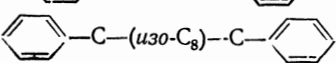
Исследуя при 20 °C зависимость вязкости органического соединения от его молекулярного веса и структуры, Хюгель [2] показал, что вязкость не зависит от структуры, если соединения содержат одинаковое число углеродных атомов на единицу объема.

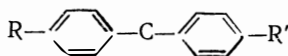
При постоянной температуре вязкость возрастает с увеличением молекулярного веса, степени разветвленности и компактности структуры молекулы углеводородов.

В табл. 38—41 приведены данные о вязкости и температуре застывания индивидуальных углеводородов различного строения которые по молекулярному весу могут быть составляющими среднестиллятных топлив. Некоторые из приведенных соединений представляют особый интерес как источник получения термически стабильных с хорошей вязкостно-температурной характеристикой низкозастывающих жидкостей напряженно работающих гидравлических систем.

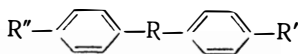
Как видно из табл. 38—41, алкилароматические углеводороды с двумя и тремя циклами в молекуле характеризуются сравнительно низкими вязкостями и температурами застывания (плавления) даже при значительном молекулярном весе и высокой температуре кипения, что отличает такие углеводороды от углеводородов алкановой или циклановой структуры. Дифенилалканы отличаются благоприятным индексом вязкости, особенно соединения, содержащие в алкановом звене нормального строения 1—3 углеродных атома. Индекс вязкости дифенилалканов с алкильной группой

**Вязкость η и температура застывания
(плавления) дифенилалканов [7]**

| Углеродный скелет | η при 100 °С <i>с.с.п.</i> | Индекс вяз- кости | Температура застывания (плавления) °С |
|---|---------------------------------------|-------------------------|--|
| α, ω-Дифенилалканы | | | |
|  | 0,97 | 116 | 25 |
|  | 1,14 | 110 | 51,1 |
|  | 1,31 | 85 | -20,6 |
|  | 1,49 | 46 | 52,2 |
|  | 1,64 | 90 | -7,8 |
|  | 1,81 | 98 | -12,2 |
|  | 2,36 | 125 | -6,7 |
|  | 2,57 | 128 | -17,8 |
|  | 2,51 | 58 | -56,7 |

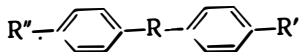
Алкилдифенилметаны




| R | R' | | | |
|---|---|------|-----|-------|
| H | <i>втор-C₁₆</i> | 4,46 | 115 | -30 |
| <i>втор-C₄</i> | <i>втор-C₁₂</i> | 3,37 | 72 | -50 |
| <i>втор-C₈</i> | <i>втор-C₈</i> | 2,66 | 84 | -53,9 |
| Смесь вторичных C ₆ , C ₈ , C ₁₀ | Смесь вторичных C ₆ , C ₈ , C ₁₀ | 3,14 | 72 | -51,1 |

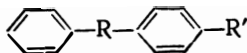
Симметричные производные α, ω -дифенилалканов


| R'' | R | R' | | | |
|----------------|------------------------------------|----------------|------|-----|-------|
| H | <i>н-C₉</i> | H | 2,36 | 125 | -6,7 |
| C ₁ | <i>н-C₉</i> | C ₁ | 2,76 | 121 | 33,3 |
| H | -C-(<i>изо-C₈</i>)-C- | H | 2,51 | 58 | -56,7 |

| Углеродный скелет | η при 100°C сст | Индекс вяз- кости | Температура застывания (плавления) °C |
|-------------------|----------------------------|-------------------------|--|
|-------------------|----------------------------|-------------------------|--|

Симметричные производные α, ω -дифенилалканов

| R'' | R | R' | | | |
|---|-----------------------------|---|------|-----|-------|
| C ₁ | —C—(изо-C ₈)—C— | C ₁ | 3,76 | 14 | —28,9 |
| н-C ₄ | н-C ₉ | н-C ₄ | 7,53 | 127 | —51,1 |
| втор-C ₄ | н-C ₉ | втор-C ₄ | 7,72 | 91 | —37,2 |
| трет-C ₄ | н-C ₉ | трет-C ₄ | 8,44 | 78 | —34,4 |
| втор-C ₆ | н-C ₆ | втор-C ₆ | 8,77 | 42 | —31,7 |
|  | н-C ₉ |  | 12,4 | 91 | 72,2 |

Несимметричные производные α, ω -дифенилалканов

| R | R' | | | |
|-----------------------------|----------------------|------|-----|-------|
| н-C ₂ | Н | 1,14 | 110 | 51,1 |
| н-C ₂ | втор-C ₁₂ | 7,19 | 111 | —37,2 |
| н-C ₆ | Н | 1,81 | 98 | —15 |
| н-C ₆ | втор-C ₈ | 4,13 | 112 | —52,5 |
| н-C ₉ | Н | 2,36 | 125 | —6,7 |
| н-C ₉ | изо-C ₃ | 3,46 | 136 | —56,7 |
| н-C ₉ | втор-C ₄ | 3,81 | 143 | —55,5 |
| н-C ₉ | трет-C ₄ | 4,46 | 159 | —56,7 |
| —C—(изо-C ₈)—C— | Н | 2,51 | 58 | —56,7 |
| —C—(изо-C ₈)—C— | н-C ₉ | 5,48 | 126 | —37,2 |
| —C—(изо-C ₈)—C— | втор-C ₁₄ | 7,31 | 110 | —45,6 |

изомерного строения снижается, приближаясь к значению этой величины для аналогичных структур дидецилогексилалканов, характеризующихся в сравнимых температурных условиях более высокой вязкостью.

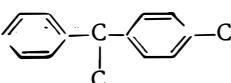
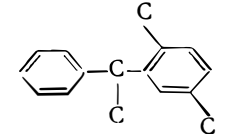
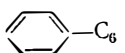
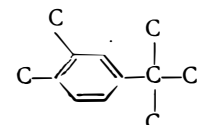
Исследовалась вязкость в широком температурном интервале (от 150 до —40 °C) 36 моно- и бициклических углеводородов состава C₁₂—C₂₄ (алкилзамещенных бензола и дифенилэтана, а также соответствующих алкилзамещенных циклогексана и дидецилогексилэтана) [9]. При этом замечено трудно объясняемое явление.

**Вязкость и температура застывания алкилдифенилов
и алкилтрифенилов в зависимости от их строения [8]**

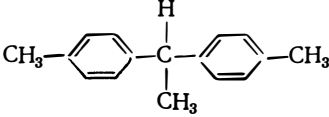
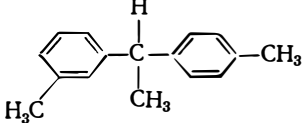
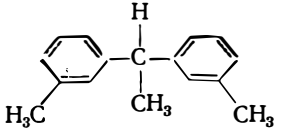
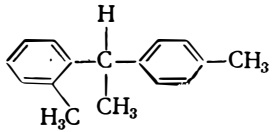
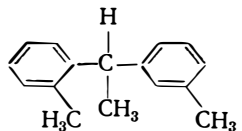
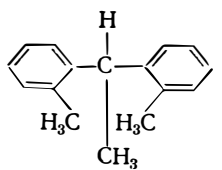
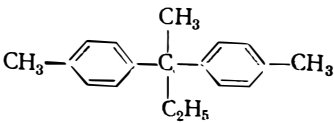
| Алкильные группы | Положе- ние алкильной группы | Температура кипения °С (мм рт. ст.) | Темпера- тура застывания °С | η, ссм | | |
|--|---------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------|-------------|------|
| | | | | при 37,8 °С | при 98,9 °С | |
| Дифенилы | | | | | | |
| <i>n</i> -C ₇ | { | 2 | 126 (0,3) | -53,6 | 6,99 | 1,85 |
| | | 3 | 156 (0,4) | -62,2 | 9,90 | 2,32 |
| | | 4 | 144 (0,5) | а | 8,41 | 2,31 |
| о-Трифенилы | | | | | | |
| <i>n</i> -C ₇ | { | 2 | 163 (0,3) | -9,4 | 129 | 6,55 |
| | | 3 | 167 (0,3) | -23,3 | 55,2 | 5,14 |
| м-Трифенилы | | | | | | |
| <i>изо</i> -C ₃ | 4 | 185 (0,8) | -6,7 | 139 | 6,77 | |
| (<i>изо</i> -C ₃) ₄ | — | 217 (0,5) | 32,2 | — | 6,77 | |
| <i>n</i> -C ₃ | 3 | 179 (0,6) | -15 | — | — | |
| <i>n</i> -C ₅ | 3 | 200 (0,7) | -20,6 | — | — | |
| <i>n</i> -C ₇ | 2 | 170 (0,3) | -1,11 | 173 | 7,61 | |
| <i>n</i> -C ₇ | 3 | 215 (0,9) | -28,9 | 65 | 6,29 | |
| <i>n</i> -C ₇ | 4 | 188 (0,5) | -14,4 | 65 | 6,29 | |
| <i>n</i> -C ₃ | 4' | 153 (0,3) | -6,7 | — | — | |
| <i>n</i> -C ₅ | 4' | 203 (1,2) | -15 | — | — | |
| <i>n</i> -C ₆ | 4' | 208 (1,0) | -3,9 | — | — | |
| <i>n</i> -C ₇ | 4' | 194 (0,4) | -23,3 | 64,9 | 6,18 | |
| <i>n</i> -C ₉ | 4' | 213 (0,6) | -26,11 | 64,7 | 7,07 | |
| <i>n</i> -C ₁₁ | 4' | 219 (0,5) | -31,7 | 64,4 | 7,62 | |
| <i>n</i> -C ₁₂ | 4' | 232 (0,4) | -23,3 | — | — | |
| Цикло-C ₆ | 4' | 196 (0,5) | 6 | — | — | |
| (C ₂ H ₅) ₂ CH | 4' | 164 (0,3) | 15,6 | — | — | |
| (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH | 4' | 185 (0,6) | -12,2 | — | — | |
| (<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ CH | 4' | 182 (0,3) | 1,7 | 395 | 11,8 | |
| (<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ CH | 4' | 194 (0,3) | -6,7 | 246 | 10,1 | |
| (<i>n</i> -C ₅ H ₁₁) ₂ CH | 4' | 199 (0,2) | 10 | — | — | |
| (C ₂ H ₅) (<i>n</i> -C ₄ H ₉)CH | 4' | 169 (0,3) | 7,2 | — | — | |
| (CH ₃) (<i>n</i> -C ₆ H ₁₃)CH | 4' | 184 (0,3) | -6,7 | — | — | |
| (CH ₃) (<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁)CH | 4' | 241 (0,2) | в | — | — | |
| п-Трифенилы | | | | | | |
| <i>n</i> -C ₇ | 2 | 216 (0,7) | 4,4 | 110 | 7,03 | |
| <i>n</i> -C ₇ | 3 | — | г | — | — | |
| <i>n</i> -C ₇ | 4 | — | д | — | — | |

а, б, в, г, д — *t*_{пл.} (в °С) соответственно 23, 75—76, 45, 74—75, 150—152

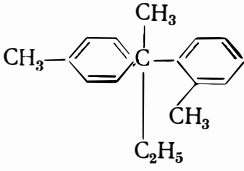
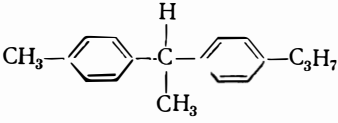
**Сравнительная характеристика некоторых алкил-
и метилароматических углеводородов**

| Углеводород | Углеродный скелет | ρ_4^{20} | n_D^{20} | Температура кипения °С (мм-рт. ст.) | Темпе- ратура засты- вания °С | η (в <i>спз</i>) при температуре, °С | | | | | | |
|---|---|---------------|------------|--|---|--|------|------|------|------|------|------|
| | | | | | | 150 | 120 | 100 | 50 | 0 | -20 | -40 |
| 1-Фенил-1-(4-этил- фенил)-этан, $C_{16}H_{18}$ |  | 0,9762 | 1,5600 | 134 (4) | Ниже -60 | 0,72 | 0,95 | 1,23 | 2,75 | 11,9 | 35,4 | 298 |
| 1-Фенил-1-(2,5-ди- метилфенил)-этан, $C_{16}H_{18}$ |  | 0,9855 | 1,5670 | 124 (3) | -45 | 0,88 | 1,26 | 1,77 | 5,37 | 98,1 | 2136 | — |
| Гексилбензол, $C_{12}H_{18}$ |  | 0,8599 | 1,4875 | 64,5— 65,5 (0,5) | Ниже -60 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 1,07 | 2,76 | 5,11 | 13,6 |
| 1,2-Диметил-4- <i>трет</i> -бутилбен- зол, $C_{12}H_{18}$ |  | 0,8721 | 1,5000 | 212 (760) | -29 | 0,42 | 0,54 | 0,66 | 1,21 | 3,61 | 8,19 | — |

Вязкость η дифенилалканов

| Углеводород | Структурная формула | η (в <i>сПа</i>) при температуре, °C | | | |
|--|---|--|------|-------|-------|
| | | 0 | 50 | 149,8 | 200 |
| 1,1-Ди- <i>n</i> -толилэтан |  | 11,63 | 2,53 | 0,574 | 0,377 |
| 1- <i>m</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан |  | 17,35 | 3,02 | 0,603 | 0,387 |
| 1,1-Ди- <i>m</i> -толилэтан |  | 23,83 | 3,60 | 0,658 | 0,425 |
| 1- <i>o</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан |  | 45,14 | 4,14 | 0,684 | 0,434 |
| 1- <i>m</i> -Толлил-1- <i>o</i> -толилэтан |  | 175,56* | 5,03 | 0,724 | 0,454 |
| 1,1-Ди- <i>o</i> -толилэтан |  | 343,1* | 7,84 | 0,812 | 0,501 |
| 2,2-Ди- <i>n</i> -толилбутан |  | 311,5 | 7,45 | 0,753 | 0,468 |

* В переохлажденной жидкости, при температуре выше $t_{\text{зам}}$.

| Углеводород | Структурная формула | η (в слз) при температуре, °С | | | |
|-------------------------------|---|------------------------------------|------|-------|-------|
| | | 0 | 50 | 149.8 | 200 |
| 2-о-Толил-2-п-толилбу-тан |  | 19,57 | 3,55 | 0,719 | 0,463 |
| 1-п-Пропилфенил-1-п-толилэтан |  | — | 9,36 | 0,913 | 0,556 |

В принятом температурном интервале метилароматические углеводороды характеризуются аномально высокими плотностью, вязкостью и оптической характеристикой по сравнению с соответствующими неметилованными ароматическими углеводородами (табл. 42). Между тем их гидрированные аналоги — метилзамещенные цикланы — обладают уровнем вязкости, близким к уровню вязкости алкилцикланов иного строения. Вязкость соединений одного и того же гомологического ряда существенно изменяется не только с температурой, но и со структурой молекулы углеводородов (табл. 43) [10].

Копылов и Сиротина [11, 12] рассчитали динамическую вязкость по уравнению Бачинского для прямогонных топлив Т-1 и Т-5, полученных из бакинских нефтей и выкипающих в пределах соответственно 145—280 °С (ГОСТ 10227—62) и 200—300 °С (ГОСТ 9145—59):

$$\eta = \frac{A}{(t + \alpha)^n}$$

где A , α , n — постоянные величины; t — температура, °С.

Максимальное отклонение от экспериментальных данных рассчитанного по этому уравнению значения вязкости для топлива Т-1 составляло $\pm 2,8\%$, для топлива Т-5 $\pm 1,45\%$.

Постоянные величины уравнения принимались равными:

| | A | α | n |
|---------------------------|-------|----------|------|
| Для топлива Т-1 | 18,2 | 70 | 1,58 |
| » » Т-5 | 104,2 | 50 | 1,9 |

Динамическая вязкость паров этих же топлив вычислена по экспериментальным кривым и с максимальной погрешностью 2% по уравнению:

$$\eta = aT^n$$

где a и n — постоянные, которые равны:

| | a | n |
|---------------------------|------|------|
| Для топлива Т-1 | 7800 | 1,54 |
| » » Т-5 | 9638 | 2,22 |

В табл. 44 и 45 приводятся вязкости жидких топлив и их паров.

ТАБЛИЦА 44

Вязкость η жидких топлив прямой перегонки нефти

| Температура °С | η , <i>сПз</i> | | Температура °С | η , <i>сПз</i> | |
|-------------------|---------------------|-------------|-------------------|---------------------|-------------|
| | топливо Т-1 | топливо Т-5 | | топливо Т-1 | топливо Т-5 |
| -50 | 11,53 | 87,30 | 40 | 1,083 | 2,030 |
| -45 | 9,036 | 55,95 | 60 | 0,832 | 1,390 |
| -40 | 7,263 | 38,33 | 80 | 0,664 | 1,010 |
| -35 | 5,964 | 27,58 | 100 | 0,545 | 0,771 |
| -30 | 4,979 | 20,62 | 120 | 0,457 | 0,604 |
| -25 | 4,221 | 15,88 | 140 | 0,390 | 0,490 |
| -20 | 3,619 | 12,53 | 160 | 0,338 | 0,406 |
| -15 | 3,137 | 10,09 | 180 | 0,296 | 0,340 |
| -10 | 2,746 | 8,273 | 200 | 0,262 | 0,294 |
| -5 | 2,422 | 6,874 | 220 | 0,234 | 0,250 |
| 0 | 2,152 | 5,789 | 240 | 0,211 | 0,220 |
| 5 | 1,924 | 4,926 | 260 | 0,191 | 0,194 |
| 10 | 1,730 | 4,235 | 280 | 0,174 | 0,171 |
| 20 | 1,488 | 3,270 | 300 | 0,159 | 0,153 |

ТАБЛИЦА 45

Вязкость η паров топлив прямой перегонки

| Температура °С | η , <i>мкПз</i> или <i>Пз</i> ·10 ⁻⁶ | | Температура °С | η , <i>мкПз</i> или <i>Пз</i> ·10 ⁻⁶ | |
|-------------------|--|-------------|-------------------|--|-------------|
| | топливо Т-1 | топливо Т-5 | | топливо Т-1 | топливо Т-5 |
| 100 | 66,2 | — | 200 | 104,2 | 90,2 |
| 120 | 73,8 | — | 220 | 111,6 | 100,8 |
| 140 | 81,4 | — | 240 | 118,4 | 108,0 |
| 160 | 89,0 | 74,2 | 260 | 125,0 | 118,1 |
| 180 | 96,6 | 82,7 | 280 | 131,2 | — |

На рис. 37 показана зависимость вязкости среднестиллятных топлив (дизельных) от температуры. На характер наклона (положительность) кривых большое влияние оказывает углеводородный со-

став топлива. Пологая кривая вязкости свидетельствует о хороших низкотемпературных эксплуатационных качествах топлив.

Изменение вязкости среднестиллятных топлив при температурах выше температур начала их кристаллизации с достаточной для практики точностью описывается следующим уравнением Вальтера:

$$\lg \lg (\nu + 0,8) = C - b \lg (t + 273,2)$$

где ν — значение вязкости при температуре t , *сст*;

C и b — постоянные величины для данной углеводородной смеси.

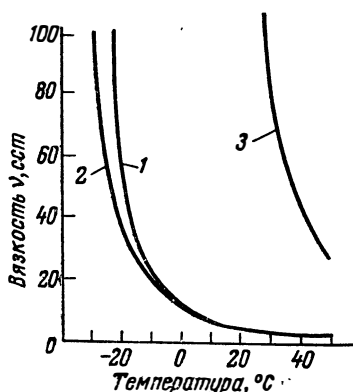


Рис. 37. Зависимость вязкости топлив от температуры [13]:

- 1 — дизельное топливо летнее;
 2 — дизельное топливо зимнее;
 3 — моторное топливо ДТ-1.

Величина коэффициента b зависит от химического состава смеси и характеризует ее вязкостно-температурные свойства подобно индексу вязкости [14]. Вязкостно-температурная характеристика углеводородных смесей с одинаковым уровнем вязкости тем хуже, чем выше значение коэффициента b .

В табл. 46 и 47 приведены вязкостные характеристики 50-градусных топливных углеводородных фракций, полученных в промышленных условиях из нефтей различного происхождения, а также в процессе переработки угля. Эти фракции выделены из прямогонных дистиллятов, выкипающих в пределах 100—300 °С. 50-градусные фракции были разделены хроматографически на однотипные по

строению группы углеводородов и освобождены от примесей: влаги, смол и микрозагрязнений.

Данные табл. 46 и 47 позволяют сделать следующие выводы [15]. В смеси алкано-циклановых углеводородов с возрастанием числа колец и удлинением боковых цепей увеличивается вязкость, коэффициент уравнения Вальтера b и, следовательно, вязкость при низких температурах. Вязкость при 20 °С ароматических углеводородов ниже вязкости близких по молекулярному весу циклановых углеводородов, независимо от числа циклов в молекуле. С увеличением длины боковых цепей это различие уменьшается. При одинаковых вязкостях, в отличие от ароматических углеводородов, циклановые углеводороды характеризуются более пологой кривой изменения вязкости с изменением температуры. Именно поэтому значение коэффициента b для ароматических углеводородов более высокое, чем для соответствующих циклановых углеводородов.

Изменение вязкости углеводородов в зависимости от длины алкановых цепей в средней молекуле фракций

| Сырье | Молекулярный вес | Число колец в средней молекуле | Число С-атомов в алкановых цепях | Коэффициент Вальтера, <i>b</i> | ν (в <i>сст</i>) при температуре, °С | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|--------|--------|--------|---------|
| | | | | | 20 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| Циклановые углеводороды | | | | | | | | | |
| Азербайджанские нефти | 219 | 1,20 | 8,0 | 4,22 | 8,09 | 17,53 | 54,12 | 273,4 | 4899,70 |
| | 183 | 1,19 | 6,0 | 4,30 | 4,43 | 8,65 | 21,30 | 85,23 | 707,85 |
| | 168 | 1,20 | 4,8 | 4,05 | 3,00 | 5,03 | 10,61 | 29,85 | 135,60 |
| | 224 | 1,00 | 10,0 | 4,18 | 4,71 | 8,53 | 21,12 | 88,01 | 701,22 |
| | 196 | 1,00 | 8,0 | 3,68 | 3,72 | 6,57 | 15,00 | 42,69 | 318,06 |
| | 184 | 1,07 | 7,6 | 4,00 | 3,07 | 5,03 | 10,19 | 29,80 | 134,70 |
| | 165 | 0,98 | 5,7 | 4,00 | 2,35 | 3,69 | 6,94 | 16,32 | 76,59 |
| | 167 | 1,03 | 5,6 | 4,00 | 2,91 | 4,95 | 10,44 | 30,38 | 154,46 |
| Дальневосточные нефти | 180 | 0,96 | 7,1 | 4,00 | 2,96 | 5,27 | 11,27 | — | — |
| Алкано-циклановые углеводороды | | | | | | | | | |
| Бакинские нефти | 159 | 0,79 | 6,3 | 3,59 | 1,84 | 2,70 | 4,58 | 9,93 | 31,00 |
| | 144 | 0,80 | 5,3 | 3,85 | 1,45 | 2,07 | 3,25 | 5,90 | 15,29 |
| | 133 | 0,82 | 3,8 | 3,47 | 1,31 | 1,74 | 2,66 | 4,45 | 8,87 |
| Приволжские нефти | 149 | 0,80 | 5,7 | 3,68 | 1,58 | 2,23 | 3,75 | 7,26 | 18,56 |
| Дальневосточные нефти | 143 | 0,77 | 5,5 | 3,91 | 1,36 | 1,89 | 3,03 | 5,66 | 13,10 |
| Грозненские нефти | 164 | 0,83 | 6,4 | 4,00 | 1,93 | 2,96 | 5,16 | 10,97 | — |
| | 132 | 0,64 | 5,3 | 3,59 | 1,22 | 1,70 | 2,48 | 4,19 | 8,46 |
| | 111 | 0,59 | 4,1 | 3,27 | 0,86 | 1,09 | 1,44 | 2,13 | 3,41 |
| Азербайджанские нефти | 142 | 0,63 | 6,0 | 3,59 | 1,45 | 2,05 | 3,10 | 5,43 | 12,39 |
| Ароматические углеводороды | | | | | | | | | |
| Азербайджанские нефти | 202 | 1,90 | 4,4 | 5,80 | 25,64 | 142,12 | — | — | — |
| | 164 | 1,90 | 1,8 | 5,29 | 4,26 | 8,03 | 33,96 | 222,8 | — |
| | 162 | 1,08 | 5,5 | 4,30 | 1,49 | 2,20 | 4,01 | 8,32 | 27,54 |
| | 159 | 1,87 | 1,8 | 5,03 | 4,73 | 9,58 | 32,77 | 431,13 | — |
| | 154 | 1,92 | 1,2 | 5,03 | 4,94 | 11,09 | 38,12 | — | — |
| | 146 | 1,02 | 4,5 | 3,75 | 1,25 | 1,71 | 2,53 | 4,89 | 11,18 |
| | 239 | 1,43 | 9,4 | 4,86 | 20,45 | 67,79 | 559,20 | — | — |
| | 202 | 1,40 | 8,1 | 4,84 | 6,76 | 14,99 | 56,55 | 632,2 | — |
| | 215 | 1,26 | 8,1 | 4,84 | 8,28 | 28,54 | 86,87 | — | — |
| | 172 | 1,17 | 7,1 | 4,49 | 2,65 | 4,26 | 9,82 | 32,73 | 198,20 |
| | 172 | 1,18 | 5,5 | 4,49 | 3,23 | 5,29 | 12,41 | 45,37 | 276,19 |
| | 164 | 1,19 | 4,8 | 4,49 | 2,81 | 4,74 | 10,50 | 34,77 | 277,14 |
| | 159 | 1,20 | 5,0 | 4,66 | 5,02 | 10,48 | 30,00 | 165,54 | — |
| | 151 | 1,16 | 4,2 | 4,50 | 2,02 | 3,11 | 7,00 | 19,50 | 78,29 |
| | Грозненские нефти | 182 | 1,25 | 5,4 | 4,66 | 4,68 | 9,14 | 30,66 | 145,10 |
| 152 | | 1,00 | 6,7 | 4,58 | 1,84 | 2,63 | 5,22 | 14,34 | 59,61 |
| 129 | | 1,08 | 3,5 | 4,50 | 1,36 | 1,80 | 2,87 | 6,80 | 19,70 |

| Сырье | Молекулярный вес | Число колец в средней молекуле | Число С-атомов в алкильных цепях | Коэффициент Вальтера, <i>b</i> | ν (в сст) при температуре, °С | | | | |
|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------|-------|-------|--------|
| | | | | | 20 | 0 | -20 | -40 | -60 |
| Ароматические углеводороды | | | | | | | | | |
| Приволжские нефти | 180 | 1,07 | 8,5 | 4,86 | 4,06 | 7,30 | 18,96 | 71,33 | — |
| | 166 | 1,07 | 5,6 | 4,50 | 3,42 | 6,20 | 15,02 | 54,65 | — |
| | 159 | 1,08 | 5,0 | 4,80 | 2,74 | 4,65 | 11,69 | 42,50 | 362,50 |
| | 154 | 1,09 | 4,6 | 4,49 | 2,26 | 3,56 | 7,48 | 19,92 | 116,01 |
| | 135 | 1,04 | 3,4 | 4,22 | 1,45 | 2,07 | 3,44 | 7,61 | 22,03 |
| | 128 | 0,94 | 4,2 | 3,75 | 1,09 | 1,46 | 1,99 | 4,30 | 7,49 |
| Дальневосточные нефти | 157 | 1,20 | 4,4 | 4,49 | 2,87 | 4,64 | 9,61 | 29,75 | 235,04 |
| | 130 | 1,05 | 3,3 | 4,22 | 1,49 | 2,19 | 3,71 | 7,71 | 24,89 |
| Каменноугольное | 169 | 1,22 | 5,1 | 4,49 | 3,08 | 5,21 | 12,22 | 43,30 | 527,10 |
| | 139 | 0,99 | 5,0 | 3,75 | 1,45 | 2,07 | 3,44 | 6,74 | 16,09 |

Алкановые углеводороды нормального и изомерного строения имеют наиболее низкую вязкость и характеризуются наиболее пологой кривой изменения вязкости с понижением температуры до величины, при которой еще не начинается их кристаллизация. Однако начало структурообразования алкановых углеводородов, особенно нормального строения, наблюдается при температуре более высокой, чем соответствующих по молекулярному весу циклановых и ароматических углеводородов. Поэтому с точки зрения эксплуатационных свойств по вязкостно-температурной характеристике лучшими являются циклановые углеводороды. На втором месте следует поставить алкановые углеводороды изомерного строения. Требованиям по вязкостно-температурным свойствам ГОСТ 10227—62 на реактивные топлива будут в первую очередь удовлетворять циклановые моноциклические углеводороды со средним числом углеродных атомов в боковых цепях не более 4—5.

Наиболее эффективно снижают вязкость топлива при температуре от 20 до -40°С алкановые углеводороды, не кристаллизующиеся до -60°С. Вязкость при 20°С ароматических углеводородов ниже вязкости соответствующих нафтеновых углеводородов, хотя кривая изменения их вязкости с изменением температуры не отличается необходимой пологостью.

Общая вязкостно-температурная характеристика среднестилляного топлива определяется химическим строением составляющих углеводородов, а не происхождением сырья и методом получения топлива.

С увеличением давления вязкость углеводородов возрастает, причем тем больше, чем ниже температура жидкости. Так, для

**Изменение вязкости углеводородов
в зависимости от числа колец в средней
молекуле фракции**

| Сырье | Молекулярный вес | Число колец в средней молекуле | Число Саго-мов в алкановых цепях | Коэффициент Вальтера, <i>b</i> | Кинематическая вязкость ν (в <i>сст</i>) при температуре, °С | | | | |
|---------------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---|-------|-------|-------|---------|
| | | | | | 20 | — | —20 | —40 | —60 |
| Алкано-циклановые углеводороды | | | | | | | | | |
| Грозненские нефти | 196 | 0,95 | 8,1 | 4,20 | 4,07 | 7,43 | 22,70 | — | — |
| | 164 | 0,83 | 6,4 | 4,00 | 1,93 | 2,96 | 5,16 | 10,97 | — |
| | 111 | 0,59 | 4,1 | 3,27 | 0,86 | 1,09 | 1,44 | 2,13 | 3,43 |
| Каменноугольное | 170 | 1,32 | 4,2 | 4,00 | 2,76 | 4,75 | 8,55 | 23,79 | — |
| Приволжские нефти | 148 | 0,47 | 7,7 | 3,73 | 1,58 | 2,18 | 3,67 | 6,76 | — |
| | 132 | 0,38 | 6,7 | 3,68 | 1,24 | 1,67 | 2,59 | 4,39 | 9,40 |
| | 121 | 0,29 | 6,5 | 3,39 | 0,97 | 1,22 | 1,74 | 2,69 | 4,63 |
| Азербайджанские нефти | 219 | 1,20 | 8,0 | 4,22 | 8,09 | 17,53 | 54,12 | 273,4 | 4899,70 |
| | 197 | 1,12 | 7,8 | 4,20 | 4,39 | 8,43 | 18,86 | 93,17 | — |
| | 196 | 1,00 | 8,0 | 3,68 | 3,73 | 6,57 | 15,00 | 42,69 | 318,06 |
| | 172 | 0,90 | 6,5 | 4,00 | 2,96 | 4,37 | 8,55 | 31,09 | — |
| | 164 | 0,90 | 6,3 | 4,00 | 2,11 | 3,49 | 6,73 | 13,37 | 46,10 |
| | 159 | 0,79 | 6,3 | 3,59 | 1,87 | 2,70 | 4,58 | 9,93 | 31,0 |
| | 147 | 1,02 | 4,2 | 3,59 | 1,86 | 2,79 | 4,77 | 9,66 | 24,62 |
| | 133 | 0,82 | 3,8 | 3,47 | 1,31 | 1,74 | 2,66 | 4,45 | 8,87 |
| | 125 | 0,48 | 6,4 | 3,45 | 1,11 | 1,39 | 2,08 | 3,36 | 6,23 |

Ароматические углеводороды

| | | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|------|-----|------|------|------|------|-------|--------|
| Приволжские нефти | 148 | 1,30 | 4,5 | 4,58 | 1,83 | 2,73 | 5,23 | 12,00 | 45,42 |
| | 128 | 0,94 | 4,2 | 3,75 | 1,09 | 1,46 | 1,99 | 4,30 | 7,49 |
| Азербайджанские нефти | 146 | 1,02 | 4,5 | 3,75 | 1,25 | 1,71 | 2,53 | 4,89 | 11,18 |
| | 154 | 1,13 | 4,6 | 4,49 | 2,26 | 3,56 | 7,48 | 19,92 | 116,01 |
| | 151 | 1,16 | 4,2 | 4,50 | 2,02 | 3,11 | 7,00 | 19,50 | 78,29 |
| Дальневосточные нефти | 157 | 1,20 | 4,4 | 4,49 | 2,87 | 4,64 | 9,68 | 29,75 | 235,04 |

Зависимость вязкости η 1,1-дифенилэтана от давления

| Температура °С | η (в <i>сст</i>) при давлении, ат | | | | | | | | | | |
|----------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 200 | 400 | 600 | 1000 | 1400 | 1800 | 2200 | 2600 | 3000 | 3400 |
| 38 | 2,85 | 3,65 | 4,55 | 5,59 | 8,21 | 12,2 | 18,4 | 29,1 | 47,4 | 79,0 | 139 |
| 60 | 1,84 | 2,30 | 2,81 | 3,38 | 4,76 | 6,57 | 9,0 | 12,7 | 17,9 | 26,2 | 39,4 |
| 100 | 1,08 | 1,30 | 1,52 | 1,78 | 2,37 | 3,08 | 3,96 | 5,12 | 6,58 | 8,44 | 10,9 |

1,1-дифенилэтана при давлении, близком к 3400 ат, и температуре 100 °С вязкость увеличивается в 10 раз по сравнению с вязкостью при нормальном давлении, при 60 °С — в 21 раз, а при 38 °С — в 49 раз (табл. 48) [16].

СЖИМАЕМОСТЬ

Сжимаемость топлив оказывает серьезное влияние на их эксплуатационные свойства. Например, сжимаемость дизельных топлив может заметно повлиять на подачу их через форсунки в камеру сгорания.

Коэффициентом сжимаемости топлива β называется величина, показывающая, на какую долю первоначального объема жидкости уменьшается ее объем при увеличении давления на 1 ат. Этот коэффициент определяется по формуле:

$$\beta = \frac{V_p - V}{VP}$$

где V_p — измененный объем; V — первоначальный объем; P — давление, ат.

Для топлив плотностью 0,80—0,95 коэффициент сжимаемости с достаточной для практических целей точностью может быть определен по формуле (17):

$$\beta \rho^3 = 36 \cdot 10^{-6}$$

где ρ — плотность при 15 °С; β — коэффициент сжимаемости, ат⁻¹.

Изменение коэффициента сжимаемости в зависимости от температуры может быть выражено следующей линейной зависимостью [18]:

$$\beta = \beta_{15} + 0,45(t - 15)$$

где β — коэффициент сжимаемости в ат⁻¹ при температуре t ;
 β_{15} — коэффициент сжимаемости при 15 °С.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ЗАСТЫВАНИЕ, ПЛАВЛЕНИЕ

Понижение температуры приводит к изменению фазового состояния углеводородов. Образуется кристаллическая структура или аморфная пластическая масса. При температуре ниже нуля из углеводородной среды выделяется избыточная, ранее растворенная влага, которая замерзает в тонкие иглоподобные кристаллы. Растворенная влага ухудшает фильтруемость и прокачиваемость топлив при температурах намного выше температуры начала их кристаллизации.

Рассмотрим изменение фазового состояния с изменением температуры углеводородов, не содержащих влагу.

При определенных температурах парафиновые углеводороды нормального строения, бензол и бициклические ароматические углеводороды — нафталин и некоторые его гомологи с короткими боковыми цепями — образуют четкие кристаллы (табл. 49) [19].

Гомологи нафталина, содержащие в боковых цепях более двух атомов углерода, при охлаждении не кристаллизуются, а образуют малоподвижную массу. Алкилмоноциклические ароматические и циклановые углеводороды не кристаллизуются. С понижением температуры заметно уменьшается их подвижность и, наконец, в боль-

ТАБЛИЦА 49

Низкотемпературные свойства бициклических ароматических углеводородов Бакинских нефтей

| Пределы выкипания фракций °С | Среднее количество С-атомов в боковых цепях | Температура, °С | |
|------------------------------|---|-----------------|--------------------|
| | | кристаллизации | потери подвижности |
| 250—300 | 1,2 | —35 | — |
| 250—300 | 1,1 | —36 | — |
| 250—300 | 2,0 | —54 | — |
| 300—350 | 4,4 | — | —45 |

шинстве случаев при температуре ниже —60 °С они превращаются в стекловидную прозрачную пластическую массу. Дальнейшее охлаждение этой стекловидной массы приводит к ее сжатию и излому, что сопровождается характерным звуком. Для углеводородов или их фракций, выкипающих в пределах 100—300 °С, это явление можно наблюдать при температуре, близкой к —100 °С.

Таким образом, низкотемпературной характеристикой для моноциклических цикланов и ароматических углеводородов топливных смесей, выкипающих в пределах 150—300 °С, является не начало кристаллизации, а температура застывания (потеря подвижности) и излома. В табл. 50 приведены температуры, при которых эти явления наблюдаются в топливных фракциях [19].

Температуры кристаллизации углеводородов сильно различаются в зависимости от их химического строения даже в пределах одного и того же гомологического ряда и одинакового молекулярного веса. Это хорошо видно на примере изомеров алканов с 12 углеродными атомами в молекуле, имеющих близкие температуры кипения; их температуры кристаллизации следующие:

| | Температура кристаллизации °С | Температура кипения при 760 мм рт.ст °С |
|-------------------------------------|-------------------------------|---|
| <i>n</i> -C ₁₂ | —9,6 | 216,3 |
| 2-Метил-C ₁₁ | —46 | 210,5 |
| 3-Метил-C ₁₁ | —53 | 211,0 |
| 4-Метил-C ₁₁ | —69 | 207,1 |
| 5-Метил-C ₁₁ | —75 | 206,7 |

Алкановые углеводороды изомерного строения кристаллизуются при температуре более низкой, чем их аналоги нормального

Застывание углеводородных фракций

| Фракция | Температура, °С | |
|---|--------------------|--------|
| | потери подвижности | излома |
| Моноциклические ароматические углеводороды | | |
| Из бакинских нефтей: | | |
| 150—200 °С | —104 | —137 |
| 200—250 °С | —91 | —123 |
| 250—300 °С | —69 | —103 |
| 300—350 °С | —68 | —98 |
| 200—350 °С | —66 | —101 |
| Из грозненских нефтей: | | |
| 200—250 °С | —95 | —125 |
| 200—300 °С | —59 | —65 |
| Из продуктов гидрирования тяжелых нефтяных остатков: | | |
| 200—250 °С | —78 | —110 |
| Моноциклические циклановые углеводороды | | |
| Из бакинских нефтей: | | |
| 150—200 °С | —110 | —150 |
| 200—250 °С | —82 | —122 |
| 250—300 °С | —63 | —104 |
| Смесь циклановых и ароматических углеводородов | | |
| Из бакинских нефтей, %: | | |
| циклановые | ароматические | |
| (200—250 °С), % | (150—300 °С), % | |
| 70 | 30 | —90 |
| 60 | 40 | —90 |
| 20 | 80 | —95 |
| | | —122 |
| | | —122 |
| | | —125 |

строения. Эта температура тем ниже, чем разветвленное строение углеводорода.

Очевидно, что температура застывания (кристаллизации) углеводородной смеси будет зависеть от ее состава. Содержащиеся в топливах примеси кислородных, сернистых, азотистых соединений, смол и воды будут также оказывать влияние на температуру кристаллизации или застывания смеси в сторону ее повышения.

Склонность углеводородов к переохлаждению невелика. Разница между температурой образования первых кристаллов и температурой плавления (исчезновения последних кристаллов) составляет не более 2—20 °С. Такая же разница наблюдается между температурами прекращения и восстановления подвижности моноциклических циклановых и ароматических углеводородов.

Ирисов и Лапикура [20] в определенных условиях наблюдали понижение температуры кристаллизации *n*-гексадекана на 8—21 °С

за счет переохлаждения. Степень переохлаждения зависит не только от скорости охлаждения, но и от химической природы растворителя. Большое влияние на переохлаждение топливных смесей оказывают некоторые неуглеводородные примеси, особенно поверхностно-активные соединения.

По способности к переохлаждению органические жидкости можно разделить на три класса [21]:

1. Жидкости, состоящие из относительно малых полярных и неполярных молекул, достаточно симметричных, характеризующихся значительным броуновским движением. Эти жидкости легко кристаллизуются или застывают и слабо переохлаждаются. К ним относятся углеводороды.

2. Жидкости, состоящие из относительно больших полярных молекул, менее симметричных, чем молекулы соединений первого класса, с небольшим броуновским движением. Жидкости этого типа хорошо переохлаждаются. К ним относятся начальные продукты окисления углеводородов, сернистых и азотистых соединений;

3. Жидкости с относительно крупными молекулами несимметричной формы, с полярными группами различного знака в молекуле, имеющие разветвленную сложную структуру с сильной межмолекулярной связью. Такие жидкости почти не способны кристаллизоваться и обычно существуют только в виде переохлажденных жидкостей. К ним относятся топливные смолы.

Исследование кристаллизации и застывания 50-градусных углеводородных фракций, выкипающих в пределах 100—300 °С, очищенных хроматографически от влаги, смол и кислородных соединений и разделенных на однотипные по строению группы углеводородов, показало следующее [22].

Углеводородные фракции — алкановые и алкано-циклановые, в которых содержание алкановых углеводородов достигало 78%, циклановые и ароматические углеводороды, полученные из азербайджанских, грозненских, приволжских и дальневосточных нефтей путем прямой перегонки, из тяжелых продуктов алкилирования газообразных углеводородов, из угольного и тяжелого нефтя-

ТАБЛИЦА 51

Температура кристаллизации алкано-циклановых углеводородов (200—250 °С)

| Содержание алкановых углеводородов в смеси % | Температура начала кристаллизации °С | Температура конца плавления °С | Разница температур начала кристаллизации и конца плавления кристаллов °С |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|--|
| 40 | От —48 до —65 | —48 | 0 |
| 82 | От —27 до —47 | —33 | 6 |
| 35 | От —4 до —35 | —16,5 | 12,5 |

ного сырья в процессе гидрирования, выкипающие в пределах 100—200 °С, — не застывали и не кристаллизовались при —68 °С.

Во фракциях 200—250 °С моноциклические ароматические углеводороды также не кристаллизовались и не теряли подвижности при —68 °С. Алкано-циклановые углеводороды кристаллизовались при более высокой температуре (табл. 51).

Температура кристаллизации алкано-циклановых фракций определяется не столько количеством присутствующих алканов, сколько их строением.

В двух фракциях из трех последние кристаллы исчезали при температуре, ниже температуры появления первых кристаллов. Очевидно, происходило растворение кристаллов в углеводородной смеси, чем и определялась замеченная температурная разница. Этот эффект особенно был заметен в высококипящих фракциях (250—300 °С) (табл. 52). Глубина его связана с химическим стро-

ТАБЛИЦА 52

Температура кристаллизации алкано-циклановых и циклановых углеводородов [250—300 °С]

| Номер фракции | Температура начала кристаллизации °С | Температура конца плавления °С | Разница температур начала кристаллизации и конца плавления кристаллов °С |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------|--|

Алкано-циклановые углеводороды

| | | | |
|---|----------------|----|----|
| 1 | От +9 до —14,5 | —4 | 13 |
|---|----------------|----|----|

Циклановые углеводороды

| | | | |
|---|-----------------|-------|----|
| 1 | От —12,5 до —55 | —31,5 | 19 |
| 2 | От —9 до —39,5 | —23 | 14 |
| 3 | От +4 до —11 | +1 | 3 |
| 4 | От —22 до —40 | —22 | 0 |

ением как кристаллизующейся, так и растворяющейся жидкой фазы углеводородов.

ТАБЛИЦА 53

Температура кристаллизации бициклических ароматических углеводородов

| Температура кристаллизации °С | Температура плавления °С | Разница температур за счет переохлаждения °С | Разница температур за счет растворения кристаллов °С |
|-------------------------------|--------------------------|--|--|
| От —54 до —64 | —54 | 0 | 0 |
| От —36 до —55 | —18 | 18 | — |
| Ниже —68 | —43 | >23 | — |
| От —5 до —16 | —9,5 | — | 4,5 |
| От —35 до —45 | —16 | 19 | — |

Все фракции, состоявшие из моноциклических ароматических углеводородов и алканов изомерного строения, выкипавшие до 300 °С, кристаллизовались или теряли подвижность лишь при температуре ниже —68 °С. 50-градусные фракции, выкипавшие выше 200 °С (до 300 °С) и состоявшие из бициклических ароматических углеводородов, переохлаждались (табл. 53).

Итак, моноциклические ароматические и циклановые углеводороды и алканы изомерного строения, выкипающие в пределах 100—300 °С, полученные из различного сырья и различными методами производства, кристаллизуются или теряют подвижность при температуре ниже —68 °С или близкой к ней. Алканы нормального строения в топливах, выкипающих до 200 °С, не оказывают заметного влияния на изменение их температуры кристаллизации. Повышают температуру кристаллизации топлива бициклические углеводороды и алканы нормального строения, выкипающие при температуре выше 200 °С.

Следует считать не только с явлением переохлаждения, но и с растворением кристаллов, когда их исчезновение в топливе наблюдается при более низкой температуре (на 3—19 °С), чем температура начала кристаллизации. Эффект растворения, так же как и переохлаждения, зависит от химического строения углеводородов, составляющих топливо.

На основании большого экспериментального материала, полученного при исследовании углеводородных фракций промышленного производства, составлена и предложена номограмма для определения температуры начала кристаллизации или излома смесей топлив и их фракций [23].

По номограмме, рассчитанной для двухкомпонентной системы (рис. 38), можно определить:

1) температуру начала выпадения кристаллов или излома смеси среднестиллятных топлив или их фракций, если известны процентный состав и температуры начала кристаллизации компонентов смеси;

2) процентный состав топливной смеси с заданной температурой начала кристаллизации, если известны температуры начала кристаллизации или излома составляющих компонентов;

3) температуру начала кристаллизации или излома одного из компонентов топливной смеси, если известны температура начала кристаллизации другого компонента топливной смеси и ее состав в объемн. %.

Максимальная ошибка при определении температуры начала кристаллизации по номограмме составит ± 2 °С.

Порядок проведения расчетов при помощи номограммы следующий.

Для составления смеси с заданной температурой начала кристаллизации должны быть известны температуры начала кристаллизации (застывания) составляющих компонентов или топлив.

На номограмме более низкое значение температуры начала кристаллизации или излома одного компонента соединяют с нулем противоположной шкалы, а более высокое значение температуры другого компонента — с цифрой 100.

Значение заданной температуры начала кристаллизации смеси соединяют с точкой пересечения проведенных ранее двух линий. Продолжив эту новую линию от точки пересечения ее до противоположной шкалы, получим состав топливной смеси в объемн. % (цифровые значения на шкале приведены для высококристаллизующегося компонента). Подобным образом лишь с некоторыми изменениями порядка

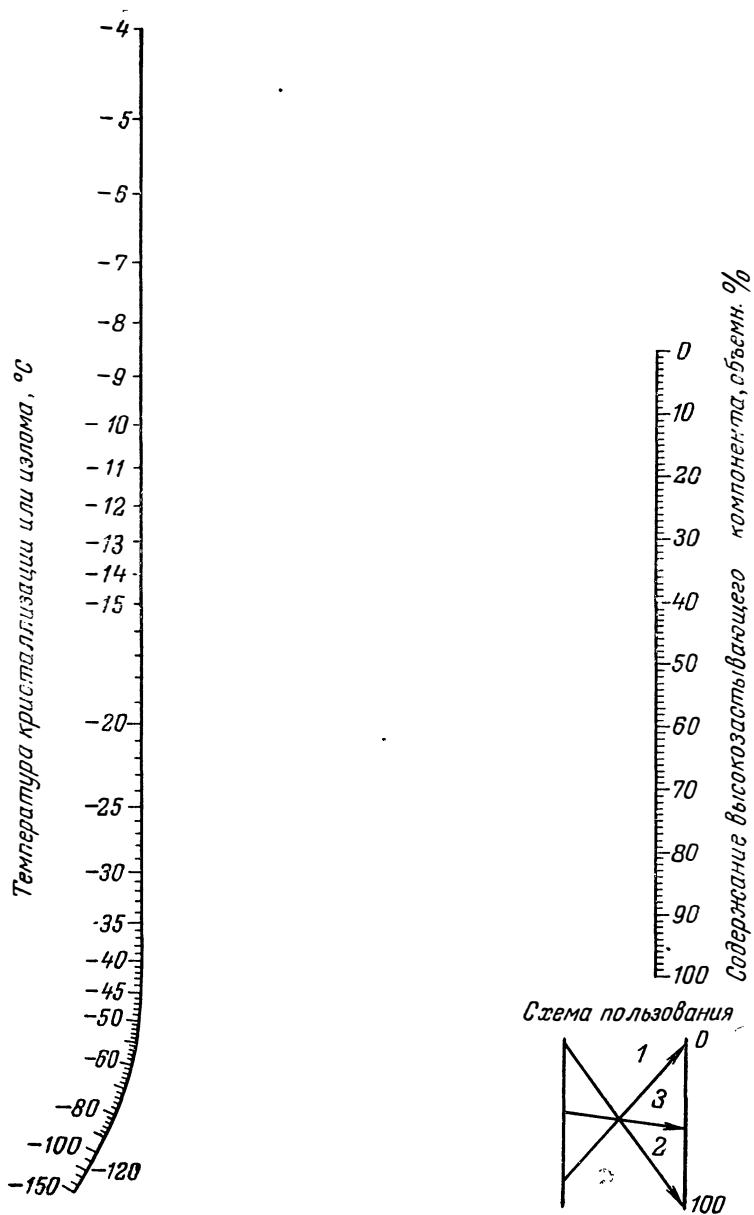


Рис. 38. Номограмма для определения температуры кристаллизации среднетиллятных топлив и их фракций.

расчета при помощи номограммы находят и другие необходимые в заводской и складской практике значения.

В качестве низкозастывающих компонентов для получения, например, реактивных топлив, могут быть использованы фракции всех топливных смесей, имеющие температуру кипения до 200 °С, так как температура начала кристаллизации этих смесей ниже —60 °С. Из фракций 200—300 °С могут быть использованы лишь те, которые состоят из моноциклических ароматических и циклановых углеводородов, а также алканов изомерного строения, температура начала кристаллизации и излома которых значительно ниже —60 °С.

В гомологических рядах углеводородов изменение температуры плавления не пропорционально изменению числа углеродных атомов в молекуле. Так, точки, соответствующие температуре начала кристаллизации алканов с четным и нечетным числом углеродных атомов в молекуле (от C₉ до C₁₇), располагаются на двух различных кривых. Для алканов до C₉ это различие не наблюдается [24].

Карапетьянц [25] составил уравнение для вычисления температуры плавления при одинаковом давлении для соседних гомологов с четным и нечетным числом углеродных атомов:

$$(t_{\text{пл.}})_{\text{нечетн.}} = A (t_{\text{пл.}})_{\text{четн.}} + B$$

где A и B постоянные величины.

Так, в уравнении:

$$(t_{\text{пл.}})_{m+1} \approx 0,945 (t_{\text{пл.}})_m + 5,6$$

где m — четное число углеродных атомов, значения $t_{\text{пл.}}$, вычисленные по данному уравнению, описывающему взаимосвязь между температурами плавления нормальных алканов с 19—39 углеродными атомами, отклоняются от литературных данных в среднем на $\pm 0,04$ °С.

Для нормальных моноалкилциклогексанов уравнения

$$(t_{\text{пл.}})_{m+1} \approx 0,91 (t_{\text{пл.}})_m + 7,5$$

$$(t_{\text{пл.}})_{m-1} \approx 1,10 (t_{\text{пл.}})_m - 8,4$$

дают среднее отклонение 0,5—0,4 °С.

Точки, соответствующие температуре плавления высших гомологов различных рядов углеводородов, в первом приближении располагаются на общей прямой, отвечающей приближенному уравнению

$$(t_{\text{пл.}})_{\kappa+1} \approx 0,935 (t_{\text{пл.}})_{\kappa} + 5,6$$

где κ — число CH₂-групп (рис. 39).

Это уравнение позволяет с достаточной точностью расчетным путем получить температуры плавления углеводородов различного строения (исключая 5—6 первых членов ряда) с четным и нечетным числом CH₂-групп.

Для использования этих уравнений необходимо знать температуру плавления одного из углеводородов в данном гомологическом ряду.

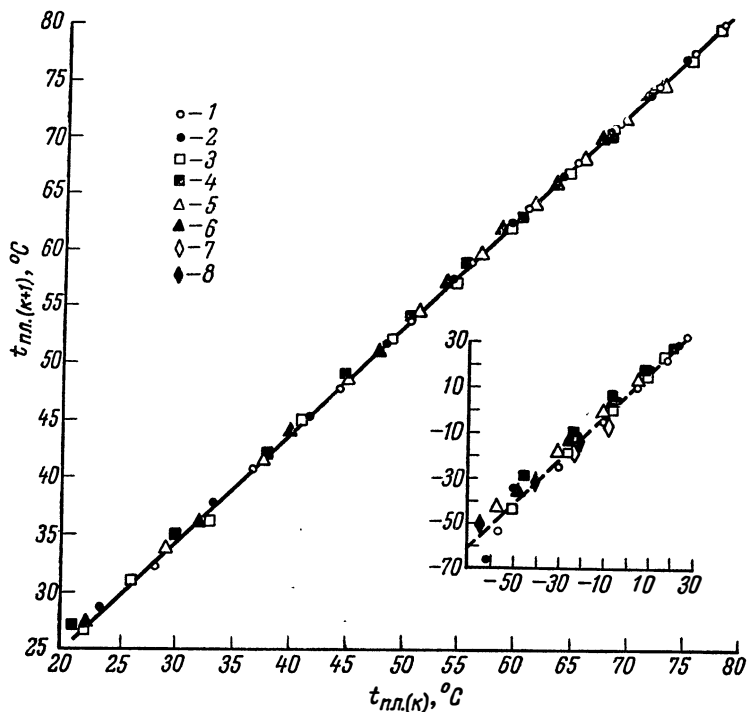


Рис. 39. Взаимосвязь точек плавления высших членов различных гомологических рядов, содержащих в углеводородной цепочке четное (κ) и нечетное ($\kappa + 1$) число CH_2 -групп [25]:

1 — *n*-алканы; 2 — 1-алкены; 3 — 1-алкины; 4 — *n*-моноалкилциклопентаны; 5 — *n*-моноалкилциклогексаны; 6 — *n*-моноалкилбензолы; 7 — *n*-моноалкилнафталины; 8 — 2-метил-1-алкены.

В табл. 54 приведены пределы выкипания и застывания фракций, содержащих углеводороды с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле и составляющих современные реактивные и дизельные топлива [26].

Температура застывания углеводородов, например, с девятью углеродными атомами в молекуле, но различного строения, будет иметь следующие значения (в °C):

| | | |
|--|---------|--------|
| Алканы нормального и изомерного строения | От—10 | до—128 |
| Цикланы | От 16 | до—123 |
| Ароматические углеводороды | От—25,6 | до—99 |

Температуры кипения углеводородов в пределах гомологического ряда изменяются менее значительно, чем температуры кристаллизации (застывания). Это видно из данных табл. 55.

**Температура кипения и застывания
углеводородных фракций**

| Число С-атомов в молекуле | Пределы выкипания °С | Пределы застывания °С |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|
| 7 | 72—103 | От —24 до —137 |
| 8 | 99—131 | От 100,5 до —143 |
| 9 | 122—171 | От 20 до —128 |
| 10 | 149—181 | От —33 до —104 |
| 11 | 189—203 | От —25,5 до —78 |
| 12 | 213—224 | От —9,4 до —65 |
| 13 | 237—243 | От —6,1 до —50 |
| 14 | 254—261 | От 5,6 до —37 |
| 15 | 273—279 | От 10 до —28 |
| 16 | 285—295 | От 17,8 до —39,4 |
| 17 | 306—310 | От 21,1 до —10 |
| 18 | 317—325 | От 27,8 до —12,8 |

ТАБЛИЦА 55

Температуры кипения и застывания

| Углеводороды | Температура. °С | |
|---|----------------------------|--------------------|
| | кипения при 760 мм рт. ст. | застывания |
| 2,5-Диметилалканы [27] | | |
| 2,5-Диметилоктан | 157,1 | —84,5 |
| 2,5-Диметилнонан | 178,2 | —74,5 |
| 2,5-Диметилдекан | 198,1 | —60,4 |
| 2,5-Диметилундекан | 216,5 | —47,2 |
| 2,5-Диметилдодекан | 233,6 | —38,6 |
| 2,5-Диметилтридекан | 250,4 | —27,2 |
| 2,5-Диметилтетрадекан | 265,5 | —22,3 |
| Алкилциклогексаны [23] | | |
| 1,1,3,3,5,5-Гексаметилциклогексан | 183—183,5 (750) | —13 (кристаллы) |
| 1,3,3,5,5-Пентаметил-1-этилциклогексан | 201—201,6 (740) | —80 (стекло) |
| 1,3,3,5,5-Пентаметил-1-изопропилциклогексан | 222,9—223,7 (750) | —70 (стекло) |

Литература

1. Бернал Дж. Д., Усп. хим., 30, № 10, 1312 (1961).
2. Hügel G., Koll. Z., 131, 4 (1953).
3. Левина Р. Я., Даукшас В. К., ЖОХ, 30, № 10, 3207 (1960).
4. Левина Р. Я., Даукшас В. К., Изв. МГУ, сер. математики, механики, астрономии, физики, химии, 14, № 4, 221 (1959).

5. Giller E. B., Drickamer H. G., Ind. Eng. Chem., **41**, № 9, 2067 (1949).
6. Terres E., Frank A., Modak G., Erdöl u. Kohle, **13**, № 6, 388 (1960).
7. Wilqus D. R., Ettlign A. C., Pinom M. A., J. Chem. Eng., Data, **6**, № 1, 106 (1961).
8. Bohner G. E., J. Chem. Eng. Data, **6**, № 1, 118 (1961).
9. Санин П. И., Петров А. А., Багрий Е. И. и др., Нефтехимия, **3**, № 5, 625 (1963).
10. Best R. J., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 267 (1963).
11. Копылов Н. И., Труды МАИ, вып. 132, Оборонгиз, 1961, стр. 45.
12. Копылов Н. И., Сиротина Е. П., Труды МАИ, вып. 132, Оборонгиз, 1961, стр. 58.
13. Морозов Г. А., Применение топлив и масел в дизелях, Изд. «Недра», 1964.
14. Виноградов Г. В., Труды Второй конференции по трению и износу в машинах, т. 2, Изд. АН СССР, 1948, стр. 528.
15. Чертков Я. Б., Климов К. И., Зрелов В. Н., ЖФХ, **30**, № 11, 2428 (1956).
16. Lowitz D. A., Spencer J. W., Webb W., Schiessler R. W., J. Chem. Phys., **30**, № 1, 73 (1959).
17. Вырубов Д. Н., Дизелестроение, № 8 (1935).
18. Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, 1955.
19. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Химия и технология топлив, № 9, 11 (1956).
20. Ирисов А. С., Лапикюра В. Н., Нефт. хоз., № 5, 44 (1953).
21. Командин А. В., Ученые записки МГУ, вып. 164, сер. физ. хим., 1953, стр. 123.
22. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Новости нефтяной техники, Сер. «Нефтепереработка», № 2, 14 (1956).
23. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Химия и технология топлив, № 10, 14 (1956).
24. Тиличеев М. Д., Пешков В. П., Юганова С. А., ЖОХ, **21**, № 7, 1229 (1951).
25. Карапетянц М. Х., ЖОХ, **27**, № 12, 3379 (1957).
26. Nelson W. L., Oil a. Gas J., **52**, № 1, 141 (1953).
27. Pichler H., Herlan A., Obenaus F., Brennst. Chem., **43**, № 2, 199 (1962).
28. Левина Р. Я., Даукшас В. К., ЖОХ, **30**, № 10, 3207 (1960).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электрические свойства углеводородов и топлив значительно влияют на условия, которые необходимо соблюдать при их эксплуатации.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Диэлектрическая проницаемость характеризует ионизирующую способность среды.

Диэлектрическая проницаемость численно равна отношению силы взаимодействия точечных электрических зарядов в вакууме к силе их взаимодействия в однородном диэлектрике. Электрические силы, действующие между двумя точечными зарядами, зависят не только от величины зарядов q_1 и q_2 и расстояния d , но, как показал Фарадей, и от природы разделяющей их среды:

$$F = \frac{q_1 q_2}{d^2 \epsilon} \quad (\text{в системе СГСЭ})$$

где ϵ — константа, характеризующая электропроводность данной среды (относительная диэлектрическая проницаемость).

ТАБЛИЦА 56

Диэлектрическая проницаемость ϵ газов и паров
(давление 760 мм рт. ст., частота поля $< 10^6$ гц)

| Соединение | Температура °С | ϵ |
|-----------------------------|-------------------|------------|
| Воздух | 0 | 1,000570 |
| Кислород | 25 | 1,000486 |
| Двуокись углерода | 0 | 1,000990 |
| Водород | 25 | 1,000252 |
| Этан | 25 | 1,00138 |
| Изопентан | 100 | 1,00260 |
| Бензол | 100 | 1,000274 |
| Метанол | 100 | 1,00570 |
| Вода | 110 | 1,012600 |

Диэлектрическая проницаемость ϵ жидкостей*

| Соединение | Температура °С | ϵ |
|---------------------------------------|-------------------|------------|
| Алканы: | | |
| гексан | 25 | 1,90000 |
| гептан | 25 | 1,92700 |
| 2,2-диметилгексан | 20 | 1,95000 |
| декан | 20 | 1,95600 |
| гексадекан | 20 | 2,0520 |
| гептадекан | 25 | 2,0520 |
| Алкены: | | |
| гексен-1 | 20 | 2,0510 |
| гептен-1 | 20 | 2,0710 |
| 2-метилгексен-2 | 20 | 2,9620 |
| Цикланы: | | |
| циклогексан | 20 | 2,0200 |
| <i>цис</i> -декалин | 20 | 2,2200 |
| <i>транс</i> -декалин | 20 | 2,1800 |
| Циклены: | | |
| циклогексен | 25 | 2,2200 |
| Ароматические углеводороды: | | |
| бензол | 25 | 2,2747 |
| этилбензол | 20 | 2,4030 |
| стирол | 25 | 2,4310 |
| толуол | 25 | 2,3780 |
| <i>о</i> -ксилол | 25 | 2,5100 |
| изопропилбензол | 20 | 2,3840 |
| 1,3,5-триметилбензол | 20 | 2,2790 |
| 1,2,4-триметилбензол | 20 | 2,3780 |
| дифенил | 75 | 2,5300 |
| Смешанные структуры: | | |
| тетралин | 20 | 2,7730 |
| Кислородсодержащие соединения: | | |
| вода | 25 | 78,3000 |
| ацетон | 25 | 20,7400 |
| <i>м</i> -крезол | 25 | 11,7500 |
| метилизобутилкетон | 20 | 13,1000 |
| пентанол-2 | 20 | 14,7000 |
| фуран | 25 | 2,9500 |
| фенсл | 50 | 10,2800 |
| фурфурол | 20 | 41,7000 |
| циклогексанон | 20 | 18,3000 |
| Сернистые соединения: | | |
| бутилмеркаптан | 25 | 4,9500 |
| тиофен | 20 | 2,7300 |
| Азотистые соединения: | | |
| пиридин | 25 | 12,3000 |
| пиколин | 20 | 9,9400 |
| <i>о</i> -толуидин | 18 | 6,3400 |
| пиперидин | 20 | 5,8000 |
| хинолин | 25 | 9,2200 |

* Измерения производились при таких частотах, при которых получается статическое значение диэлектрической проницаемости.

Ионизирующая способность среды тем больше, чем больше диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость зависит от поляризуемости молекул, атомов, ионов, от их числа в 1 см^3 , температуры и частоты изменения поля.

Для воздуха диэлектрическая проницаемость ϵ принимается равной единице (точнее 1,000585 при 0°C и 760 мм рт. ст.) [1].

Как видно из табл. 56 и 57, значения диэлектрических проницаемостей для газов и паров весьма малы и близки между собой [1a].

Для жидкостей значения ϵ намного больше, чем для газов и паров, и сильно различаются в зависимости от их химического строения. Среди жидкостей углеводороды обладают наименьшей диэлектрической проницаемостью. Для углеводородов различной структуры она неодинакова. Большими значениями диэлектрической проницаемости характеризуются ароматические углеводороды. Диэлектрическая проницаемость нефтепродуктов увеличивается с возрастанием плотности (табл. 58) [1б], молекулярного веса

ТАБЛИЦА 58

Диэлектрическая проницаемость ϵ некоторых нефтепродуктов

| Нефти и нефтепродукты | ρ_{18} г/см ³ | ϵ при 18 °C |
|---|----------------------------------|-------------------------|
| Петролейный эфир, $t_k = 56^\circ \text{C}$ | 0,6550 | 1,724 |
| Фракции, °C: | | |
| 70—150 | 0,7668 | 1,887 |
| 150—200 | 0,8057 | 1,958 |
| 200—250 | 0,8081 | 1,963 |
| Нефть | 0,8627 | 2,183 |
| Мазут | 0,9388 | 2,401 |

углеводородов и при переходе от насыщенных к ненасыщенным соединениям. С увеличением температуры диэлектрическая проницаемость для жидкостей, газов и паров уменьшается, а для твердых тел увеличивается. При критической температуре значения ϵ жидкостей весьма малы. Влияние температуры на диэлектрическую проницаемость алкано-циклановой фракции, выкипающей в пределах $150\text{—}280^\circ \text{C}$, иллюстрируется следующими данными:

| Температура, °C | ϵ |
|-----------------|-------------|
| 50 | 2,037—2,067 |
| 18 | 2,10 |
| —50 | 2,166—2,194 |

Значение ϵ у полярных серо-, азот- и кислородсодержащих органических соединений, а тем более у воды, намного выше, чем у углеводородов, с которыми они могут находиться в смеси. Вот

почему даже микропримеси кислород-, серо- и азотсодержащих органических соединений в топливах, а также воды и, конечно, минеральные примеси являются причиной образования и накопления опасных количеств статического электричества. На большой разнице в значениях ϵ для воды (около 80) и углеводородов (около 2) основаны некоторые методы определения влажности нефтепродуктов [16].

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Электрическое сопротивление нефтепродуктов своеобразно изменяется с температурой. На рис. 40 приведены кривые изменения электрического сопротивления реактивного топлива плотностью $\rho_{20} = 0,789$ и содержащего около 0,003% растворенной воды, в диапазоне температур от -25 до 200 °C [1в].

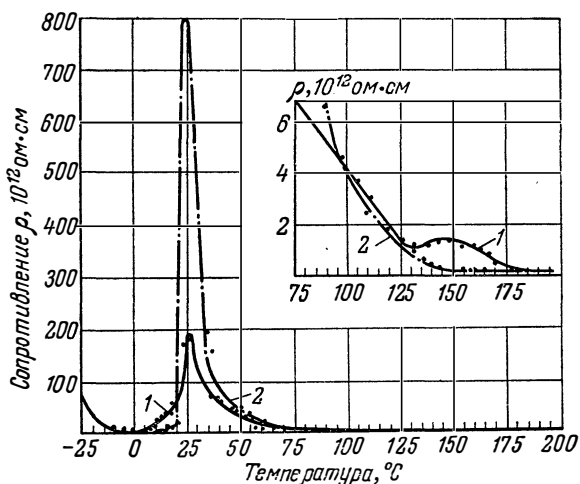


Рис. 40. Изменение удельного электрического сопротивления реактивного топлива в зависимости от температуры:
1 — при нагреве; 2 — при охлаждении.

При -25 °C топливо имело несколько повышенное электрическое сопротивление, которое уменьшалось с увеличением температуры до -20 °C. При 2 °C отмечено минимальное сопротивление, а к 25 °C оно достигло максимальной величины, после чего начало снижаться по закону, характерному для изоляторов. При дальнейшем нагреве до 135 °C электрическое сопротивление возрастало и вновь начинало снижаться при температуре выше 150 °C. Кривая изменения электрического сопротивления топлива при его охлаждении и нагреве имеет одинаковый характер, однако при 25 °C максимум кривой при охлаждении значительно выше, чем при нагреве.

Электрическое сопротивление нефтепродуктов при различных температурах определяют по формуле:

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

где R_t — сопротивление при температуре t , ом; R_0 — сопротивление при 0°C , ом; α — температурный коэффициент электрического сопротивления.

Минимальное удельное электрическое сопротивление топлива при нагревании:

$$\rho_{\text{мин.}} = 0,05 \cdot 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$$

а максимальное:

$$\rho_{\text{макс.}} = 200 \cdot 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$$

Минимальное удельное сопротивление топлива при охлаждении

$$\rho_{\text{мин.}} = 0,04 \cdot 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$$

а максимальное:

$$\rho_{\text{макс.}} = 800 \cdot 10^{12} \text{ ом} \cdot \text{см}$$

Характер изменения электрического сопротивления для всех нефтепродуктов мало различается. В зависимости от качества нефтепродуктов максимум удельного электросопротивления находится в интервале от 12 до 65°C .

Значительное изменение электрического сопротивления нефтепродуктов с температурой связано с тем, что они не представляют по своему составу гомогенный диэлектрик. С изменением температуры степень диссоциации составляющих компонентов изменяется.

Углеводороды практически неэлектропроводны в том случае, если они отличаются высокой чистотой. Правда, ненасыщенные углеводороды, даже при условии абсолютной чистоты, имеют небольшую проводимость (электропроводность), в связи с наличием подвижных π -электронов и переходом их у ненасыщенных связей углеводородной молекулы. Очень малая проводимость насыщенных углеводородов наблюдается лишь в связи с микроконцентрацией полярных загрязнений.

Удельная проводимость, замеренная при 25°C для находящихся в контакте с воздухом четырех углеводородов высокой степени чистоты — н-гексана, н-гептана, циклогексана и метилциклогексана, — составила менее $10^{-16} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Заметно влияние воздуха на увеличение этого значения в связи с образованием полярных продуктов окисления. Так, для весьма чистого циклогексана удельная проводимость при 25°C составляет (в $10^{-12} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [6]:

| | В отсутствие кисло- рода | В контакте с кислоро- дом |
|---------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Через 1 ч | $4 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| » 18 ч | $7 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| » 30 ч | больше $4 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |

Из данных, приведенных ниже, видно, что для углеводородов высокой чистоты наиболее высокая удельная проводимость при 25 °С наблюдается у ненасыщенных соединений:

| | |
|------------------------------|------|
| Циклогексан | <0,1 |
| Циклогексен | 0,15 |
| Циклогексадиен-1,3 | 0,65 |
| Циклогексадиен-1,4 | 0,50 |
| Бензол | 1,1 |

СПОСОБНОСТЬ ТОПЛИВ К ЭЛЕКТРИЗАЦИИ

В известных условиях среднестиллятные углеводородные топлива могут электризоваться. В этом случае в объеме жидкости накапливаются заряды электростатического электричества, разность потенциалов которых может достигнуть большой величины, превысит пробивное напряжение и стать причиной электрических искровых разрядов вблизи поверхности раздела фаз топливо—воздух.

Анализ 63 несчастных случаев, связанных с накоплением в нефтяных топливах статического электричества, выявил следующие причины взрывов и пожаров (в %) [1г]:

| | |
|--|----|
| При намеренном и случайном перемешивании топлив | 57 |
| При неправильном наливе (сильный распыл), без соблюдения предосторожностей | 16 |
| Из-за повышенного испарения топлив | 10 |
| В результате налива с недопустимо большой скоростью | 6 |
| Из-за электрических разрядов на корпусах обслуживающих технических средств | 6 |
| Вследствие проникновения пыли из воздуха | 3 |
| Из-за разряда молнии | 2 |

Взрыв паровоздушной топливной смеси из-за чрезмерного скопления статического электричества возникает лишь при определенных условиях. К их числу относятся следующие:

1. Накопление электрического заряда достаточной величины.
2. Наличие над жидким топливом паровоздушной смеси, в которой топливные пары будут находиться в пределах взрывоопасных концентраций.
3. Электрический разряд должен быть настолько мощным, чтобы вызванная им искра явилась источником взрыва паровоздушной топливной смеси.

Возникновение этих условий определяется многочисленными факторами, часть которых зависит от физико-химической характеристики топлив, а часть — от условий их эксплуатации (прежде всего от условий хранения, чистоты, скорости перекачивания, перемешивания и др.).

Пожарная безопасность топлив определяется главным образом их температурой вспышки. Именно этот показатель положен в основу классификации топлив многих стран. Температура вспышки определяется пределами выкипания топлив, а следовательно, их фракционным составом. Взрывоопасные концентрации паровоз-

душной топливной смеси также зависят от фракционного состава топлив. Для авиационных топлив пределы взрывоопасных кон-

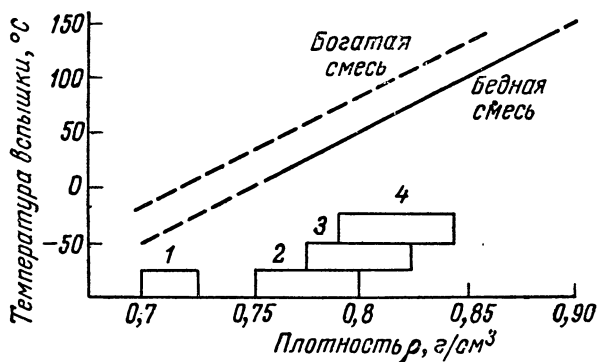


Рис. 41. Температурные пределы вспышки авиационных дистиллятных топлив:

1 — авиационный бензин; 2 — реактивное топливо широкого фракционного состава; 3 — реактивное топливо типа керосина (150—280 °С); 4 — реактивное топливо с высокой температурой вспышки.

центрацией с увеличением высоты полета (понижения атмосферного давления) будут смещаться в сторону более низких температур.

На рис. 41 показано изменение температуры вспышки нефтяных дистиллятных топлив в зависимости от их плотности, а на рис. 42 — смещение температурных пределов взрывоопасных концентраций паровоздушных смесей авиационных топлив с изменением атмосферного давления (высоты полета и температуры) [2].

Пределы взрывоопасных концентраций паровоздушных топливных смесей обычно составляют от 1,3 до 7 объемн. %. Для легких дистиллятов этот предел определяется весовым отношением: пары топлива : воздух = 1 : 8—1 : 18.

Замечено, что из-за различных условий (конфигурация топливного резервуара и паро-газового пространства, повышенная концентрация растворенного кислорода в топливе, давле-

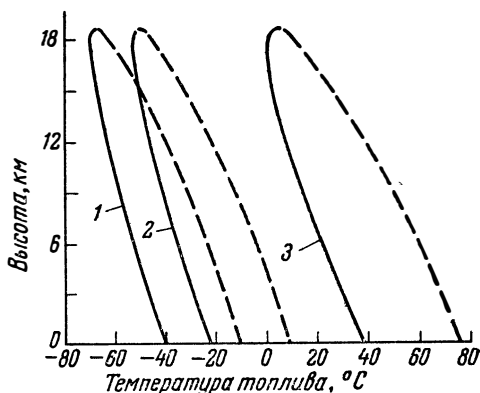


Рис. 42. Смещение температурных пределов взрывоопасных концентраций паровоздушных смесей авиационных топлив с изменением атмосферного давления (высоты полета) и температуры топлива:

1 — авиационный бензин; 2 — реактивное топливо широкого фракционного состава; 3 — реактивное топливо типа керосина (150—280 °С). Пунктирная линия — богатая смесь; сплошная линия — бедная смесь.

ние в емкости, вспениваемость топлива из-за перемешивания, налива или перекачки) температура вспышки топлива приблизительно на 7°С ниже, чем по данным лабораторного определения.

Пожарная безопасность определяется также проводимостью топливом электричества. Углеводородная смесь плохой проводник электричества. Ее удельное сопротивление очень велико. Ниже приведены значения удельных сопротивлений некоторых нефтепродуктов (в *ом·м*) [3]:

| | |
|--|---------------------------------------|
| Реактивное топливо широкого фракционного состава | 10^{10} — 10^{12} |
| Керосин | 10^9 — 10^{13} |
| Авиационный бензин | $3 \cdot 10^{10}$ — $8 \cdot 10^{10}$ |
| Нефть | 10^5 |
| Дизельное топливо | $2 \cdot 10^{10}$ — $3 \cdot 10^{10}$ |
| Мазут | $3 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^{10}$ |

Минимальная энергия искрового разряда, достаточная для воспламенения смеси, должна составлять не менее 0,20—0,25 *мдж*. Пробивной градиент потенциала воздуха, при котором общая напряженность поля достигнет величины, вызывающей разряд, составляет $(3—5) \cdot 10^6$ *в/м* [4]. В то же время известно, что искровой разряд возможен при напряжении более 300—330 *в* [5]. Разряд электричества обычно происходит на острых гранях, выступах, в том числе на выступах различных датчиков верхней части баков емкостей и резервуаров, в которых хранится топливо. Разряды накопленного электричества могут быть двух типов: коронного и искрового. Большинство разрядов коронного типа. Они менее опасны и лишь способствуют ослаблению напряженности поля. Опасны искровые разряды, обладающие большой энергией.

Накапливание электрического заряда опасной величины обусловлено ничтожными количествами органических и неорганических примесей к углеводородам. К органическим примесям, характеризующимся значительно большей полярностью, чем углеводороды, относятся сернистые, азотистые и все кислородные соединения, включая смолы. К неорганическим примесям относятся вода — растворенная, кристаллическая (при низких температурах) и эмульсионная, газы, в том числе кислород воздуха, насыщающие топливо, минеральные загрязнения (продукты коррозии и износа металлов, почвенная пыль) и другие загрязнения. Особенно опасны нерастворимые в топливе примеси, присутствующие в виде мелкодисперсных суспензий и эмульсий с частицами размером менее 1 *мк*, характерными для коллоидной системы. Такие частицы, содержание которых в 1 *мл* топлива достигает десятков тысяч, легко ионизируются, что приводит к накоплению статического электричества.

Электрический потенциал топлив возрастает под влиянием повышенных температур, ультрафиолетового и ионизирующего излучения. Так, из бензино-лигроино-керосиновой фракции, содержавшей всего лишь 0,08% серы, после ультрафиолетового облучения выделен осадок (0,05%), оказавшийся мощным генератором

электричества. Осадок имел следующий состав (в %) [7]: С—57,32; Н—6,60; О—24,19; S—5,07; N—3,59; зола (окислы железа) — 0,09. ($C_{30}H_{41}O_{9,4}N_{1,6}S$).

После удаления загрязняющих примесей из керосина прямой перегонки удельная проводимость топлива значительно снизилась. Это видно из следующих данных (в $10^{-12} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

Удельная проводимость топлива

| | |
|-------------------------------|-------|
| До очистки | 1,8 |
| После перколяции: | |
| через силикагель | 0,005 |
| » окись алюминия | 0,009 |
| После гидроочистки | 0,005 |
| » тонкой фильтрации | 0,013 |

По мере накопления продуктов окисления проводимость топлива возрастает. Так, исследовано изменение проводимости дизельного топлива, метилдодецена и додецилбензола в условиях поглощения ими кислорода (искусственного старения). Поглощение кислорода фиксировалось не только количественно, но и путем определения функциональных групп продуктов окисления: кислот, карбонильных и гидроксильных соединений. Из данных табл. 59 видно, что с увеличением количества поглощенного кислорода (окисление велось при 110°C в присутствии меди) [8] проводимость топлив и углеводов заметно возрастает.

Интересно, что проводимость возрастает и при индукционном периоде, когда количественно оценить поглощенный кислород не представляется возможным. В дизельном топливе индукционный период составляет около 20 ч, для метилдодецена более 40 ч, а для додецилбензола более 20 ч.

Именно у додецилбензола проводимость после 44 ч окисления достигла такой величины, которая в дизельных топливах и метилдодеcene наблюдалась лишь через 150 ч окисления. По-видимому, продукты окисления метилдодецена оставались преимущественно в виде истинного раствора в углеводороде, а в додецилбензоле в виде мелкодисперсной фазы с частицами размером, характерным для коллоидного раствора. Подобно додецилбензолу окислялись и дизельные топлива, содержавшие значительное количество ароматических углеводов.

Таким образом, длительность хранения топлив, степень их окисления оказывают большое влияние на проводимость и, следовательно, на скорость и величину накопления заряда электростатического электричества.

Релаксация (и в связи с этим последующее исчезновение накопленного в топливе электрического заряда) является функцией времени и определяется проводимостью жидкости. Чем выше проводимость, тем меньше времени необходимо для релаксации заряда, тем быстрее выравнивается разность потенциалов. Для топлив с одинаковой диэлектрической проницаемостью скорость рассеивания заряда тем больше, чем больше проводимость.

Изменение проводимости в процессе окисления (старения) топлива и углеводородов

| | Дизельное топливо I | | Дизельное топливо II | | Метилдодецен | | | Додецилбензол | |
|----|------------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|---|
| | продолжительность окисления τ | поглощено кислорода $ml/200 ml$ | проводимость $10^{-12} \cdot om^{-1} \cdot cm^{-1}$ | продолжительность окисления τ | поглощено кислорода $ml/200 ml$ | проводимость $10^{-12} \cdot om^{-1} \cdot cm^{-1}$ | продолжительность окисления τ | поглощено кислорода $ml/200 ml$ | проводимость $10^{-12} \cdot om^{-1} \cdot cm^{-1}$ |
| 0 | — | — | 2.10 ⁻⁵ | 0 | — | 3.10 ⁻⁴ | 0 | — | 6.10 ⁻⁴ |
| 6 | 0 | 0 | 1,3.10 ⁻⁴ | 6 | 0 | 1,7.10 ⁻⁴ | 40 | 0 | 2.10 ⁻³ |
| 12 | 0 | 0 | 5.10 ⁻⁴ | 13 | 0 | 7.10 ⁻⁴ | 100 | 0 | 3.10 ⁻³ |
| 18 | 0 | 0 | 3.10 ⁻³ | 21 | 13 | 2.10 ⁻³ | 150 | 290 | 1,2.10 ⁻² |
| 26 | 84 | 105 | 8.10 ⁻³ | 29 | 105 | 5.10 ⁻³ | 240 | 500 | 2.10 ⁻² |
| 41 | 125 | 175 | 1,5.10 ⁻² | 48 | 175 | 1.10 ⁻² | — | — | — |
| 65 | 235 | — | 4.10 ⁻² | — | — | — | — | — | — |

На рис. 43 приведена кривая записи нарастающей напряженности поля во время заправки бака самолета топливом [9]. На кривой видны характерные «сбросы», свидетельствующие о происходящих разрядах и, следовательно, о частичной релаксации накопившегося статического электричества.

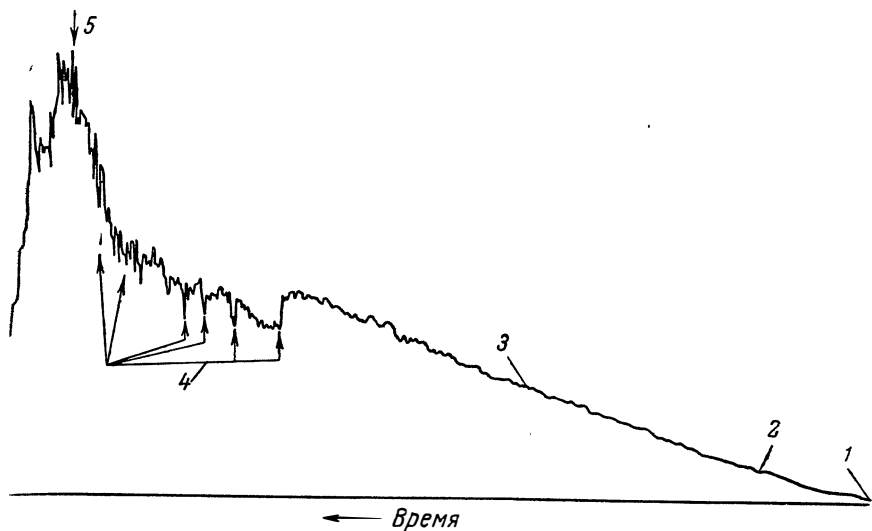


Рис. 43. Изменение напряженности поля в процессе заправки авиационного бака топливом:

1 — начало перекачки топлива; 2 — напряженность поля; 3 — постепенное нарастание напряженности поля; 4 — острые «сбросы» напряженности поля, соответствующие разрядам; 5 — окончание перекачки топлива.

Удельная проводимость нефтепродуктов возрастает с повышением пределов их выкипания, что связано с содержанием неуглеводородных примесей (кислородных, сернистых, азотистых соединений, смол и соединений с зольными элементами).

Удельная проводимость (в $10^{-14} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) некоторых нефтепродуктов приводится ниже [10]:

| | |
|-----------------------|-------------|
| Уайт-спирит | 0,02—1 |
| Бензин | 0,3 —10 |
| Керосин | 0,02—40 |
| Газойль | 600 —1200 |
| Сырая нефть | 1500—70 000 |

Проводимость бензино-лигроино-керосиновых фракций прямой перегонки мало различается и составляет $0,1—1,0 \cdot 10^{-14} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для авиационных топлив, находящихся в аэропорту, эта величина может возрасти до $10 \cdot 10^{-14} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При увеличении температуры топлива на 20°C величина проводимости возрастает более чем на половину [9].

Электризация топлив резко возрастает с увеличением скорости их передвижения по трубам, распыливания с образованием капельно- и паровоздушной смеси. Характер движения жидкого топлива также оказывает значительное влияние на величину накапливающегося статического электричества (рис. 44 [11]). При низких температурах многие топливопроводящие материалы становятся в большей степени диэлектриками (например, гибкие шланги), благодаря чему в емкость топливо поступает с большим электрическим зарядом.

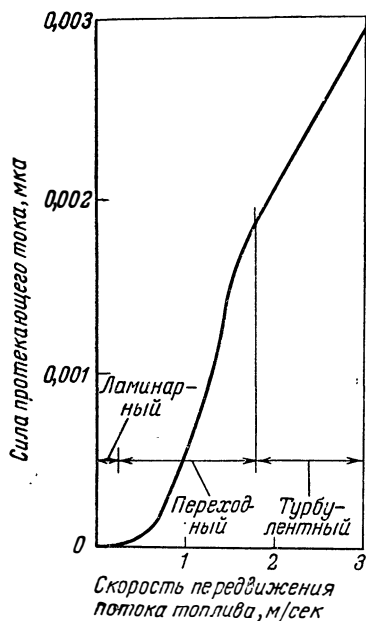


Рис. 44. Изменение электрической активности в зависимости от характера топливного потока.

Шероховатая, загрязненная продуктами коррозии металлическая поверхность, соприкасающаяся с топливом, способствует накоплению статического электричества гораздо в большей степени, чем очищенная и гладкая поверхность.

Возникновение и накопление электричества при перекачке или перемешивании (аэрации) топлива объясняется сосредоточением ионов на поверхности раздела фаз. Неуглеводородные соединения, загрязняющие топлива, при этом диссоциируют на положительные и отрицательные ионы. При неподвижном топливе ионы с противоположным зарядом образуют вблизи внутренней стенки трубы более или менее стабильный слой зарядов, благодаря чему создается как бы нейтральная электрическая система. С перемещением топлива перемещается слой ионов одного заряда вдоль слоя ионов противоположного заряда, ад-

сорбированного на стенке трубы. Возникает электрический заряд, перемещающийся и накапливающийся в емкости, куда перекачивается топливо. В обводненном топливе скапливающийся электрический заряд выше, чем в сухом. Присутствие влаги приводит к увеличению поверхности раздела фаз в углеводородной среде. Резким увеличением поверхности объясняется повышенная электризация топлива при фильтрации. Так, при фильтрации топлива через фильтр сверхтонкой очистки заряд в баке возрос в 10—200 раз [12].

О том, как велико влияние скорости перекачки на величину заряда дают представление результаты замера электростатического потенциала, возникавшего при перекачке дизельного топлива из бака в бак на лабораторной установке через медную трубку диаметром 6 мм и длиной 500 мм. Режим движения топлива был

ламинарный. Электростатический потенциал измерялся относительно земли.

При скоростях перекачки 1,6; 2,8; 3,8 м/сек напряжение составляло соответственно 590, 1110, 1630 в [13].

Практически все материалы, контактирующие с углеводородным топливом (топливопроводы, баки, емкости, технические средства из резины и пластмассы, фильтры, особенно бумажные, замшевые, суконные и тканевые, водосепараторы) являются мощными генераторами электрического заряда. В этом отношении их влияние гораздо сильнее, чем скорость и характер перекачки топлива. Для предотвращения пожаров и взрывов углеводородных топлив в связи с накоплением статического электричества следует исключить возможность появления искровых разрядов в паро-воздушном пространстве над топливом и довести до минимума возникающий заряд в жидкой фазе топлива. Замечено, что топливо практически не заряжается при проводимости менее $1 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такое топливо характеризуется высокой чистотой, поддерживать которую практически весьма трудно. Чтобы избежать опасности искровых разрядов при использовании современных средств и методов заправки, удельная проводимость топлива должна быть не менее $50 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [14]. Только в этом случае происходит достаточно быстрая релаксация заряда скапливающегося статического электричества. При проводимости ниже $50 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ электрический заряд рассеивается недостаточно быстро; поэтому он может скапливаться и достигать опасной величины. При проводимости топлива $10^{-11}—10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ релаксация заряда происходит почти мгновенно.

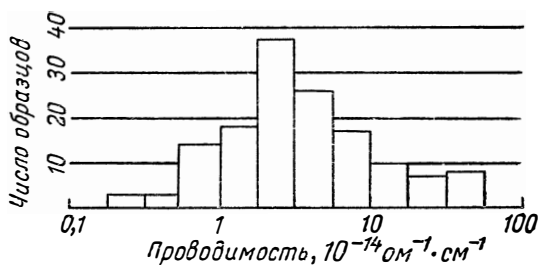


Рис. 45. Проводимость реактивных топлив в аэропортах.

Обследование проводимости авиационных топлив во многих международных аэропортах, расположенных в различных странах мира, позволило получить интересные данные [15]. В 13% обследованных партий топлив проводимость была ниже $1 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в 70% — ниже $5 \cdot 10^{-14} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эти значения свидетельствовали о весьма высокой степени чистоты топлив. Между тем, проводимость образцов топлив, отобранных в аэропортах, была выше, чем в емкостях нефтеперерабатывающих заводов.

На рис. 45 приведены данные о проводимости образцов реактивных топлив, отобранных в различных аэропортах.

Кроме проведения мероприятий, ограничивающих загрязнение, обводнение, аэрацию, перемешивание, чрезмерно быструю перекачку и излишнюю фильтрацию топлив, все больше внимания уделяется присадкам, введением которых можно повысить проводимость топлив, исключив тем самым скопление опасных по величине зарядов статического электричества.

Известно много патентов, в которых в качестве таких присадок предлагаются металлоорганические соединения или соли [16, 17].

Наиболее эффективные присадки, вводимые в топлива в количестве 0,001—0,05 вес. %, увеличивают проводимость у бензинов с $0,3 \cdot 10^{-12}$ до $10 \cdot 10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, у реактивного топлива с $0,02 \cdot 10^{-12}$ до значений выше $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Примером может служить присадка фирмы «She'l» ASA-3, представляющая собой смесь трех компонентов: алкилсалицилат хрома с 14—18 атомами углерода в алкильной группе, ди-(2-этилгексил)-сульфосукцинат кальция и не содержащий металла органический полимер [18]. Добавление 0,0001% такой присадки сообщает топливу проводимость, равную $50 \cdot 10^{-14} \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С увеличением концентрации присадки в топливе величина удельной проводимости его растет.

Такие присадки применяются пока мало.

Одним из недостатков применения присадок является введение с ними в топливо крайне нежелательных зольных элементов — металлов.

Наряду с присадками наиболее эффективной мерой предотвращения скопления недопустимых по мощности зарядов статического электричества является ограничение скорости перекачки топлива. При перекачке топлива со скоростью 6 м/сек большая часть электрического заряда рассеивается в шланге на стороне выдачи топлива. Однако если в шланге создается двухфазная система топливо — вода или топливо — воздух, скорость перекачки следует снизить до 1 м/сек [11].

В современных транспортных реактивных самолетах топливная заправка достигает 60 м³. Предельной эксплуатационной скоростью заправки топливом таких самолетов считается 3,8 м³/мин [19]. Возможно, в связи с такими ограничениями взрывы из-за чрезмерного накопления статического электричества в топливных баках самолетов в гражданской авиации не наблюдаются [14].

К весьма эффективным мерам, предотвращающим или ограничивающим накопление статического электричества, относится систематическая очистка топлив от загрязняющих примесей органического и минерального характера. Очистка топлив от загрязнений достигается в процессе производства, а также фильтрацией, отделением воды, максимально возможной изоляцией от кислорода воздуха, действия света, повышенной температуры и др. Топ-

ливо рекомендуется хранить в резервуарах с плавающими крышами, что ограничивает объем паровоздушной смеси над ним.

Заполнение емкости свободно падающей струей топлива может привести к появлению высоких потенциалов и разрядов электричества. Поэтому заполнять емкость через газовое пространство свободной струей чрезвычайно опасно. Топливо необходимо закачивать под слой топлива. Для уменьшения его разбрызгивания применяют направляющие диффузоры, распределяющие топливо по придонной части емкости. Топливо следует закачивать в емкости с минимальной скоростью до тех пор, пока патрубок не будет полностью погружен в жидкость. Нужно избегать перемешивания топлива воздухом, паром, газом, механическими средствами (струйные сопла, рециркуляция и др.) В отдельные отсеки танкера топливо следует закачивать со скоростью не более 0,9 м/сек [20]. Опасность пожара и взрыва становится особенно велика, когда топливо заливают при температуре выше температуры его вспышки.

Технические средства, предназначенные для топлив (резервуары, перекачивающие механизмы, топливный транспорт, трубопроводы), должны быть тщательно заземлены при их эксплуатации.

Не получили пока широкого распространения предложенные специальные конструкционные материалы, ускоряющие релаксацию накопившегося статического электричества в топливе, а также применение инертного очищенного газа для заполнения надтопливного пространства в емкостях.

Для измерения напряженности электростатического поля разработаны приборы. В одном из них вращающаяся пластинка в отсутствие поля наклонена под углом 30° к горизонтали. При помещении в электрическое поле на ней индуцируются заряды, и она поворачивается против часовой стрелки, преодолевая натяжение пружины. На этой же оси расположен переменный конденсатор, включенный в контур радиочастотного генератора. Изменение частоты генератора фиксируется приемником на крыше резервуара. Питается генератор от имеющихся в нем батарей [20]. Предложены приборы других систем: световой и звуковой сигнализации для обнаружения статического электричества [21].

Описан прибор «ER» [22] для определения электризуемости топлива. В нем непрерывно циркулирует 3,8 л топлива со скоростью 15,2 л/мин через трубу из нержавеющей стали диаметром 25 мм, заполненную стекловатой. Микроамперметром измеряется количество электростатических зарядов, поступающих в резервуар. Электрические разряды, образующиеся в фильтре, регистрируются специальным радиоприемником.

Литература

1. Смайс Ч. Ф., Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, 1937.
- 1а. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, 1962, стр. 945.

16. Варгафтик Н. Б., Голубцов В. А., Степаненко Н. Н., Электрический метод определения влажности нефтепродуктов, Гостехиздат, 1947.
17. Lamouche R., Rev. pétrol., № 1077, 43 (1965).
18. Klinkenberg A., Oil a. Gas J., 18, 204 (1957).
19. Goodger E. M., Petroleum (London), 26, № 8, 306 (1963).
20. Bustin W. H., Culberston T. L., Schleckser C. E., Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. 3, 44 (1957).
21. Klinkenberg A., Van der Minne J. L., Electrostatics in the Petroleum Industry, Princeton, 1958.
22. Староба И., Шиморда И., Статическое электричество в промышленности, Госэнергоиздат, 1960.
23. Foster E. O., J. Chem. Phys., 40, № 1, 91 (1964).
24. Rogers D. T., McDermott I. P., Mimday I. C., Oil a. Gas J., 55, № 46, 166 (1957).
25. Luther H., Nampel S., Erdöl u. Kohle, 10, № 5, 297 (1957).
26. Winter S. F., J. Roy. Aeronaut. Soc., 66, № 619 429 (1962).
27. Klinkenberg A., Poulston B. V., J. Inst. Petrol., 44, № 419, 379 (1958).
28. Goodger E. M., Petrol., 26, № 9, pt. 2, 341 (1963).
29. Gardner L., Can. Aeronaut. Space J., 10, № 7, 193 (1964).
30. Бондаренко П. М., Транспорт и хранение нефти, № 4, 18 (1963).
31. Bruinzeel C., J. Inst. Petrol., 49, № 473, 125 (1963).
32. SAE Journ., 71, № 11, 75 (1963).
33. Пат. США № 3055749, 25/IX 1962 г.; РЖХим, 6П232П (1964).
34. Голландск. пат. 103681, 15/I 1963 г.; РЖХим, 6П160П (1965).
35. Lodwick I. R., J. Petrol. Inst., 50, № 491, 297 (1964).
36. World Petrol., 39, № 10, 52 (1959).
37. Bustin W. M., Culberston T. L., Schleckser C. E., Oil. a. Gas, J., 55, № 50, 89 (1957).
38. Граммаков А. Г., Орлов В. М., Брейдо М. И., Приборостроение, № 2, 19 (1957).
39. Роджерс Д. Т., Шлексер Ц. Е., Труды V Международного нефтяного конгресса, т. 4, Гостоптехиздат, 1961, стр. 331.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Давно замечено, что продолжительное хранение товарных нефтяных топлив, даже на рассеянном дневном свете, приводит к изменению их цвета, а также к увеличению содержания растворимых и выпадающих из них смол. Свет интенсифицирует процессы окисления компонентов, составляющих топливо.

В результате ультрафиолетового облучения углеводородов и топлив в них накапливается значительное количество перекисей; это явление используется не только при исследовательских работах, но и для получения перекисей в промышленных условиях [1, 2].

На высоте 20—30 км углеводородное топливо в самолетах может оказаться под воздействием космических частиц большой энергии. В связи с этим, а также в связи с открывшейся возможностью разработки новых технологических процессов с использованием энергии радиоактивного излучения, необходимо исследовать влияние различных видов излучения на углеводороды и нефтепродукты.

В настоящее время известно много работ, описывающих действие на углеводороды и топлива электронов, γ -лучей, α -частиц, нейтронов и других радиоактивных излучений.

Установлено, что при радиоллизе углеводородных смесей начальная энергия воздействия быстро поглощается жидкостью, а химические изменения, возникающие под влиянием излучения, вызываются действием электронов с энергией менее 100 эв [3].

Влияние радиоактивных излучений сводится в основном к ионизации среды, поглощающей энергию, и к индуцированию свободных радикалов, в зависимости от концентрации которых будут развиваться процессы радикально-цепного и ионного характера. В этих условиях в топливах одновременно с низкомолекулярными соединениями осколочного характера образуются димеры и полимеры как продукты рекомбинации радикалов и ионов в результате крекинга, дегидрирования, деметилирования, изомеризации и полимеризации углеводородов. В присутствии кислорода эти процессы усиливаются и приобретают окислительный характер. Ката-

литически активируют среду при облучении ионы тяжелых металлов, например железа, меди.

Одна молекула вещества может измениться при поглощении энергии, равной нескольким электронвольтам. В результате действия γ -излучения в облучаемой среде возникают быстрые электроны, обладающие большой энергией, способные изменить химические свойства значительного количества молекул. Быстрые электроны могут быть также введены в среду непосредственно из установок, где они образуются, и при использовании препаратов, излучающих β -частицы, ускорителей электронов и др.

Изменения происходят главным образом за счет взаимодействия быстрых электронов с внешними электронными оболочками атомов облучаемых углеводов и присутствующих примесей. Электроны атомов возбуждаются, переходя на более высокие энергетические уровни, или вырываются из атомов (молекул); при этом образуются положительные ионы. Ионы и возбужденные молекулы способны в равной степени давать свободные радикалы и неактивные продукты. Их превращения завершаются за счет диспропорционирования или чаще димеризации. Ионы же, возбужденные молекулы и радикалы в обычных условиях существуют менее 1 сек. Однако процессы, возникшие в связи с радиолизом, могут еще долго развиваться после прекращения облучения, что приводит к изменению состава топлива. Это особенно характерно для окислительных процессов, сопровождающихся образованием перекисей.

Выходы радиационно-химических реакций принято обозначать через G ; эта величина отвечает количеству молекул, претерпевших изменение или образовавшихся вновь на каждые 100 эв энергии, поглощенной системой. Для определения величины G используют весь арсенал спектральных методов анализа, газо-жидкостной термохроматографии, причем исследуют образец до и после его облучения. Применяют и другие современные методы анализа.

Эффект воздействия излучения на углеводороды зависит от их химического строения, состава смеси и в значительной мере от примесей других веществ (загрязнений).

Выполненные работы позволяют с известной степенью достоверности считать, что радиолиз углеводов зависит от условий облучения и дозы излучения не столь сильно, как это можно было бы предположить. Так, при облучении жидкого циклогексана получен выход водорода $G=5,25$ молекулы от энергии электронов, равной 2 Мэв, дейтронов — 14 Мэв, α -частиц — 35 Мэв [4].

Облучение *n*-гексана энергией, возрастающей от $2,2 \cdot 10^7$ до $8,7 \cdot 10^{20}$ эв/(г·мин), вызвало значительное увеличение доли вновь образовавшихся продуктов, имеющих молекулярный вес, по величине расположенный между мономером и димером [5].

При повышении температуры облучаемых топлив скорость свободнорадикальных реакций с образованием в возрастающем количестве газообразных продуктов, главным образом, водорода и про-

дуктов полимеризации и диспропорционирования радикалов, увеличивается. При высоких температурах (около 400 °С) радиолиз углеводов вызывает процесс, развивающийся по цепной свободнорадикальной схеме, подобно термическому крекингу, развитие которого инициировано облучением. В этих условиях выходы G достигают порядка 10^5 — 10^6 молекул, что придает промышленное значение процессу [6]. Для выяснения влияния облучения на процесс термического крекинга в проточных установках исследовалось действие быстрых электронов (800 кэВ), получаемых от линейного ускорителя, и смешанного излучения ядерного реактора (γ -лучи и нейтроны) на превращение *n*-гептана, бензинов с различной температурой кипения, и газойля, кипящего в пределах 250—366 °С. Процесс протекал при температуре 400—600 °С и давлении 1—10 ат. Выход ненасыщенных газообразных углеводов достигал 55% на сырье, а содержание их в газах было равно 70%. Общее содержание непредельных углеводов составило около 45%. Общая глубина превращения за проход 75%. В результате радиационно-термического крекинга с радиационно-химическим выходом, соответствовавшим (в зависимости от мощности излучения, температуры и давления) 10^3 — 10^5 молекул на 100 эв, получалось меньше сажи и смол, чем при пиролизе, и в целом процесс оказался более экономически выгодным [7].

В другом случае [8] исследовался радиолиз гидроочищенного газойля под действием излучения ядерного реактора в интервале температур радиационно-термического крекинга. Опыты проводили при температуре 300 °С и давлении 3—3,5 ат. Доза излучения составляла от 200 до 800 *Мрад*. При этом было установлено, что с увеличением дозы излучения уменьшался выход водорода и увеличивалось содержание более тяжелых углеводородных газов. Выход газа линейно возрастал при дозе излучения до 100 *Мрад*. При дальнейшем увеличении дозы выход газа приближался к предельному значению. При облучении уменьшалась доля алканов, за счет их деструкции, и увеличивалось количество алкенов и цикленов. Однако при дозе излучения выше 600 *рад* образование непредельных углеводов замедлялось.

Выход легкокипящих фракций был равен 0,9 вес. % на 100 *Мрад*. Конденсированных ароматических фракций практически не обнаруживалось. Выход полимеров составил 0,45—0,09 молекулы на 100 эв поглощенной энергии. Таким образом, в принятых условиях облучения радиационно-термический крекинг газойля протекал в небольшой степени, в то время как термический крекинг в таких же условиях, но без радиационного облучения вообще не протекает. Однако для достижения степеней превращения, обычных при термическом крекинге, при температуре 300 °С необходимы, по мнению авторов [8], практически недостижимые значения доз поглощения.

Под влиянием индуцируемого излучения свободнорадикальные реакции окисления углеводов интенсифицируются [9, 10].

В табл. 60 приведены типичные выходы кислородных соединений, полученных при облучении рентгеновскими лучами или α -лучами или быстрыми нейтронами при комнатной температуре некоторых индивидуальных углеводородов различного химического строения [11—13].

ТАБЛИЦА 60

Выходы кислородных соединений
(число молекул G на 100 эв поглощенной энергии)

| Полученные продукты | Облучаемое вещество | | | | |
|---|---------------------|----------|--------------|--------|--------|
| | <i>n</i> -гептан | изооктан | цикло-гексан | бензол | толуол |
| ROOR | 2,2 | 1,3 | 0,2 | 0,25 | 1,2 |
| ROOH | 1,2 | 0,7 | 1,0 | 0 | 0,4 |
| H ₂ O ₂ | 0,3 | 0,3 | 0 | 0,25 | 0,2 |
| Карбонильные соединения . . . | 2,0 | 1,2 | 0,6 | 0,45 | — |
| Кислоты | 0,4 | 0,6 | 0,2 | 0 | — |

При температуре выше 100 °С выходы кислородных соединений возрастают, а реакция становится свободнорадикальной цепной, подобно тому, как это происходит при автоокислении.

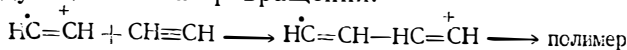
При горении углеводороды окисляются настолько быстро, что влияние излучения даже очень высокой мощности незначительно. При очень низких температурах, когда возникновение радикалов замедлено, в результате излучения в углеводородной среде все же образуется некоторое количество продуктов уплотнения (полимеризации). В этих условиях реакция, индуцируемая излучением, вероятно, имеет ионный характер.

Рассмотрим влияние излучений на углеводороды различной химической структуры.

Радиолиз алканов приводит к некоторому их дегидрированию с выделением свободного водорода, образованию свободных радикалов и ионов. В результате рекомбинации радикалов и ионов получают продукты различной степени уплотнения, преимущественно в пределах димеров. Под влиянием радиолиза легко рвутся вторичные, особенно третичные и четвертичные связи С—С и вторичные связи С—Н. При облучении алкенов выход газообразных продуктов, в том числе водорода, снижается. Увеличивается общий выход продуктов радиолиза, в которых преобладают полимеры.

Ацетиленовые углеводороды под влиянием облучения еще больше полимеризуются, чем алкены; при этом выход газообразных продуктов очень мал.

При облучении ацетилена реакция идет по ион-радикальному механизму, на протекание которого не оказывает существенного влияния ни температура, ни доза излучения. При этом предполагается следующая схема превращения:



Цикланы под воздействием излучения образуют газообразные продукты (водород, метан), алканы (за счет расщепления кольца) и полимеры. Так, в результате облучения циклогексана в отсутствие кислорода γ -лучами (источник ^{60}Co) при 22°C энергией $4,8 \cdot 10^{20}$ эв/(л·мин) и $2,6 \cdot 10^{19}$ эв/(л·мин) получен выход G (в молекулах на 100 эв поглощенной энергии): водорода 5,55; циклогексена 1,95; циклогексилгексена-1 0,27. Циклогексилциклогексен идентифицирован как продукт вторичных реакций. Интересно, что с увеличением дозы излучения выходы всех первичных продуктов реакции падают [14].

Ароматические углеводороды характеризуются некоторыми специфическими особенностями. По способности образовывать под действием излучения полимеры они приближаются к алкенам. Однако ароматические углеводороды отличаются сравнительно высокой радиационной стойкостью. Замечено, что в смеси с углеводородами иного строения они защищают последние от действия радиации. Все это привлекло особое внимание к исследованию радиолитического разложения ароматических углеводородов.

В табл. 61 приведены результаты радиолитического разложения углеводородов различного строения, из которых видно, что бензол по сравнению с другими углеводородами обладает намного большей радиационной стойкостью [3].

ТАБЛИЦА 61

Радиолиз углеводородов (число молекул G на 100 эв поглощенной энергии)

| Радиолиз | Бензол | Циклогексан | Циклогексен |
|---|--------|-------------|-------------|
| В паровом состоянии* | | | |
| Выход полимерных продуктов в молекулах мономера | 4,8 | 8,10 | 14,00 |
| Выход газообразных продуктов в молекулах | 0,76 | 6,00 | 5,80 |
| В жидком состоянии** | | | |
| Выход полимерных продуктов в молекулах мономера | 0,75 | 1,70 | 12,40 |
| Выход газообразных продуктов в молекулах | 0,055 | 6,00 | 1,40 |

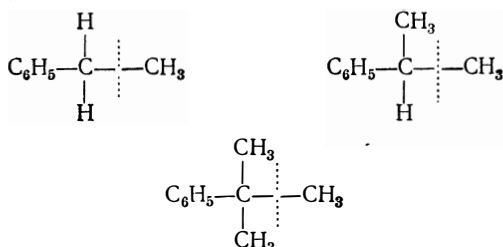
* Облучение α -частицами радона.

** Облучение быстрыми электронами.

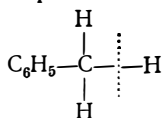
Считают, что причиной большой стойкости возбужденных молекул бензола и основной разновидности ионов бензола C_6H_5^+ является концентрирование полученной ими энергии у электронов делокализованных π -орбит. Таким образом, ни одна из колебательных степеней свободы не получает количества энергии, достаточной для разрыва химической связи.

Как и бензол, другие ароматические углеводороды при радиолитическом разложении образуют ничтожное количество газообразных продуктов; выход продуктов полимеризации невелик. При этом из таких со-

единений, как этилбензол, изопропилбензол, *трет*-бутилбензол, получают, главным образом, ионы, являющиеся первичными продуктами радиолиза, которые образуются за счет отщепления метильных групп:



В отличие от этого толуол расщепляется по схеме:



Индукцируемое радиоактивным излучением окисление жидких ароматических углеводородов сходно с радиационным окислением алканов. При обычных температурах и мощности поглощенных доз более 2000 рад/мин первичными продуктами реакции являются перекиси и карбонильные соединения. Однако при малой мощности поглощенных доз (1—350 рад/мин) развивается цепной процесс, вторичные реакции которого приводят к образованию из бензола — фенола, из толуола — бензальдегида, бензольной и муравьиной кислот.

В присутствии в углеводородах примесей сернистых, кислородных и других соединений картина радиолиза иногда меняется. Известно, что некоторые сернистые соединения и примеси металлов сенсibiliзируют реакцию, индуцируемую излучением. Так, дифенилдисульфид в качестве сенсibiliзатора к ненасыщенным углеводородам дает выход, достигающий $G > 10^3$ молекул [15].

Из кислородных соединений, присутствие которых в топливах возможно, наиболее чувствительна к излучению карбоксильная группа кислот. При радиолизе органические кислоты являются источником получения CO_2 , ненасыщенных углеводородов, перекисей, альдегидов и полимеров. Карбонильные соединения, весьма чувствительные к излучению, в присутствии кислорода окисляются в кислоты. Оксикислоты образуют димеры, полимеры и в присутствии кислорода окисляются до кетокислот. В сложных и простых эфирах, а также в спиртах в условиях радиолиза происходит разрыв $\text{C}-\text{H}$ связей у углерода, находящегося в α -положении, и $-\text{O}-\text{C}$ связей. Наряду с этим протекает дегидрирование молекул, полимеризация и образуются другие кислородные промежуточные соединения. В целом распад спиртов под влиянием излучения незначителен.

Выявленное влияние облучения на углеводороды привело к более детальному изучению возможности его практического использования.

Поскольку ароматические углеводороды стабильны при сравнительно высокой температуре и устойчивы к радиолитизу, были подробно изучены диарилалканы и алкилполифенильные углеводороды с целью определения возможности их использования в качестве гидравлических жидкостей и специальных смазок, несущих нагрузку не только при высоких температурах, но и в условиях действия излучения. Исследовались также некоторые кислородпроизводные этих соединений.

Термическая стабильность жидкостей оценивалась в стальном автоклаве в атмосфере гелия при нагреве в течение 20 ч и температуре 371 °С. Замеряли объем и состав газа, образовавшегося за счет разложения жидкости, и изменение вязкости жидкости после ее нагрева [16].

Жидкость подвергали воздействию радиации от источника γ -лучей. Дозу излучения варьировали от 10^7 до 10^9 эрг/г углерода в 1 ч. Облучали 10 мл жидкости в стальной ампуле в атмосфере гелия при 15,5 °С. После облучения замеряли изменение вязкости жидкости при 38 и 100 °С, а также объем выделившихся газов за счет разложения веществ. В табл. 62 приведены результаты испытания радиационной стабильности некоторых дифенилалканов при различных температурах [17].

Для дифенилалканов после облучения дозой $1 \cdot 10^{10}$ эрг/г углерода газообразование составило около 1 мл, а после облучения

ТАБЛИЦА 62

Радиационная стабильность дифенилалканов при облучении

| Соединения | Повышение вязкости % | | Выделилось газов. см ³ /г жидкости | Вязкость** в после облучения сст |
|---|----------------------|------------|---|----------------------------------|
| | при 38 °С | при 100 °С | | |
| 1,9-Ди-(<i>трет</i> -бутилфенил)-нонан | 5 | 2 | 17 | 12,8 |
| 1,6-Дифенилгексан | 6 | 3 | 0,3 | 12,2 |
| 1,9-Ди-(1,2,3,4-тетрагидронафтил)-нонан | 16 | 9 | 1,5 | 12,7 |
| Фенил-(<i>н</i> -нонилфенил)-изодекан | 21 | 12 | 1,2 | 13,8 |
| Изопропил-1,9-дифенилнонан* | 26 | 15 | 1,0 | 13,5 |
| 1,10-Дифенилдекан | 29 | 16 | 4,2 | 14,1 |
| 1,9-Дифенилнонан | 38 | 25 | 2,3 | 12,4 |
| 1,9-Ди-(<i>н</i> -бутилфенил)-нонан | 48 | 36 | 60,0 | 11,2 |
| 1,9-Ди-(<i>втор</i> -бутилфенил)-нонан | 74 | 54 | 8,0 | 12,3 |
| Дифенилизодекан | 79 | 55 | 16,0 | 11,2 |
| 1,6-Ди-(<i>втор</i> -гексилфенил)-гексан | 89 | 63 | 33,0 | 12,6 |
| Фенил-(<i>втор</i> -тет, адецилфенил)-изодекан | 91 | 76 | 14,0 | 12,1 |

* Испытание в течение 6 ч.

** Вязкость жидкости дается при температуре, при которой до облучения ($5 \cdot 10^{10}$ эрг/г углерода) она составляла 10 сст.

дозой $4-6 \cdot 10^{10}$ эрг/г углерода — около 3 мл на 1 г жидкости. Вязкость дифенилалканов после облучения оказалась более высокой, что свидетельствовало об уплотнении некоторой части продукта, сопровождавшегося распадом и газообразованием.

Большая стабильность к действию излучения ароматических углеводородов по сравнению с углеводородами иного строения определяется расположением алкильных цепей у ароматического кольца. Более стабильными к действию излучения в пределах от -29 до 427°C оказались полиядерные ароматические углеводороды, а также некоторые их оксипроизводные, что послужило основанием рекомендовать этот класс соединений для использования в качестве гидравлических жидкостей и даже смазочных масел, работающих в условиях сравнительно высоких температур и действия радиоактивного излучения. Такие соединения показали высокую радиационную стойкость даже при интенсивном γ -излучении.

ТАБЛИЦА 63

Изменение вязкости и газообразование углеводородов под влиянием радиоактивного излучения

| Углеводороды | Доза излучения 100 эв·10 ²² | Увеличение вязкости жидкости % | | Выход молекул газообразных продуктов на 100 эв поглощенной G эргин | | |
|---|--|--------------------------------|--------------------------|--|--------|--------|
| | | при 38 °C | при 100 °C | водород | метан | всего |
| Гексан | 0,086 | 14,9 ($-17,8^\circ$) | 5,9 ($37,8^\circ$) | 2,73 | 0,23 | 3,00 |
| Циклгексан | 0,128 | 4,3 | — | 4,14 | 0,04 | 4,18 |
| Бензол | 0,180 | — | — | 0,055 | 0,01 | 0,065 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | 0,172 | — | — | 0,167 | 0,01 | 0,207 |
| <i>n</i> -Гексилбензол | 0,643 | 8,5 ($-17,8^\circ$) | 8,05 ($37,8^\circ$) | 0,250 | 0,031 | 0,685 |
| 2- <i>n</i> -Гептилдифенил | 0,208 | 4,5 | 4,6 | — | — | — |
| » | 1,270 | 20,48 | 15,14 | 0,032 | 0,001 | 0,095 |
| 4- <i>n</i> -Гептилдифенил | 1,980 | 8,0 | 6,0 | 0,066 | 0,006 | 0,062 |
| 3- <i>n</i> -Пропил- <i>o</i> -терфенил | 0,281 | 3,05 | 2,90 | 0,0280 | 0,001 | 0,030 |
| 3- <i>n</i> -Гептил- <i>o</i> -терфенил | 0,324 | 14,5 | 10,5 | 0,033 | 0,007 | 0,035 |
| 3- <i>n</i> -Гептил- <i>o</i> -терфенил | 0,517 | 24,5 | 8,1 | 0,1093 | 0,0016 | 0,112 |
| 4 ¹ - <i>n</i> -Пропил- <i>m</i> -терфенил | 0,301 | 10,1 | 2,0 | 0,0186 | 0,0003 | 0,0195 |
| 4 ¹ - <i>n</i> -Гептил- <i>m</i> -терфенил | 0,565 | 12,3 | 4,8 | 0,074 | 0,0020 | 0,076 |
| » | 1,530 | 28,5 | 15,1 | 0,0506 | 0,0021 | 0,054 |
| 4- <i>n</i> -Нонил- <i>m</i> -терфенил | 0,245 | 22,6 | $-4,0$ | 0,0454 | 0,0016 | 0,049 |
| 2- <i>n</i> -Гептил- <i>m</i> -терфенил | 0,380 | 6,9 | 2,8 | 0,0638 | 0,0009 | 0,0723 |
| » | 0,273 | 14,1 | 12,5 | 0,0470 | 0,0020 | 0,0500 |

В табл. 63 приведены данные об изменении вязкости полифенильных углеводородов и образовании газообразных продуктов распада под влиянием радиоактивного излучения в вакууме. Для сравнения в таблице приведены изменения, наблюдаемые в аналогичных условиях для некоторых углеводородов иного строения [18].

В табл. 64 приведены данные об изменении физико-химических свойств 4¹-*n*-гептил-*m*-терфенила под влиянием различных доз излучения в вакууме* [18]. Образцы № 7 и 8 отличались большей загрязненностью. Это обстоятельство и послужило причиной несколько иных результатов (при равных дозах излучения) по сравнению с теми, которые были получены при облучении углеводородов первой партии.

ТАБЛИЦА 64

Изменение физико-химических свойств 4¹-*n*-гептил-*m*-терфенила под влиянием радиоактивного излучения

| Номер образца | Доза излучения 100 эв·10 ²² | Изменение вязкости % | | Изменение плотности г/мл | Изменение показателя преломления n_D^{20} | Выход молекул газообразных продуктов <i>G</i> на 100 эв поглощенной энергии | | |
|---------------|---|-------------------------|------------|-----------------------------|--|---|--------|--------|
| | | при 38 °С | при 100 °С | | | водород | метан | всего |
| 1 | 0,0011 | -2,29 | -2,43 | -0,0023 | 0 | 0,073 | 0 | 0,073 |
| 2 | 0,012 | 4,12 | 0,93 | -0,0001 | 0,0009 | 0,045 | Следы | 0,045 |
| 3 | 0,130 | 6,68 | 1,94 | 0,0013 | 0,0010 | 0,0527 | 0,0026 | 0,058 |
| 4 | 0,565 | 12,33 | 4,80 | 0,0037 | 0,0013 | 0,0740 | 0,0020 | 0,076 |
| 5 | 1,270 | 25,10 | 11,62 | 0,0036 | 0,0020 | — | — | — |
| 6 | 1,530 | 28,50 | 15,10 | 0,0025 | 0,0036 | 0,0506 | 0,0021 | 0,0540 |
| 7 | 0,590 | 4,39 | 1,28 | 0,0037 | 0,0035 | 0,0810 | 0,0016 | 0,0840 |
| 8 | 0,162 | 3,09 | 0 | 0,0022 | 0,0004 | 0,0410 | 0,0020 | 0,0450 |

Из ароматических углеводородов наиболее тепло- и радиационно-стойкими оказались дифенил, *o*-, *m*-*n*-терфенилы и нафталин. Их тепловая стойкость сохраняется до 490 °С. Действие быстрых электронов на полифенилы при 350 °С приводит к образованию от 0,05 до 0,5 молекулы полимера и от 0,003 до 0,03 молекулы газов на 100 эв поглощенной энергии, т. е. состав вещества изменяется незначительно. При действии быстрых нейтронов образуется в 3—6 раз больше полимера и в 10 раз больше газа на 100 эв поглощенной энергии. Получающийся при облучении ароматических углеводородов полимер представляет собой смесь полифенилов, а получающийся газ на 75% состоит из водорода. Образуются также олефиноароматические углеводороды. В начальной стадии облучения образование полимера отмечается по увеличивающейся вязкости углеводородной смеси, а в завершающей стадии — по появлению коксоподобного материала.

В присутствии кислорода радиационное разложение ускоряется. *n*-Терфенил — один из наиболее радиационно-стойких полифенилов. При дозе излучения $2 \cdot 10^{24}$ эв/г ($3,2 \cdot 10^4$ Mrad) и нагреве до 400 °С он остается еще «незакоксованным», хотя на 30% превращается в полимер. Добавление ароматических углеводородов к облучаемым смесям углеводородов иного строения оказывает влияние на стадию иницирования химической реакции смеси. Так,

* Исключение составляет образец № 8, облучавшийся в атмосфере воздуха.

при добавлении 12% *n*-терфенила к маслу, состоящему из алканов, термическая стабильность смеси не изменилась. При облучении же смеси γ -лучами и медленными электронами газообразование было намного меньше, чем при облучении масла без *n*-терфенила [19].

Рассмотрим влияние радиоактивного излучения на товарные нефтепродукты. Облучение нефтяных смазочных масел в канале тяжеловодного ядерного реактора (ТВР) мощностью 2500 кВт привело к значительному изменению вязкости. Вязкость изменялась тем сильнее, чем выше была вязкость исходного материала и чем больше доза излучения (табл. 65) [20].

ТАБЛИЦА 65

**Действие излучений ядерного реактора (ТВР)
на нефтяные смазочные масла**

| Масло | Вязкость при 100 °С до облучения <i>сст</i> | Увеличение вязкости при 100 °С (в %) при дозе излучения | |
|---------------------------|---|---|-----------|
| | | 109 рад | 5·109 рад |
| Трансформаторное масло | | | |
| сернистое | 3,0 | 13 | 76 |
| АС-6 сернистое | 7,1 | 14 | 120 |
| СУ бакинское | 8,8 | 19 | 180 |
| МС-20 сернистое | 20,6 | 21 | 330 |
| МК-22 бакинское | 22,8 | 18 | 440 |

Заметим, что смазочные материалы, помещенные в ядерный реактор, поглощают энергию: 1) γ -излучения; 2) быстрых нейтронов; 3) проникающего излучения реактора — тепловых нейтронов. Превращения, вызываемые излучениями, происходят с различной степенью интенсивности в зависимости от химического строения и состава облучаемого вещества.

Обследовалось влияние радиоактивного излучения на реактивные топлива (керосины) [21]. Была установлена нелинейная зависимость влияния дозы излучения на реактивные топлива. К радиолизу реактивные топлива довольно стабильны. Получение топлив, способных противостоять дозе 10^8 рентген не встречает каких-либо трудностей.

Хорошие результаты по стабильности получены при облучении топлив, состоящих из насыщенных углеводородов, особенно цикланов (высокая прочность связей С—С в циклических структурах и возможность *цис-транс*-изомеризации, препятствующей деформации молекул). Как уже указывалось, особенно высокой стойкостью к радиоактивному излучению отличаются ароматические углеводороды. Их защитные свойства в топливных смесях обусловлены способностью связывать свободные радикалы насыщенных углеводородов.

Замечено, что даже при малой дозе излучения стойкость топлив при их облучении нейтронами меньше, чем под влиянием γ -излучения.

Различные реактивные топлива, находящиеся в канистрах и бочках, расположенных ярусами, облучали дозой 10^8 рентген в течение 7 суток при 70°C в контакте с азотом и воздухом. После облучения количество растворимых в топливе смол возросло с 2 до 20—50 мг/100 мл. Нерастворимых осадков не образовывалось.

При смешанном облучении малой мощности в ядерном реакторе [90% γ -излучения ($5\text{--}7 \cdot 10^6$ рентген) и 10% нейтронов ($3\text{--}4 \cdot 10^{14}$ на 1 см^3)] в топливе уменьшилось содержание серы, значительно увеличилось перекисное число и содержание растворимых смол. Под влиянием γ -излучения содержание смол возрастает в десятки раз.

Очень важно сохранить термическую стабильность реактивных топлив для сверхзвуковых самолетов хотя бы при малых дозах излучения. В то же время после облучения нейтронами ни одно из испытывавшихся товарных реактивных топлив не обладало достаточной термической стабильностью. Таким образом, ароматические углеводороды, содержащиеся в реактивных топливах, не являются идеальной защитой от действия радиоактивного излучения. Лучший защитный эффект показали гетероциклические азотистые соединения: толуидин, хинолин, 8-оксихинолин.

Итак, в результате радиолитиза при температуре окружающего воздуха эксплуатационные свойства нефтяных топлив и масел ухудшаются; такое ухудшение не столь значительно, как можно было бы ожидать, однако оно приобретает серьезное значение, если от топлив и масел требуется высокая термическая стабильность. В таких условиях особенно отрицательную роль будут играть органические неуглеводородные примеси, минеральные примеси (почвенная пыль, продукты коррозии и износа металлов), присадки, содержащие металлы, фосфор, серу и другие элементы. При повышенной температуре отрицательный эффект облучения топлив и масел, находящихся в контакте с кислородом воздуха, гораздо больше, чем в отсутствие его. Можно предположить, что в дальнейшем удастся подобрать такой состав нефтяных топлив и масел, который и при повышенных температурах будет лучше противостоять действию радиоактивного облучения. Это, по-видимому, удастся осуществить не только путем изменения углеводородного состава нефтепродуктов, но и путем введения присадок.

Литература

1. Чертков Я. Б., Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, Изд. «Химия», 1964.
2. Иванов К. И., Промежуточные продукты и промежуточные реакции окисления углеводородов, Гостехиздат, 1949.
3. Своллоу А. А., Радиационная химия органических соединений, Издательство, 1963.

4. Schuler R. H., Allen A. O., J. Am. Chem. Soc., 77, 507 (1955).
5. Dewhurst H. A., Winslow E. H., J. Chem. Phys., 26, 969 (1957).
6. Lucchesi P. J., Tarmy B. L., Long R. B., Baeder D. L., Longwell J. P., Ind. Eng. Chem., 50, 879 (1958).
7. Polak L. S., 3rd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atom Energy, 1964 (Preprint); s. a. № 389, 18; РЖХим, 9П128 (1965).
8. Бродский А. М., Лавровский К. П. и др., Нефтехимия, 2, № 3, 332 (1962).
9. Pawlowski C. J., Chim. Phys., 27, 266 (1930).
10. Lind S. C., Bardwell D. C., J. Am. Chem. Soc., 48, 1575 (1926).
11. Бах Н. А., Труды Женевской конференции по мирному использованию атомной энергии, 7, 1955, стр. 538.
12. Бах Н. А., в сб. «I Всесоюзное совещание по радиационной химии», Изд. АН СССР, 1955, стр. 145.
13. Бах Н. А., Попов Н. И., в сб. «I Всесоюзное совещание по радиационной химии», Изд. АН СССР, 1955, стр. 156.
14. Dyne P. J., Stone J. A., Can. J. Chem., 39, 2381 (1961).
15. Golub M. A., J. Am. Chem. Soc., 80, 1794 (1958).
16. Shiells N. P., Bolt R. O., Carroll J. G., Nucleonics, 14, № 8, 54 (1956).
17. Wilgus D. R., Ettling A. C., Pino M. A., J. Chem. Eng. Data, 6, № 1, 136 (1961).
18. Schmidt-Collerus J. J., Krimmel I. A., Bohner G. E., J. Chem. Eng. Data, 6, № 1, 118 (1961).
19. Földiák G., Meder W., Schenck G. O., Radio Chim. acta, 2, № 2, 105 (1963).
20. Заславский Ю. С., Стукин А. Д., Шор Г. И., Химия и технология топлив и масел, № 10, 44 (1964).
21. Nixon A., Thorpe R., Minor H., Ind. Eng. Chem., 52, № 1, 47 (1960).

ОПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Показатель преломления углеводородов или топлив изменяется в зависимости от химического строения соединений, возрастая в следующем порядке: алканы — алкены — алкилциклопентаны — алкилциклогексаны — алкилбензолы — алкилнафталины.

Показатель преломления света (или коэффициент рефракции) чаще всего определяется при 20 °С (n_D^{20}). Он постоянен для каждого углеводорода при данной температуре. При постоянной температуре значение этого показателя увеличивается в гомологическом ряду с ростом молекулярного веса углеводорода. Исключение составляют алкилароматические углеводороды, показатель преломления которых может уменьшаться с удлинением боковых цепей и увеличением их числа.

Показатель преломления находится в строгом соответствии с плотностью углеводородов. Чем выше плотность, тем выше показатель преломления углеводородов, что хорошо иллюстрируется рис. 46, на котором приведена эта зависимость для многих углеводородов (для фенантронов при 99,8 °С) [1]. Как это видно из рис. 46, между показателем преломления и плотностью существует линейная зависимость. Изменение величины n_D^{20} для разных классов углеводородов показано в табл. 66 [1].

Смиттенберг [2] предложил простые, достаточно точные формулы (табл. 67) для определения расчетным путем показателя преломления углеводородов некоторых гомологических рядов по числу углеродных атомов в молекуле или по молекулярному весу углеводородов.

В углеводородах с одинаковым числом углеродных атомов n_D при одной и той же температуре возрастает (как и плотность) с увеличением компактности расположения боковых цепей у циклических углеводородов, а также компактности и симметричности расположения боковых цепей у алифатических углеводородов (табл. 68).

С увеличением общей длины боковой цепи показатель преломления ароматических углеводородов понижается. При этом умень-

шается плотность, повышается температура плавления и кипения, что видно на примере алкилнафталинов (табл. 69) [3].

Как велико влияние структуры молекулы углеводорода на показатель преломления, видно при сопоставлении этой величины для различных алкилнафталинов (см. табл. 69), а также для диарилалканов (табл. 70) [4].

В последнем случае, когда фенильные кольца разобщены алифатическими радикалами, показатели преломления намного ниже, чем в молекулах с двумя конденсированными фенильными кольцами.

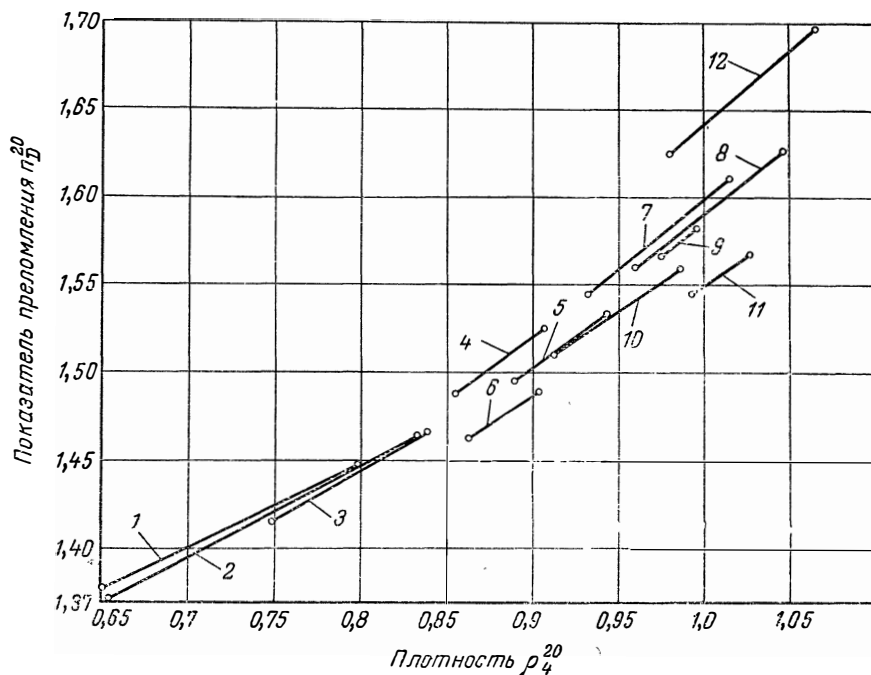


Рис. 46. Зависимость показателя преломления от плотности ρ_4^{20} для углеводородов различных рядов:

1 — неразветвленные α -олефины; 2 — нормальные и изопарафины; 3 — алкилциклопентаны и алкилциклогексаны; 4 — алкилбензолы; 5 — алкилиндиены; 6 — алкилдекагидронафталины; 7 — алкилнафталины; 8 — алкилдигидроантрацены; 9 — алкилдигидронафталины; 10 — алкилкатагидрофенантрены; 11 — алкилтетрагидронафталин; 12 — алкилантрацены, фенантрен, 1-метил-7-изопропилфенантрен.

Показатель преломления углеводородов позволяет судить об их чистоте и строении, а также о составе их смесей, поскольку для химического соединения при определенной температуре он постоянен, а для их смесей — аддитивен.

В практике используются различные оптические показатели, характеризующие физические свойства вещества.

Пределы изменения показателя преломления n_D^{20} углеводородов

| Класс углеводородов | Группа углеводородов | Число углеродных атомов в молекуле | Пределы изменения |
|-----------------------------|--|------------------------------------|-------------------|
| Алканы | Нормального строения 2-Метилалканы 3-Метилалканы 4-Метилалканы 5-Метилалканы 2,3-Диметилалканы 2,4-Диметилалканы 2,2-Диметилалканы 2,4,6-Триметилалканы | $C_6 - C_{25}$ | 1,3749—1,4491 |
| | | $C_6 - C_{21}$ | 1,3714—1,4435 |
| | | $C_6 - C_{22}$ | 1,3765—1,4458 |
| | | $C_8 - C_{23}$ | 1,3979—1,4468 |
| | | $C_{10} - C_{24}$ | 1,4122—1,4480 |
| | | $C_6 - C_{21}$ | 1,3749—1,4455 |
| | | $C_7 - C_{24}$ | 1,3814—1,4470 |
| | | $C_5 - C_{24}$ | 1,3420—1,4461 |
| | | $C_{11} - C_{24}$ | 1,4150—1,4465 |
| Цикланы | <i>n</i> -Алкилциклопентаны <i>n</i> -Алкилциклогексаны | $C_5 - C_{23}$ | 1,4064—1,4602 |
| | | $C_6 - C_{26}$ | 1,4262—1,4622 |
| <i>n</i> - α -Алкены | <i>n</i> -Алкены-1 | $C_5 - C_{21}$ | 1,3713—1,4493 |
| Ароматические углеводороды | <i>n</i> -Алкилбензолы 1-Метил-2-алкилбензол 1-Метил-3-алкилбензол 1-Метил-4-алкилбензол Диалкилбензолы Полиметилбензолы Полиэтилбензолы Полипропилбензолы Алкилнафталины Тетрагидронафталины Декагидронафталины Индены | $C_6 - C_{26}$ | 1,5011—1,4799 |
| | | $C_8 - C_{13}$ | 1,5054—1,4890 |
| | | $C_8 - C_{12}$ | 1,4972—1,4905 |
| | | $C_8 - C_{13}$ | 1,4958—1,4890 |
| | | $C_8 - C_{16}$ | 1,5054—1,4841 |
| | | $C_7 - C_{11}$ | 1,4969—1,5230 |
| | | $C_{10} - C_{18}$ | 1,5026—1,4736 |
| | | $C_9 - C_{15}$ | 1,5155—1,4882 |
| | | $C_{10} - C_{28}$ | 1,5898*—1,5297 |
| | | $C_{10} - C_{22}$ | 1,5397—1,5220 |
| | | $C_{10} - C_{12}$ | 1,4810—1,4659 |
| | | $C_9 - C_{25}$ | 1,581—1,4941 |

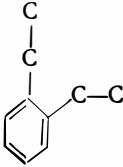
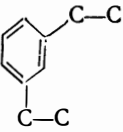
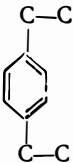
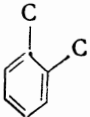
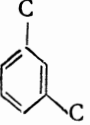
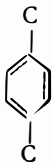
* При 25 °С.

ТАБЛИЦА 67

Формулы для расчета показателя преломления n_D^{20} углеводородов

| Гомологический ряд углеводородов | Число углеродных атомов в молекуле C | Молекулярный вес M |
|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| <i>n</i> -Алканы | $1,4752 - \frac{0,6838}{C+0,82}$ | $1,4752 - \frac{9,591}{M+9,5}$ |
| <i>n</i> - α -Алкены | $1,4752 - \frac{0,5610}{C+0,44}$ | $1,4752 - \frac{7,868}{M+6,2}$ |
| <i>n</i> -Алкилциклопентаны | $1,4752 - \frac{0,3920}{C}$ | $1,4752 - \frac{5,498}{M}$ |
| <i>n</i> -Алкилциклогексаны | $1,4752 - \frac{0,3438}{C}$ | $1,4752 - \frac{4,822}{M}$ |
| <i>n</i> -Алкилбензолы | $1,4752 - \frac{0,1125}{C-2,30}$ | $1,4752 + \frac{1,578}{M-26,2}$ |

Изменение показателя преломления n_D^{20} в зависимости от структуры углеводородов

| Углеводороды | Структура | n_D^{20} |
|-------------------|---|------------|
| Диэтилбензолы | | |
| 1,2-Диэтилбензол |  | 1,50346 |
| 1,3-Диэтилбензол |  | 1,49552 |
| 1,4-Диэтилбензол |  | 1,49483 |
| Диметилбензолы | | |
| 1,2-Диметилбензол |  | 1,50545 |
| 1,3-Диметилбензол |  | 1,49722 |
| 1,4-Диметилбензол |  | 1,49582 |

| Углеводороды | Структура | n_D^{20} |
|--------------------------|---|------------|
| Триметилпентаны | | |
| 2,2,4-Триметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $ | 1,39145 |
| 2,2,3-Триметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $ | 1,40295 |
| 2,3,4-Триметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,40422 |
| 2,3,3-Триметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,40750 |
| Тетраметилпентаны | | |
| 2,2,4,4-Тетраметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \qquad \text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \qquad \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,40694 |
| 2,2,3,4-Тетраметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,41472 |
| 2,3,3,4-Тетраметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,42222 |
| 2,2,3,3-Тетраметилпентан | $ \begin{array}{c} \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \end{array} $ | 1,42360 |

Физико-химическая характеристика алкилнафталинов

| Алкильная группа | 1-Алкилнафталин | | | | 2-Алкилнафталин | | | |
|------------------|-----------------|---------------|--------------------------|---|-----------------|---------------|--------------------------|---|
| | n_D^{20} | ρ_4^{20} | $t_{пл.} \cdot ^\circ C$ | $t_{кип.} \cdot ^\circ C$ (мм рт. ст.) | n_D^{20} | ρ_4^{20} | $t_{пл.} \cdot ^\circ C$ | $t_{кип.} \cdot ^\circ C$ (мм рт. ст.) |
| Метил . . | 1,6174 | 1,020 | -31 | 244,5 | — | — | -34,2 | 241 |
| Этил . . | 1,6062 | 1,008 | -13,5 | 259 | 1,5999 | 0,992 | -7 | 258 |
| Пропил . . | 1,5923 | 0,990 | -12 (-9) | 272,5 | 1,5872 | 0,977 | -3 | 273,5 |
| Бутил . . | 1,5811 | 0,977 | -22 | 239 | 1,5776 | 0,963 | -5 | 292 |
| Амил . . | 1,5728 | 0,966 | -26 | 307 | 1,5694 | 0,956 | -4 | 310 |
| Гексил . . | 1,5652 | 0,958 | -18 | 322 | 1,5621 | 0,943 | -5,5 | 323,5 |
| Гептил . . | 1,5583 | 0,950 | -9 | 141 (0,5) | 1,5565 | 0,941 | 0,6 | 146 (0,5) |
| Октил . . | 1,5510 | — | -2 | 170 (4) | 1,5511 | — | 13 | — |
| Нонил . . | 1,5472 | 0,937 | 8 | 138 (0,05) | 1,5460 | 0,930 | 11 | 139 (0,08) |
| Децил . . | 1,5443 | — | 15 | 270 (4) | 1,5440 | — | 19,6 | — |
| Ундецил . . | 1,5394 | 0,928 | 22,4 | 145 (0,01) | 1,5383 | 0,922 | 20 | 151 (0,01) |
| Додещил . . | 1,5348 | — | 27,5 | 193 (0,5) | 1,5344 | 0,918 | 27 | — |

Удельная рефракция R как функция, выведенная и предложенная Лоренцом и Лорентцом

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

где n — показатель преломления; ρ — плотность.

По формуле Лоренца и Лорентца можно определить молекулярную рефракцию, если дополнительно известен молекулярный вес M углеводорода:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Преимущество использования удельной и молекулярной рефракции в том, что их значения не зависят от температуры, в то время как показатель преломления и плотность от нее зависят.

Удельная рефракция является аддитивной величиной.

Для определения удельной рефракции смеси нескольких не взаимодействующих между собой веществ (углеводородов) значения их удельных рефракций суммируют:

$$P_1 R_1 + P_2 R_2 + P_3 R_3 + \dots = 100 R_m$$

где P_1, P_2, P_3 — процентное содержание компонентов в смеси; R_1, R_2, R_3 — соответствующие удельные рефракции; R_m — удельная рефракция смеси.

В случае двухкомпонентной смеси по удельной рефракции можно вычислить ее состав (P_1, P_2), если известны удельные рефракции составных частей:

$$P_1 = \frac{100(R_m - R_2)}{R_1 - R_2}$$

| Соединение | Структура | n_D^{25} | Соединение | Структура | n_D^{25} |
|--|-----------|------------|--|-----------|------------|
| 1,1-Ди- <i>n</i> -толилэтан | | 1,55680 | 1,1-Ди- <i>o</i> -толилэтан | | 1,56882 |
| 1- <i>m</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан | | 1,55870 | 2,2-Ди- <i>n</i> -толилбутан | | 1,55533 |
| 1,1-Ди- <i>m</i> -толилэтан | | 1,56046 | 1- <i>n</i> -Пропилфенил-1- <i>n</i> -толилэтан . . . | | 1,54633 |
| 1- <i>o</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан | | 1,56322 | 2- <i>n</i> -Пропилфенил-2- <i>n</i> -толилбутан . . . | | 1,54498 |
| 1- <i>m</i> -Толлил-1- <i>o</i> -толилэтан | | 1,56621 | | | |

На этом принципе основан метод группового анализа углеводородного состава. Моноциклические цикланы, независимо от их строения и молекулярного веса, обладают одной и той же удельной рефракцией, а удельная рефракция алканов зависит только от молекулярного веса углеводорода. Поэтому углеводородную смесь, состоящую, например, из цикланов и алканов, можно рассматривать как двухкомпонентную систему с некоторым «средним» молекулярным весом.

Для такой смеси, зная удельную рефракцию, нетрудно вычислить содержание цикланов и алканов.

Для облегчения вычисления функции $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ составлены таблицы [5].

Значение удельной рефракции углеводородов уменьшается с понижением температуры. Эта зависимость носит, по-видимому, линейный характер [6].

По значению молекулярной рефракции (MR) можно подсчитать теплоту сгорания алканов, поскольку отношение теплоты сгорания к молекулярной рефракции является величиной постоянной, равной 33,2 [7].

Позднее эта величина была уточнена до 33,6.

Отношение $Q:MR$ (Q — теплота сгорания в *ккал/моль*) постоянно и для циклоалканов: среднее значение этой величины равно 33,7 [8].

У алкенов это отношение ниже, чем у алканов и, возрастая с повышением молекулярного веса, достигает 33,6, как и у алканов.

В общем виде приближенно (с точностью до 1%) связь между теплотой сгорания и молекулярной рефракцией будет выражаться уравнением:

$$Q = KMR$$

где $K=33,7$ (для алканов и цикланов).

Структуру углеводородов и (вследствие подчинения правилу аддитивности) состав их смеси характеризует также дисперсия света. Эта величина, характерная для каждого углеводорода, является разностью показателей преломления для двух лучей с различной длиной волны. Для удобства эту разность увеличивают в 10 000 раз.

Вместо длины волны приводится обозначение соответствующих спектральных линий. Разность показателей преломления $n_x - n_y$ для двух линий x и y называется частной дисперсией (Δxy). В практике обычно пользуются средней дисперсией (ΔFC), представляющей собою частную дисперсию между синей F ($\lambda=4861,33 \text{ \AA}$) и красной C ($\lambda=6562,8 \text{ \AA}$) линиями водородного спектра. Средняя дисперсия на рефрактометре Пульфриха измеряется с точностью до 0,1—0,2%, на рефрактометре Аббе — с точностью до $\pm 0,5\%$.

Частная дисперсия обратно пропорциональна молекулярному весу и может быть представлена уравнением [9]:

$$\Delta xy = (n_x - n_y) 10^4 = A + \frac{B}{M}$$

где A и B — постоянные, характерные для каждого гомологического ряда. Их значения для насыщенных углеводородов следующие:

| | A | B |
|-----------------------|------|-------|
| Алканы | 83,0 | —1600 |
| Моноцикланы | 83,6 | — 800 |
| Дицикланы | 84,2 | 0 |
| Трицикланы | 84,8 | 800 |

Зависимость между средней дисперсией Δ_{FC}^{20} и молекулярным весом может быть выражена уравнением:

$$\Delta_{FC}^{20} = (n_F^{20} - n_C^{20}) 10^4 = 83 + 0,6m + \frac{800(m-2)}{M}$$

где m — число циклов в молекуле углеводорода. На основании этой зависимости предложен метод определения числа циклов в «средней» молекуле смесей углеводородов. Частное, полученное от деления значения дисперсии на плотность углеводородов, называется удельной дисперсией. Значения дисперсий ароматических углеводородов сильно отличаются от одинаковых между собою значений дисперсий алканов и цикланов.

Удельная дисперсия алканов и цикланов 98—99; алкенов 120, алкилбензолов 175—190 [10]. По величине удельной дисперсии можно судить о групповом составе углеводородной смеси. Удельные дисперсии ароматических углеводородов не подчиняются правилу аддитивности. Для определения содержания ароматических углеводородов в смесях с алканами и цикланами предложено пользоваться значением относительной дисперсии ω_R , подчиняющейся правилу аддитивности [11]:

$$\omega_R = \left[\left(\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right) : (n_D - 1) \right] 10^3$$

где n_D — показатель преломления для желтой D линии спектра натрия.

Для оценки содержания ароматических или алкеновых углеводородов в смеси с алканами и цикланами предложен индекс двойной связи (ИДС) [12]:

$$\text{ИДС} = \frac{(\gamma - 98)(M + 17)}{3150K}$$

где γ — удельная дисперсия для линий F и C спектра водорода; M — молекулярный вес смеси; K — число двойных связей в молекуле (включая двойные связи ароматических колец).

ИДС характеризует сумму двойных связей у ароматических углеводородов, алкенов, цикленов и сопряженных систем. Для циклических и нециклических моноолефинов, полиолефинов и олефиноароматических углеводородов ИДС примерно равен 1, для сопряженных диолефинов и нафталинов — 2; для антраценов — 4.

Таким образом, при помощи показателей преломления можно установить состав и строение углеводородов и их смесей. Широко распространенные методы кольцевого анализа углеводородов в значительной мере основаны на использовании оптической способности углеводородов, постоянстве величин преломления света и на свойстве аддитивности, проявляемом величинами рефракции углеводородов в смесях.

Между показателем преломления и другими физическими константами (плотность, вязкость, поверхностное натяжение, молекулярный вес и др.) существуют постоянные зависимости. На основании этих зависимостей разработан метод кольцевого анализа, позволяющий с достаточной для практических целей точностью получить представление о групповом составе углеводородной смеси. Метод кольцевого анализа особенно пригоден для смесей прямой перегонки, в которых отсутствуют непредельные углеводороды. Так, для быстрого определения группового состава среднестиллятных и тяжелых нефтяных фракций предложено использовать номограммы, составленные на основе зависимости между $n_D^{20} - \frac{\rho}{2}$, M и ρ . На рис. 47 представлена номограмма для определения содержания углерода в ароматических углеводородах смеси, а на рис. 48 — в циклановых углеводородах смеси [13].

По значениям плотности и показателя преломления составлена номограмма, при помощи которой можно определить среднее число колец в структуре циклановых углеводородов нефтяной фракции, содержащей насыщенные углеводороды (рис. 49) [14].

На рис. 50 представлена зависимость между отношением $n_D^{20} : \rho^{20}$, молекулярным весом и числом углеродных атомов в молекуле для углеводородов различных классов. В отличие от алканов и цикланов, для ароматических углеводородов эта зависимость постоянная и выражается прямой линией, расположенной параллельно оси абсцисс. На рис. 51 представлена зависимость между $n_D^{20} : \rho^{20}$ и обратной величиной числа углеродных атомов в молекуле углеводородов различных классов.

Плотность и показатель преломления позволяют получить представление о групповом составе углеводородной смеси расчетным путем. При помощи одного из методов предварительно определяются факторы V и W по уравнениям [2]:

$$V = 2,51 (r_D^{20} - 1,4750) - (\rho_{20} - 0,8510)$$

и

$$W = (\rho_{20} - 0,8510) - 1,11 (r_D^{20} - 1,4750)$$

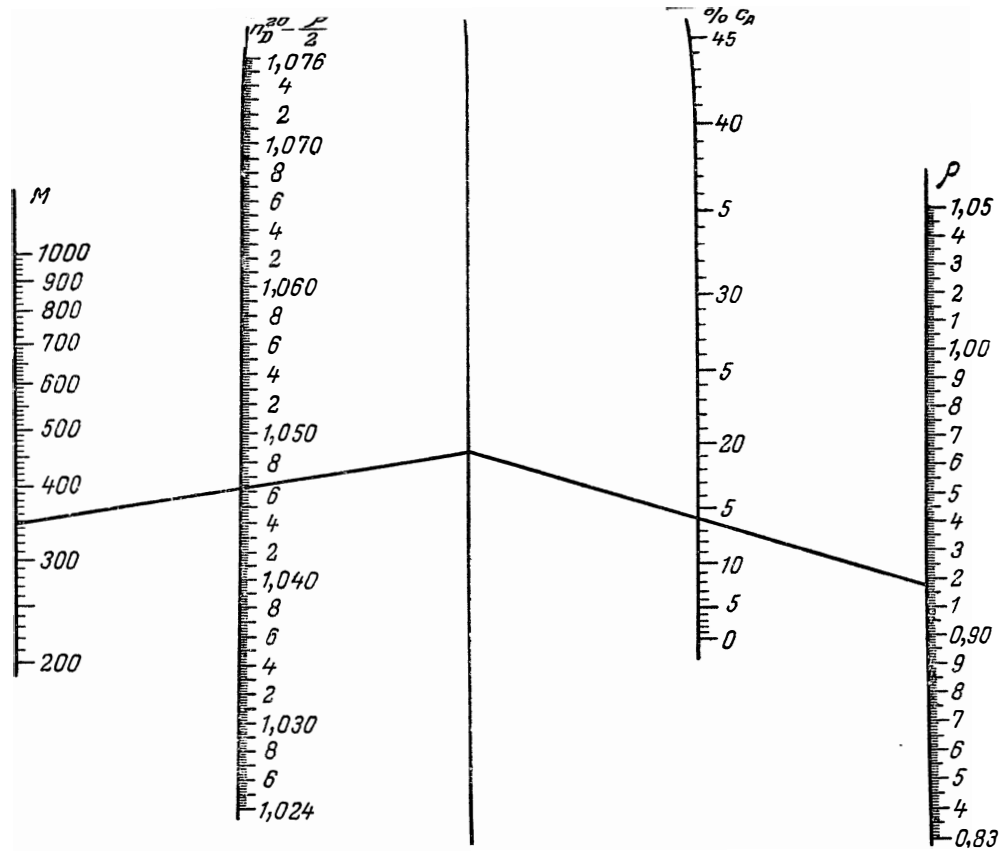


Рис. 47. Номограмма для определения по молекулярному весу M , плотности ρ (в g/cm^3) и значению $n_D^{20} - \frac{\rho}{2}$ содержания углерода в ароматических углеводородах C_A в % от его общего содержания в углеводородах.

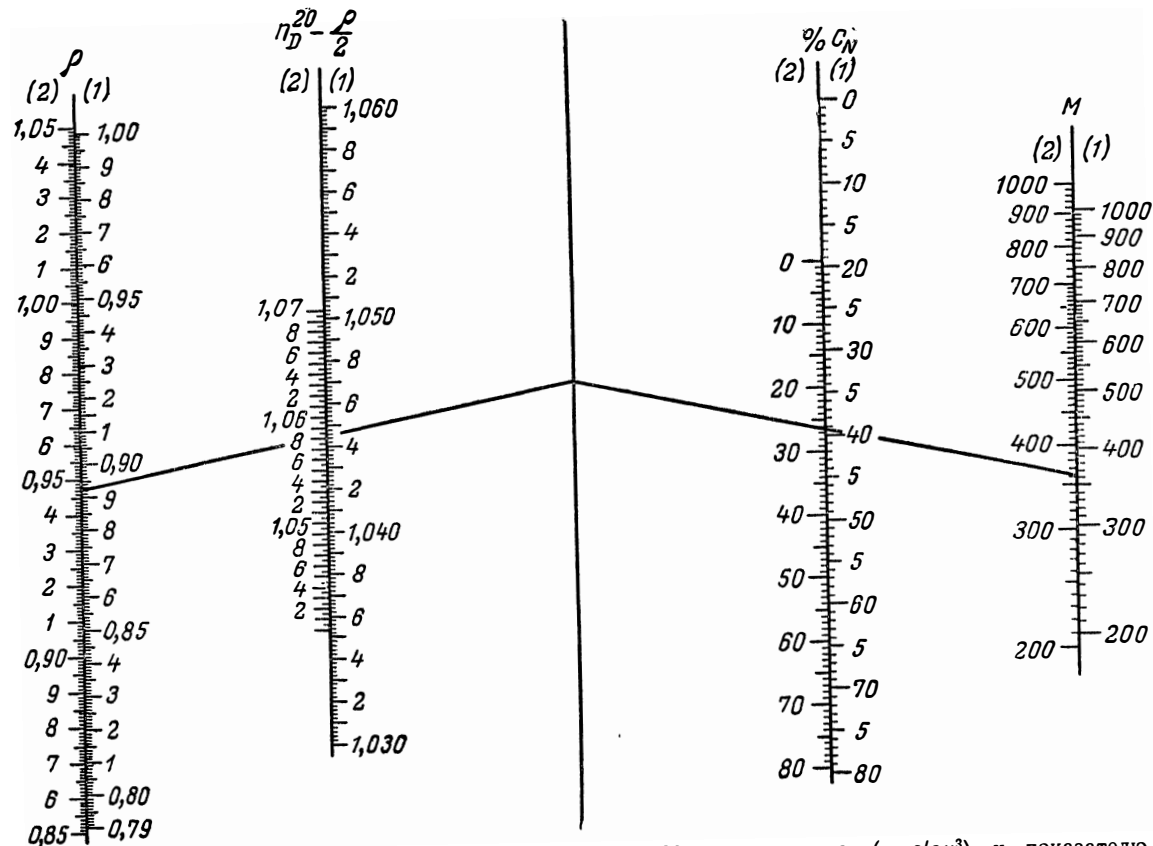


Рис. 48. Номограмма для определения по молекулярному весу M , плотности ρ (в $г/см^3$) и показателю преломления n_D^{20} содержания углерода в цикланах C_N в % от его общего содержания в углеводородах:

(1) — для смесей, в которых на долю ароматических углеводородов приходится углерода менее 17%; (2) — для смесей, в которых на

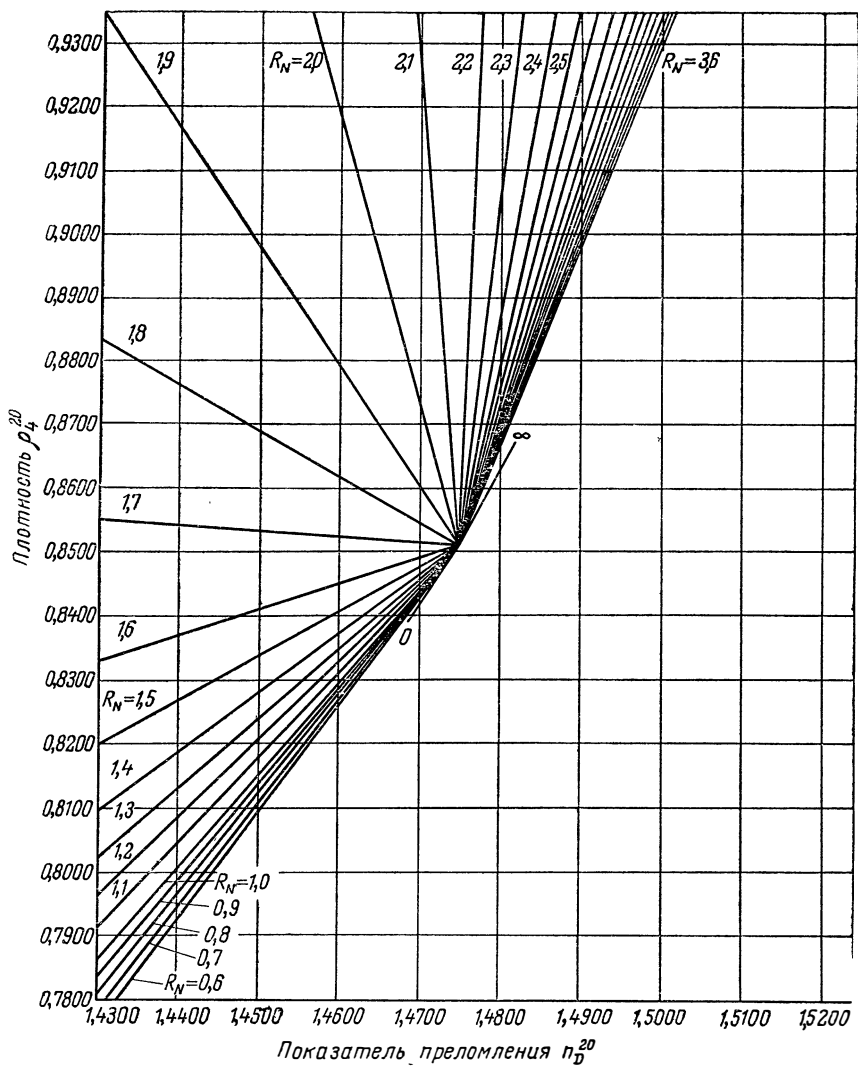


Рис. 49. Номограмма для определения среднего числа циклановых колец R_N в нефтяной фракции, содержащей насыщенные углеводороды, по плотности ρ_4^{20} и показателю преломления n_D^{20} .

Зная эти факторы и молекулярный вес, можно определить процентное содержание углерода, связанного в ароматических кольцах ($\% C_A$), и суммарное процентное содержание углерода, связанного в ароматических и циклановых кольцах ($\% C_R$), при помощи следующих уравнений.

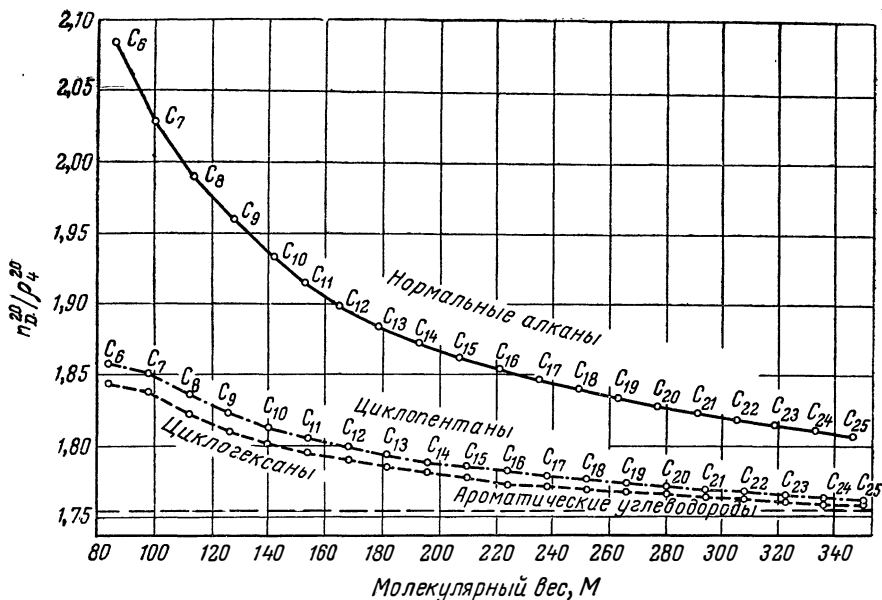


Рис. 50. Зависимость между отношением показателя преломления n_D^{20} к плотности ρ_4^{20} , молекулярным весом M и числом углеродных атомов в молекуле для углеводородов различных классов [1].

Для V с положительным значением:

$$\%C_A = 430V + \frac{3660}{M}$$

Для V с отрицательным значением:

$$\%C_A = 670V + \frac{3660}{M}$$

Для W с положительным значением:

$$\%C_R = 820W + \frac{10\,030}{M}$$

Для W с отрицательным значением:

$$\%C_R = 1440W + \frac{10\,600}{M}$$

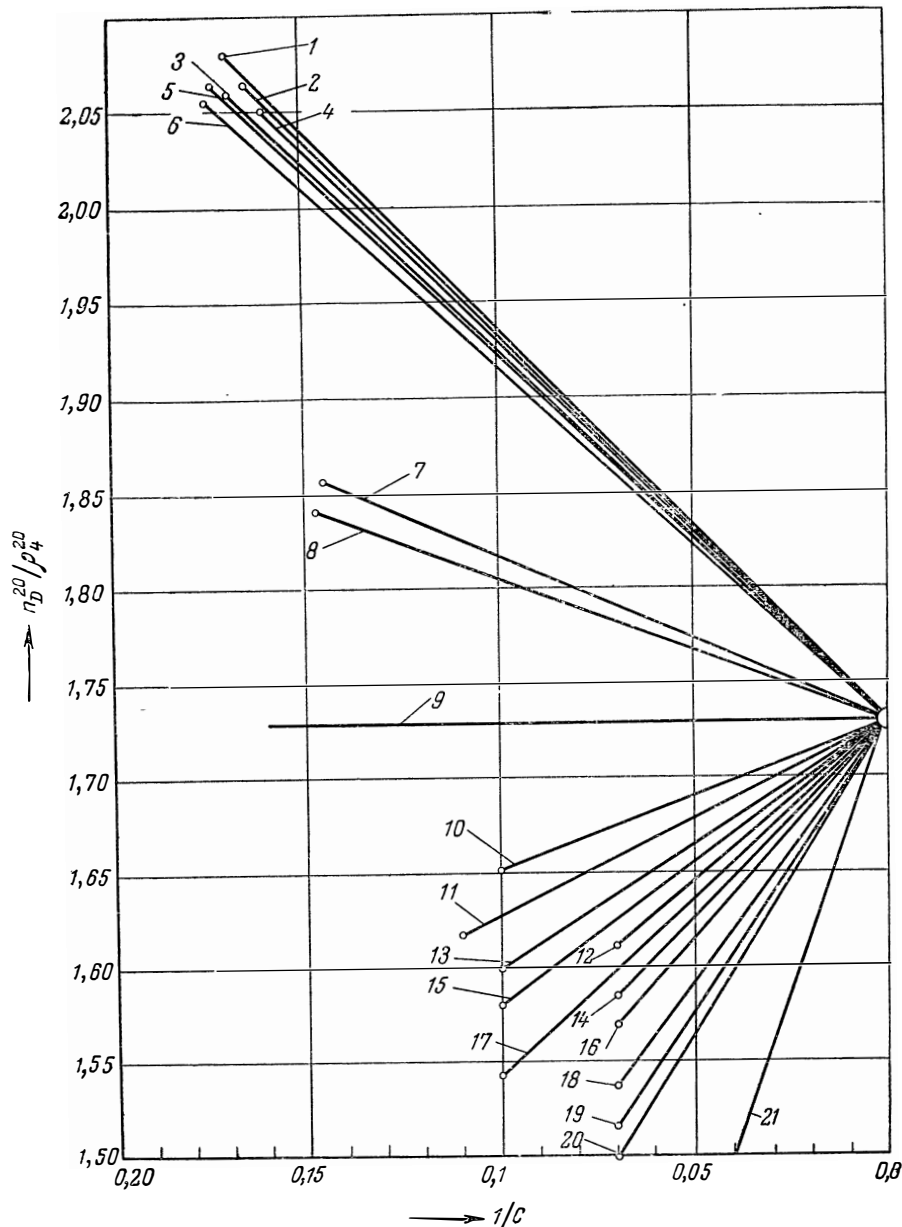


Рис. 51. Зависимость между n_D^{20}/ρ_4^{20} и $1/c$ для углеводородов различных классов [1]:

1 — 2-метилалкан; 2 — 2,4-диметилалкан; 3 — нормальный алкан; 4 — метилалкан; 5 — 2,4-метилалкан; 6 — *n*-алкен-1; 7 — циклопентан; 8 — циклогексан; 9 — *n*-алкилбензол; 10 — декагидронафталин; 11 — инден; 12 — дигидрофенантрен; 13 — тетрагидронафталин; 14 — октагидроантрацен; 15 — алкилнафталин; 16 — гексагидрофенантрен; 17 — дигидронафталин; 18 — октагидрофенантрен; 19 — антрацен; 20 — фенантрен; 21 — пирен.

Отсюда можно подсчитать процентное содержание углерода, связанного в циклановых кольцах ($\% C_N$):

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A$$

и процентное содержание углерода, связанного в алкановых цепях ($\% C_p$):

$$\%C_p = 100 - \%C_R$$

На основании этих же данных можно подсчитать среднее число ароматических колец (R_A) и сумму ароматических и циклановых колец в молекуле (R_T).

Если значение V положительное, то

$$R_A = 0,44 + 0,055 MV$$

Если значение V отрицательное, то

$$R_A = 0,44 + 0,080 MV$$

Если значение W положительное, то

$$R_T = 1,33 + 0,146 MW$$

Если значение W отрицательное, то

$$R_T = 1,33 + 0,180 MW$$

Тогда среднее число циклановых колец в молекуле составит:

$$R_N = R_T - R_A$$

Этот метод кольцевого анализа применим для смесей, свободных от олефинов, преимущественно для бензиновых фракций, в том случае, если общее число колец не превышает 75%, а число ароматических колец превышает число циклановых колец не более чем в полтора раза.

Куртц и Вард [15] на основании показателя преломления и плотности предложили величину r_i , строго постоянную для определенного класса углеводородов:

$$r_i = n_D^{20} - 0,5 \rho_4^{20}$$

Значение r_i для цикланов равно 1,0330; для алканов — 1,0461; для алкенов — 1,0521; для ароматических углеводородов 1,0627.

Эта постоянная характеристика позволяет также оценить строение и состав углеводородной смеси.

В заключение приведем модификацию номограммы системы: вязкость — показатель преломления — плотность: $\lg v_{20} - n_D^{20} - \rho_4^{20}$, позволяющую методом кольцевого анализа определить процентное содержание в среднестиллятных фракциях углерода или число колец, приходящихся на «среднюю» молекулу фракции молекулярного веса 155—290, которая состоит из цикланов и ароматических углеводородов (рис. 52—54) [16].

По логарифму вязкости (в *сст*) подбирают номограмму, по координатам которой (показатель преломления n_D^{20} и плотность ρ_4^{20}) находят: содержание углерода в ароматических структурах (% C_A); то же в циклановых структурах (% C_N); молекулярный вес; среднее число колец, приходящихся на молекулу в ароматических структурах (R_A) и в циклановых структурах (R_N).

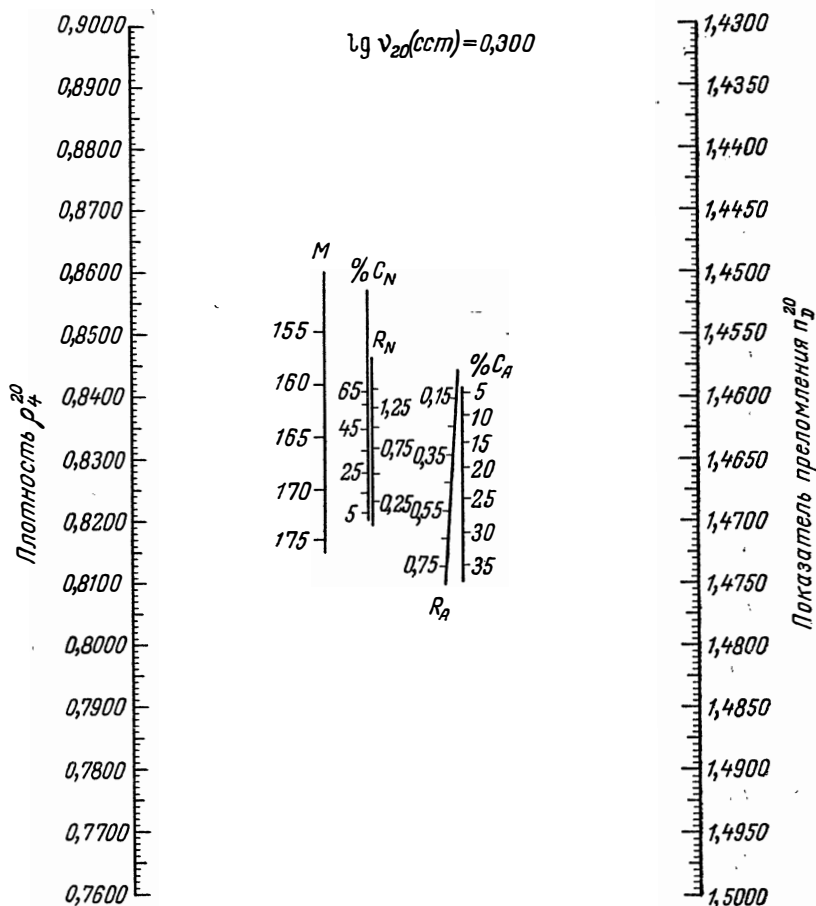


Рис. 52. Номограмма ν - n - ρ для определения структуры углеводородов при $\lg \nu_{20}(\text{сст}) = 0,300$.

Если значение $\lg \nu_{20}$ находится в пределах, для которых составлены номограммы, то истинные величины получают при помощи линейной интерполяции величин, найденных по номограммам.

В присутствии серы значение R_N нуждается в корректировке, — его уменьшают на величину, равную $0,0008 M \cdot \% S$, где M — моле-

кулярный вес фракции, а % S — содержание серы (в вес. %) во фракции. Значение R_A остается без изменений.

В последнее время для углеводородов предложен новый параметр — бетакор B , представляющий произведение показателя пре-

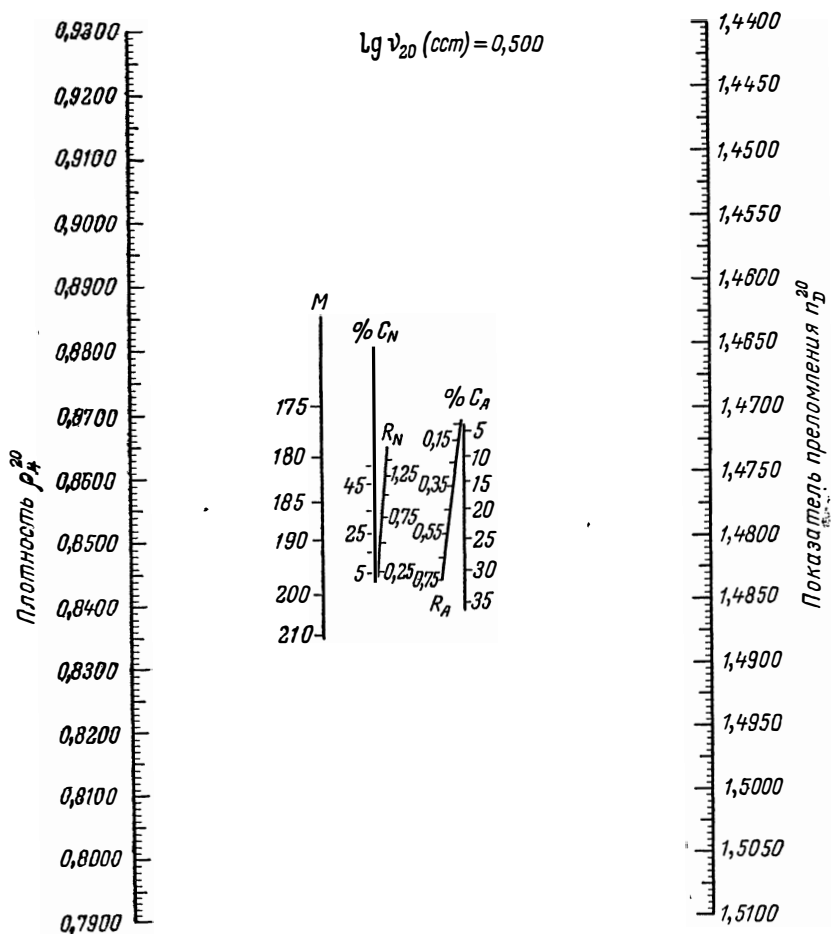


Рис. 53. Номограмма $v-n-\rho$ для определения структуры углеводородов при $\lg v_{20}(ccm) = 0,500$.

ломления n_D^{25} , температуры кипения T_B (в °K) и обратной величины плотности ρ^{-1} при 25 °C.

$$B = n T_B \rho^{-1}$$

Значение величины бетакора характерно для различных классов углеводородов. Оно закономерно возрастает в гомологическом ряду [17].

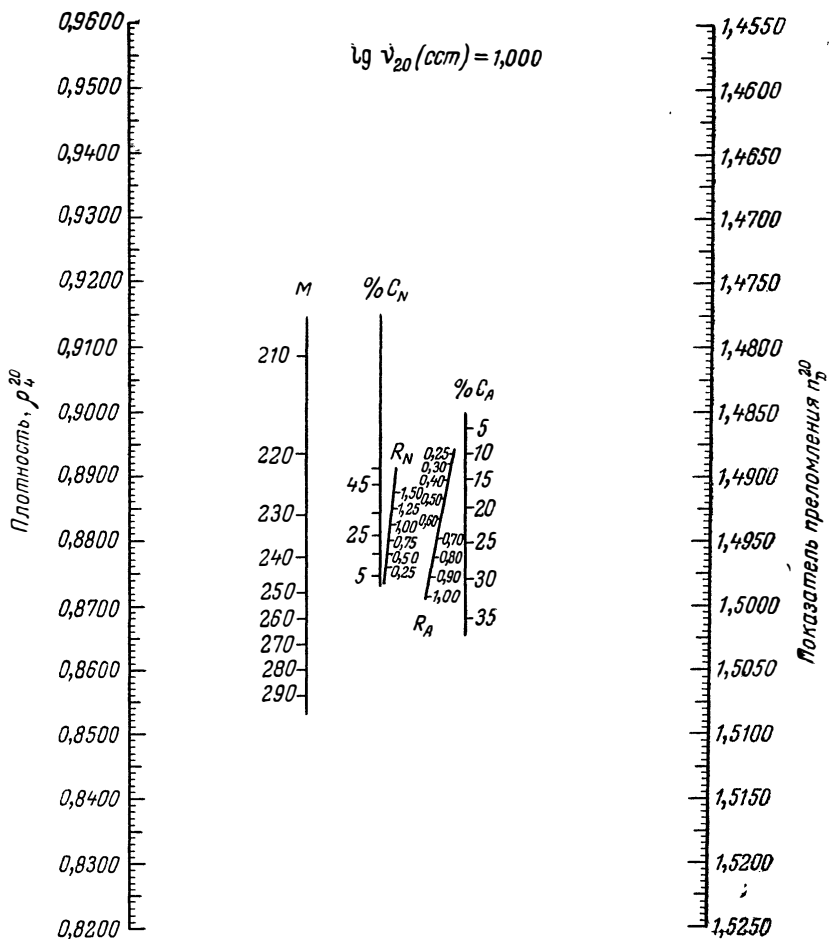


Рис. 54. Номограмма $v-n-\rho$ для определения структуры углеводородов при $\lg v_{20}(\text{сст}) = 1,000$.

Литература

1. Terres E., Brennst. Chem., **39**, № 7—8, 97, 106 (1958).
2. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х., Состав масляных фракций нефти и их анализ, Издатинлит, 1954.
3. Anderson D. G., Smith J. C., Rallings R. J., J. Chem. Soc., 443 (1953).
4. Best R. J., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 267 (1963).
5. Либерман А. Л., Таблицы для вычисления молекулярных рефракций, Изд. АН СССР, 1948.
6. Гальперн Г. Д., Коновалова Л. А., Кусаков М. М., Труды Института нефти АН СССР, т. 1, вып. 2, 1950, стр. 223.
7. Herz W., Ztschr. Electroch., **36**, 99, 1930.
8. Шекин В. В., Труды Института нефти АН СССР, т. 1, вып. 2, 1950, стр. 295.
9. Воронков М. Г., ЖАХ, **4**, № 5, 259 (1949).
10. Hindin S. G., Petrol. Ref., **27**, № 1, 91 (1948).
11. Казанский Б. А., Розенгарт М. И., Стерлигов О. Д., Тарасова Г. А., ЖАХ, **8**, № 5, 245 (1953).
12. Lip'kin M. R., Sankin A., Martin C. C., Anal. Chem., **20**, № 7, 598 (1948).
13. Kühnhauf G., Rösner H., Hüttig E., Wagner M., Tischendorf G., Erdöl u. Kohle, **10**, № 7, 435 (1957).
14. Cornelissen J., Waterman J. A., Waterman H. I., Brennst. Chem., **39**, № 9—10, 141 (1958).
15. Kurtz G. S., Ward A. V., J. Frankl. Inst., **222**, 563 (1936); **224**, 583, 697 (1937).
16. Cornelissen J., Waterman H. I., J. Inst. Petrol., **43**, № 398 47 (1957).
17. Seymour R. B., Rivera E. R., Smith F. I., J. Chem. Educ., **42**, № 6, 332 (1965).

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ, ДИФфуЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ТОПЛИВАХ

Многие весьма важные характеристики углеводородов и топлив изменяются в результате проникновения в жидкую фазу извне влаги и кислорода воздуха. Содержание влаги и кислорода в топливе определяется не только температурой и давлением среды, но и поверхностным натяжением жидкости, диффузией и растворимостью паров и газов в углеводородах. Рассмотрим эти характеристики.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Сила, действующая касательно к поверхности и стремящаяся сократить свободную поверхность жидкости до наименьших возможных пределов при заданном объеме, называется поверхностным натяжением. Поскольку поверхностное натяжение является работой образования единицы новой поверхности (свободная энергия единицы поверхности), она измеряется либо в эрг/см^2 , либо в дин/см . Жидкость в отсутствие внешних сил под действием своего поверхностного натяжения принимает форму шара (капли).

Поверхностное натяжение жидкости зависит от температуры, природы граничащей среды и растворенных в жидкости примесей. С ростом температуры поверхностное натяжение жидкости уменьшается и при критической для нее температуре обращается в нуль. В присутствии в окружающей жидкое топливо среде поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на его поверхности, поверхностное натяжение топлива будет резко снижаться. Растворенные в топливе вещества (сернистые, азотистые, кислородные соединения, смолы, вода, кислород и другие газы) могут сильно изменять в ту или иную сторону его поверхностное натяжение по сравнению с поверхностным натяжением топлива, не содержащего этих примесей.

Повышение давления газов над жидкими углеводородами и топливом вызывает уменьшение их поверхностного натяжения. В условиях пониженного давления поверхностное натяжение жидкости несколько возрастает [1].

Поверхностное натяжение топлива на границе жидкость—воздух необходимо учитывать при оценке степени его распыливания в зоне сгорания двигателя. Чем выше поверхностное натяжение топлива, тем грубее его распыливание (в сравнимых условиях).

Углеводороды, выкипающие в пределах 65—300 °С, при 20 °С на границе жидкость—воздух характеризуются следующими величинами поверхностного натяжения (в *дин/см*):

| | |
|--------------------------------------|-------|
| Алканы | 18—28 |
| Цикланы | 29—32 |
| Ароматические углеводороды | 28—32 |

Таким образом, в одинаковых условиях лучшим распределением при распыливании будут отличаться алканы.

Поверхностное натяжение для углеводородов и их смесей при температуре, изменяющейся в пределах от —30 до 100 °С, можно подсчитать (с точностью до 10%) по формуле [2]:

$$\sigma_T = \sigma_0 - at$$

где σ_T — поверхностное натяжение на границе жидкость — воздух при заданной температуре и нормальном давлении; σ_0 — поверхностное натяжение при 0 °С и нормальном давлении; a — коэффициент, равный 10^{-4} .

Зависимость поверхностного натяжения от температуры может быть выражена эмпирическим уравнением [3]:

$$\sigma_T = M(a - bT)$$

где M — молекулярный вес углеводородов; a и b — константы (табл. 71); T — температура, °К.

ТАБЛИЦА 71

Константы a и b для некоторых углеводородов

| Углеводороды | a | $b \cdot 10^4$ | Температурный коэффициент поверхностного натяжения $-\frac{d\sigma}{dT}$ |
|----------------------------|---------|----------------|---|
| н-Октан | 0,4420 | 8,5743 | 0,0978 |
| н-Нонан | 0,3952 | 7,3847 | 0,1090 |
| н-Декан | 0,3547 | 6,3799 | 0,0910 |
| н-Пентадекан | 0,2439 | 3,9666 | 0,0851 |
| н-Окт декан | 0,20785 | 3,2812 | 0,0833 |
| Метилциклогексан | 0,4847 | 8,3077 | 0,0963 |
| 1-Октен | 0,4459 | 8,5560 | 0,0960 |
| Бензол | 0,8386 | 15,9960 | 0,1274 |
| Нафтлин | 1,1600 | 15,7100 | 0,3285 |
| 1-Октин | 0,5726 | 12,2568 | 0,1006 |

Это уравнение можно применять с достаточной точностью для всех углеводородов. (Ошибка подсчета для алканов $\pm 0,15\%$.)

Зависимость поверхностного натяжения топлив от температуры может быть выражена также уравнением [4]:

$$\sigma_t = \sigma_0 - K(t - t_0)$$

где σ — поверхностное натяжение, *дин/см*; K — константа, равная 0,07—0,10.

Если требуется вычислить поверхностное натяжение углеводородов и топлив на границе с воздухом, удобно пользоваться формулой:

$$\sigma = \frac{5\rho_4^{20} - 1,5}{100}$$

в которой величина поверхностного натяжения связана с плотностью ρ_4^{20} . Уравнение пригодно для всех углеводородных топлив, плотность которых при 20 °С составляет 0,60—0,92 *г/см³* [5].

В пределах от 20 до —50 °С поверхностное натяжение будет изменяться для октана от 21,78 до 28,64, для нонана от 22,94 до 29,53, для декана (в пределах от 20 до —30 °С) от 23,87 до 28,42 *дин/см*. Для диарилалканов (1,1-ди-*n*-толилэтан; 1-*o*-толил-1-*n*-толилэтан; 1-*m*-толил-1-*o*-толилэтан; 2,2-ди-*n*-толилбутан) поверхностное натяжение при 30 °С возрастает до 33,6—36,1 *дин/см*. Поверхностное натяжение товарных дизельных топлив при 20 °С составляет от 26 до 31 *дин/см*.

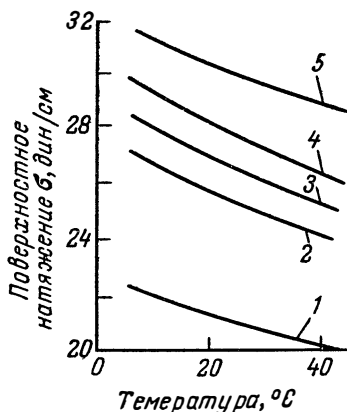


Рис. 55. Изменение поверхностного натяжения нефтепродуктов с температурой:

1 — бензин; 2 — керосин тракторный; 3 — дизельное топливо зимнее; 4 — дизельное топливо летнее; 5 — соляровое масло.

С увеличением молекулярного веса углеводородов поверхностное натяжение топливных фракций возрастает. Этому способствуют в значительной мере содержащиеся в топливных фракциях неуглеводородные (кислород-, серо-, азотсодержащие) соединения и прежде всего смолы — сильные поверхностно-активные вещества.

О том, как изменяется поверхностное натяжение нефтепродуктов в зависимости от температуры, дает представление рис. 55 [6, 7].

В табл. 72 приведено поверхностное натяжение некоторых среднестиллятных топлив в зависимости от температуры [8].

С повышением плотности топлива его поверхностное натяжение увеличивается. Эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$\sigma = 51,5\rho - 16,6$$

Поверхностное натяжение топлив в зависимости от температуры

| Темп. ра- тура, °С | Поверхностное натяжение, дин/см | | | Температура, °С | Поверхностное натяжение, дин/см | | |
|-----------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| | бензина Т-70 (70—180 °С) | топлива Т-1 (150—280 °С) | топлива Т-5 (200—300 °С) | | бензина Т-70 (70—180 °С) | топлива Т-1 (150—280 °С) | топлива Т-5 (200—300 °С) |
| —50 | 29,9 | 33,7 | — | 120 | 13,2 | 18,0 | 20,2 |
| —40 | 28,9 | 32,7 | 34,1 | 130 | 12,3 | 17,2 | 19,4 |
| —30 | 27,8 | 31,6 | 33,1 | 140 | 11,5 | 16,4 | 18,6 |
| —20 | 26,8 | 30,7 | 32,1 | 150 | 10,6 | 15,6 | 17,8 |
| —10 | 25,8 | 29,7 | 31,2 | 160 | 9,80 | 14,8 | 17,0 |
| 0 | 24,7 | 28,7 | 30,3 | 170 | 9,00 | 14,1 | 16,3 |
| 10 | 23,7 | 27,7 | 29,4 | 180 | 8,15 | 13,3 | 15,6 |
| 20 | 22,6 | 26,8 | 28,5 | 190 | — | 12,5 | 14,9 |
| 30 | 21,6 | 25,8 | 27,6 | 200 | — | 11,8 | 14,2 |
| 40 | 20,6 | 24,9 | 26,7 | 210 | — | 11,1 | 13,5 |
| 50 | 19,6 | 24,0 | 25,9 | 220 | — | 10,4 | 12,8 |
| 60 | 18,7 | 23,2 | 25,0 | 230 | — | 9,7 | 12,1 |
| 70 | 17,7 | 22,2 | 24,2 | 240 | — | 9,07 | 11,4 |
| 80 | 16,7 | 21,4 | 23,4 | 250 | — | 8,43 | 10,7 |
| 90 | 15,8 | 20,5 | 22,6 | 260 | — | 7,87 | — |
| 100 | 14,9 | 19,6 | 21,8 | 270 | — | 7,29 | — |
| 110 | 14,0 | 18,8 | 21,0 | 280 | — | 6,75 | — |

ДИФФУЗИЯ

Перенос вещества, обусловленный разностью его концентраций в жидкостях, газах и твердых телах, называется диффузией. Под влиянием теплового хаотического движения молекул диффузия происходит независимо от смешения компонентов за счет механического воздействия или конвекции. В этом случае речь идет о молекулярной диффузии. Диффузия протекает значительно быстрее в газах, где взаимодействие между молекулами слабее, чем в жидкостях и тем более в твердых телах.

Одним из путей проникновения кислорода воздуха в жидкую фазу топлива является диффузия. От интенсивности обмена кислорода в топливе зависит глубина окисления и окислительного уплотнения нестабильных компонентов. Путем диффузии распространяются пары топлива в газозоодушное пространство. Поэтому накопление опасных концентраций паров топлива в воздухе, при которых может произойти воспламенение или взрыв смеси, зависит также от диффузии.

Скорость диффузии веществ пропорциональна разности концентраций или парциальных давлений диффундирующих веществ. Коэффициент диффузии D характеризует скорость диффузии, отнесенную к площади потока или к градиенту концентраций. Коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{сек}$, $\text{м}^2/\text{сек}$) паров углеводородов в воздухе уменьшается с увеличением их молекулярного веса и с усложнением химической структуры соединения. При одинаковом

молекулярном весе коэффициенты диффузии паров углеводородов уменьшаются в направлении: цикланы -алканы → ароматические углеводороды. Эта разница убывает с увеличением молекулярного веса соединений [2].

Коэффициент диффузии газов зависит от температуры и давления. Зависимость описывается уравнением [9]:

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \cdot \frac{P_0}{P}$$

где D_0 — коэффициент диффузии при температуре T_0 (в °К) и давлении P_0 ; D — коэффициент диффузии при температуре T (в °К) и давлении P ; m — принимается равным 1,5—2 (в среднем 1,75).

В небольшом температурном интервале изменение коэффициента диффузии с температурой можно считать линейным [10].

В табл. 73 и 74 [6, 12] приводятся коэффициенты взаимной диффузии в системе воздух — пары топлива Т-5 и его фракций, а также авиационного бензина и некоторых индивидуальных углеводородов при различных температурах и постоянном давлении 760 мм рт. ст.

Коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением молекулярного веса углеводородов и значительно увеличиваются с повышением температуры.

ТАБЛИЦА 73

Коэффициенты взаимной диффузии в системе воздух—пары топлива Т-5 и его фракций при различных температурах и давлении : 60 мм рт ст.

| Температура °С | Коэффициент диффузии, см ² /сек | | | | топливо Т-5 |
|-------------------|--|--|--|--|-------------|
| | фракции | | | | |
| | 197—228 °С (средний молекулярный вес 167) | 228—242 °С (средний молекулярный вес 184) | 242—255 °С (средний молекулярный вес 193) | 255—301 °С (средний молекулярный вес 209) | |
| 0 | 0,0333 | 0,0303 | 0,0282 | 0,0265 | 0,0287 |
| 250 | 0,1146 | 0,1070 | 0,1015 | 0,0973 | 0,1026 |
| 260 | 0,1186 | 0,1109 | 0,1053 | 0,1009 | 0,1064 |
| 270 | 0,1229 | 0,1149 | 0,1082 | 0,1047 | 0,1104 |
| 280 | 0,1273 | 0,1191 | 0,1112 | 0,1087 | 0,1144 |
| 290 | 0,1316 | 0,1233 | 0,1173 | 0,1126 | 0,1184 |
| 300 | 0,1362 | 0,1277 | 0,1215 | 0,1168 | 0,1227 |
| 310 | 0,1407 | 0,1319 | 0,1259 | 0,1208 | 0,1269 |
| 320 | 0,1454 | 0,1365 | 0,1300 | 0,1251 | 0,1313 |
| 330 | 0,1500 | 0,1410 | 0,1343 | 0,1292 | 0,1356 |
| 340 | 0,1548 | 0,1454 | 0,1385 | 0,1336 | 0,1400 |
| 350 | 0,1597 | 0,1502 | 0,1433 | 0,1380 | 0,1446 |
| 360 | 0,1645 | 0,1548 | 0,1477 | 0,1423 | 0,1491 |
| 370 | 0,1695 | 0,1596 | 0,1524 | 0,1470 | 0,1538 |
| 380 | 0,1746 | 0,1646 | 0,1572 | 0,1517 | 0,1586 |
| 390 | 0,1796 | 0,1693 | 0,1618 | 0,1562 | 0,1633 |
| 400 | 0,1848 | 0,1744 | 0,1668 | 0,1610 | 0,1682 |

Коэффициенты взаимной диффузии в системе газов воздух—углеводороды при различных температурах

| Температура, °С | Коэффициент диффузии, см ² /сек | | | | | | | |
|-----------------|--|------------------|-------------------|------------------------|-----------------------|---------|----------|----------|
| | авиационного бензина | <i>n</i> -нонана | <i>n</i> -дсэкана | <i>n</i> -гексадсэкана | <i>n</i> -октадсэкана | толуола | нфталина | дифенила |
| 20 | 0,0845 | — | 0,0386 | 0,0392 | 0,0396 | 0,0300 | — | — |
| 25 | — | — | — | — | — | 0,0844 | 0,0611 | 0,0727 |
| 30 | 0,0910 | — | 0,0425 | 0,0425 | 0,0419 | — | — | — |
| 40 | 0,097 | — | 0,0473 | — | 0,0445 | 0,092 | — | — |
| 50 | 0,102 | — | — | — | — | — | — | — |
| 151,3 | — | 0,101 | — | — | — | — | — | — |
| 166 | — | 0,103 | — | — | — | — | — | — |
| 218 | — | — | — | — | — | — | — | 0,0160 |
| 252,5 | — | 0,139 | — | — | — | — | — | — |
| 254,2 | — | — | 0,131 | — | — | — | — | — |

Коэффициент диффузии органических соединений в жидких растворах может быть вычислен с точностью до 10% по уравнению [11]:

$$D = 18,9 \cdot 10^{-8} \frac{T}{\eta V_1^{1/3}}$$

где D — коэффициент диффузии вещества в разбавленном растворителе при температуре T , см²/сек; T — температура, °К; η — вязкость растворителя, *спз*; V_1 — мольный объем растворенного вещества при температуре (нормальной) кипения, см³/моль.

Известны методы расчета коэффициентов диффузии для бинарных газовых систем. Методом аппроксимации получают формулы для многокомпонентных газовых систем [6, 10]. Сравнительно удовлетворительные результаты расчетов получают для давлений ниже 15 ат. Для более высоких давлений точность расчетных результатов резко падает. Отсутствуют удовлетворительные методы расчета коэффициента диффузии газов в жидкости, в том числе кислорода в жидкие углеводороды, хотя эта величина составила бы важную эксплуатационную характеристику топлива.

Если диффузию рассматривать как некоторый активационный процесс, то коэффициент диффузии и энергия активации процесса будут связаны линейным соотношением (при 25 °С) [13]:

$$\lg D = -3,28 - 0,55 E$$

где E — энергия активации.

На основании этого эмпирического уравнения для *n*-алканов рассчитаны коэффициенты самодиффузии, представленные в виде номограммы (рис. 56). Пользуясь номограммой, можно определить коэффициенты самодиффузии *n*-алканов C₅—C₃₂ в интервале температур от —50 до 300 °С при давлениях до 15 ат с точностью до ±2,5%. Заметим, что коэффициент диффузии мало изменяется с изменением давления.

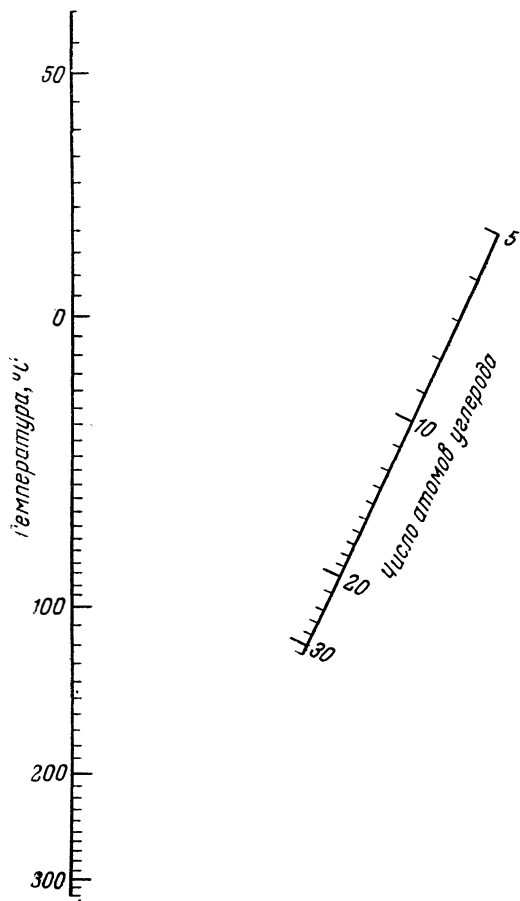


Рис. 56. Номограмма для определения коэффициента самодиффузии для смесей жидких *n*-алканов.

РАСТВОРИМОСТЬ В УГЛЕВОДОРОДАХ ВОЗДУХА И ВОДЯНОГО ПАРА

В нефтяных дистиллятах, товарных топливах и индивидуальных углеводородах растворяются газы и пары.

Практическое значение имеет растворимость в углеводородных смесях воздуха и основных его составляющих компонентов: азота, кислорода и водяных паров. Все процессы окисления углеводородов и неуглеводородных органических примесей зависят от весовой концентрации кислорода, растворенного в углеводородной среде. Азот как инертный газ ограничивает или предотвращает эти явления, крайне ухудшающие эксплуатационные качества топлив.

Кислород и влага вызывают коррозию металлов, применяемых для изготовления транспортных средств и тары для хранения топлив. В результате коррозии сильно изнашиваются механизмы и загрязняются топлива. В контакте с водой топлива могут также загрязняться быстро размножающимися микроорганизмами и продуктами их жизнедеятельности (см. гл. XII).

Источником воды в топливе являются водяные пары, содержащиеся в воздухе. Поскольку концентрация водяных паров в воздухе непостоянная, степень обводненности топлив изменяется.

В зависимости от температуры и относительной влажности окружающей атмосферы содержание растворимой (гигроскопичной) воды будет увеличиваться или уменьшаться. Избыток для данных условий воды будет испаряться в атмосферу, если температура окружающего воздуха выше температуры топлива, или конденсироваться и выводиться из топлива путем отстоя, если температура окружающего воздуха будет ниже температуры топлива (охлаждение). Конденсация в топливе избыточной воды начнется с появления мельчайших капель, укрупняющихся и образующих нижний подтопливный слой. Скорость отстоя зависит от вязкости, температуры системы, толщины слоя жидкости. Выделение и отстой избыточной влаги из топлива при резком понижении температуры может сопровождаться образованием кристаллов льда, остающихся, вследствие своей малой плотности, над топливом или в толще жидкости во взвешенном состоянии.

Воздух и составляющие его газы, в том числе водяной пар, проникают в жидкую фазу двумя путями: растворяясь в процессе диффузии, а также при перемешивании топлива. Растворимость газов и паров зависит от химической структуры растворителя, природы и парциального давления растворяющегося газа или пара, температуры окружающей среды и подчиняется закону Генри. По этому закону концентрация C растворенного в жидкости газа или пара пропорциональна его парциальному давлению P , а отношение этих величин соответствует постоянному для данных условий коэффициенту пропорциональности K [14]:

$$\frac{C}{P} = K$$

Растворимость нескольких газов в одном и том же растворителе будет пропорциональна парциальному давлению каждого из них в данных условиях. Для водяного пара было показано [15], что коэффициент пропорциональности K равен отношению максимально возможной концентрации воды $C_{\text{макс.}}$ в углеводороде при данной температуре к давлению насыщенных водяных паров $P_{\text{нас. в.}}$ в воздухе при той же температуре:

$$K = \frac{C_{\text{макс.}}}{P_{\text{нас. в.}}}$$

Концентрация растворенной воды в углеводородах пропорциональна относительной влажности воздуха [16].

Аэрация топлив происходит за счет механического вовлечения воздуха, а вместе с ним и водяного пара, в толщу жидкости при ее распыливании (перекачка, слив открытой струей, перемещение слоя жидкости при транспортировании и т. п.). При этом воздух и его составляющие проникают в толщу жидкости в виде пузырьков различных размеров. При спокойном состоянии топлива пузырьки газов будут, поднимаясь, выделяться из жидкости. При этом объем пузырьков уменьшится из-за частичного растворения газа в жидкости. Растворение в жидкости всплывающих газовых пузырьков представляет собою диффузионный процесс, заключающийся в образовании на граничной поверхности жидкость—газ насыщенного газом раствора и в уносе вещества от поверхности.

Скорость растворения пузырьков газа в жидкости и длина пути, пробегаемого пузырьками до их полного растворения при различных режимах всплывания, могут быть рассчитаны [17]. Скорость выделения газовых пузырьков зависит от вязкости жидкости и коэффициента диффузии газа или пара в углеводородной среде, а объем пузырька газа или пара — от насыщения газами жидкости при данной температуре и длительности их прохождения по высоте слоя жидкости.

При одинаковых температурах растворимость кислорода в углеводородной смеси значительно больше, чем азота. Так, в бензоле при 25 °С растворяется кислорода 0,22 м³/м³, а азота 0,12 м³/м³.

В топливе, насыщенном газом, другой газ уже не растворяется. При насыщении реактивного топлива азотом (0,006 вес. % при нормальных условиях) растворение в этом топливе кислорода исключалось [18].

Тот факт, что растворимость кислорода в углеводородных смесях больше, чем азота, весьма отрицательно сказывается при эксплуатации топлив. При обмене с воздухом топливо обогащается кислородом, в связи с чем концентрация его в жидкой фазе воз-

растает. С увеличением концентрации кислорода интенсивность окисления компонентов топлива усиливается.

При нормальных условиях в топливе растворимость кислорода на 60—70% выше, чем азота. Объемное соотношение азота и кислорода в растворенной газовой смеси равно 2,07:1, в то время как в воздухе оно составляет 3,76:1. Поэтому на высоте 8000 м при пониженном давлении выделяющийся из авиационного топлива воздух содержит 26—30% кислорода. При такой его концентрации теоретически возможно воспламенение паров топлива [19]. Следовательно, взрывоопасность авиационных топлив на высоте значительно возрастает.

Следует заметить, что деаэрация топлива, или скорость выделения пузырьков газа, в сильной степени зависит от чистоты жидкости. В присутствии следов загрязнений и примесей поверхностно-активных веществ (в том числе смол) скорость выделения пузырьков газов резко снижается. Это происходит из-за задержки движения жидкости на нижней (кормовой) части пузырька. При введении на 1 моль воды $3 \cdot 10^{-6}$ молей октилового спирта количество выделяющегося из воды воздуха значительно снижается. По-видимому, такая концентрация октилового спирта в воде соответствует пределу адсорбции этого вещества на нижней (кормовой) поверхности пузырька воздуха [20].

Растворимость кислорода и азота в топливе с повышением температуры увеличивается, однако это происходит не столь интенсивно, как для водяного пара.

При 18—20 °С углеводороды и их смеси растворяют кислород (в $\text{м}^3/\text{м}^3$) [21]:

| | |
|--|-------|
| Петролейный эфир ($t_{\text{кип.}} 65 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=0,668$) | 0,436 |
| Бензин ($t_{\text{кип.}} 65\text{—}100 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho=0,709$) | 0,312 |
| Керосин ($\rho=0,809$) | 0,170 |

В сравнимых условиях растворимость кислорода уменьшается с повышением температуры кипения топлив. Растворимость его возрастает с увеличением парциального давления кислорода в воздухе (табл. 75) [22].

Растворимость кислорода в углеводородах значительно выше, чем в воде. При парциальном давлении 160 мм рт. ст. в воде растворяется 6 $\text{см}^3/\text{л}$ кислорода, т. е. в пять раз меньше, чем в газойле и в 20 раз меньше, чем в пентане в аналогичных условиях. Эти данные также показывают, насколько сильно может изменяться концентрация кислорода в топливах. В авиационных бензинах содержание растворенного кислорода при 20 °С колеблется в пределах от 3,5 до 43,7 $\text{см}^3/\text{л}$ или от 7 до 87 $\text{мг}/\text{кг}$ [23].

В. Г. Березкин и В. Р. Алишоев определили на газохроматографе содержание растворенного кислорода в товарных дистиллятных топливах, имеющих различные пределы кипения. Точность определения $\pm 4\%$. Для равновесного состояния при температуре

20 °С и нормальном давлении, при котором концентрация кислорода в топливе не изменялась даже с продувкой воздуха, были

ТАБЛИЦА 75

Растворимость в нефтепродуктах кислорода при 25 °С в зависимости от парциального давления

| Парциальное давление кислорода, мм рт. ст. | Растворимость, см ³ /л | |
|--|-----------------------------------|----------------------|
| | в газойле (ρ=0,8762) | в пентане (ρ=0,6303) |
| 100 | 20,3 | 70,0 |
| 160 | 32,0 | 123,0 |
| 400 | 81,0 | 304,0 |
| 760 | 154,0 | 576,0 |

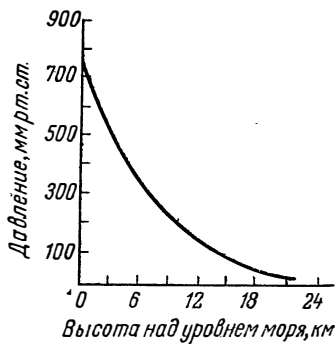


Рис. 57. Изменение давления в стандартной атмосфере в зависимости от высоты.

установлены следующие значения растворимости кислорода (в см³/100 мл топлива):

| | |
|-----------------------------|------|
| Автомобильные бензины | |
| A-76 | 5,45 |
| A-72 | 5,30 |
| A-66 | 5,50 |
| Реактивные топлива | |
| T-5 | 3,67 |
| T-1 | 4,62 |
| T-2 | 4,82 |
| ТС-1 | 4,95 |
| Дизельное топливо | 3,34 |
| То же, марки ДС | 3,30 |

С увеличением плотности, молекулярного веса составляющих топливо углеводородов и температуры выкипания в сопоставимых условиях растворимость кислорода падает. Максимальное количество кислорода в топливе обнаруживается после его фильтрации. При фильтрации многократно увеличивается поверхность жидкости, вступающей в контакт с воздухом. Происходит не только растворение газов, но и аэрирование топлива. При пересыщении топлив воздухом и его частичном выделении могут образовываться нестойкие пены. Из вязких продуктов, например керосинов, наиболее полно воздух может быть удален при помощи механического перемешивания в условиях, предотвращающих проникновение в жидкую фазу новых порций воздуха (при небольшом вакууме).

В патентной литературе приводятся методы выделения кислорода из топлива. Предлагается обрабатывать нефтепродукты твердыми щелочными и щелочно-земельными металлами, сульфитами аммония, натрия (твердыми солями, но не их растворами) в атмосфере инертного газа — азота [24].

Считают, что в углеводородных смесях (от бензина до смазочных масел) при нормальном давлении и температуре может раствориться воздух от 7 до 25% объема, занимаемого нефтепродуктом.

Ниже приведены значения растворимостей воздуха при 15,5 °С для керосинов различных сортов [25]:


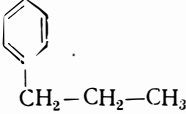

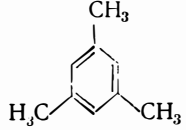
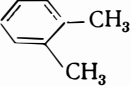
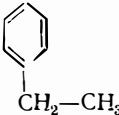
| Плотность керосинов ρ_{16}^{I} | Растворимость воздуха, % от объема топлива |
|--|--|
| 0,799 | 14,52 |
| 0,812 | 13,76 |
| 0,803 | 13,22 |
| 0,789 | 13,98 |
| 0,782 | 13,53 |
| 0,7665 | 15,28 |
| 0,8285 | 12,31 |
| 0,8070 | 13,91 |

Растворимость воздуха в керосинах мало зависит от их состава, содержания растворенной воды и свойств. Различие в растворимости воздуха (газов) связано с поверхностным натяжением топлив. Чем ниже поверхностное натяжение, тем выше растворимость.

Сильное внезапное выделение растворенного в топливе воздуха или других газов, часто обусловленное интенсивным перемешиванием топлив, вызывает их вспенивание. Вспенивание может происходить в баках самолета в связи с быстрым набором высоты (понижение давления окружающей атмосферы, см. рис. 57), а также в связи с интенсивным перемещением при этом топлива в баках.

При одинаковых температуре и давлении растворимость воды в углеводородах падает с увеличением их молекулярного веса и, следовательно, с повышением температуры кипения. С повышением температуры углеводородной смеси растворимость воды резко возрастает. Так, в керосине растворимость воды при 200 °С увеличивается в 13 раз, а в смазочном масле (молекулярный вес 434) в 6 раз по сравнению с растворимостью в этих же продуктах при 100 °С. Из углеводородов наиболее влагоемок бензол. С увеличением длины и числа боковых цепей в молекуле гомологи бензола становятся менее гигроскопичными и, наконец, по этому показателю приближаются к углеводородам иного строения. Так, по растворимости воды пропилбензол и мезитилен будут мало отличаться от гептана (табл. 76). При низких, в том числе отрицательных температурах (от -2 до 20 °С) растворимость воды в углеводородах невелика (0,001—0,005 вес. %). Скорость изменения содержания воды в топливе будет определяться скоростью диффузии паров воды из топлива в воздух и обратно, растворенных паров воды в толще углеводородной смеси, конвекционных токов в этой смеси, а также отношением поверхности со-

**Растворимость воды при 15 °С в углеводородах
различного химического строения**

| Соединение | Формула | Растворимость вес. % | Соединение | Формула | Растворимость вес. % |
|--------------------|---|-------------------------|------------------|---|-------------------------|
| Бензол |  | 0,051 | Пропилбензол . |  | 0,006 |
| Толуол |  | 0,034 | Мезитилен . . |  | 0,005 |
| o-Ксилол |  | 0,015 | Гептан | $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ | 0,005 |
| Этилбензол . . . |  | 0,014 | | | |

прикосновения топлива с воздухом к объему топлива, залитого в емкость [16].

Интересную закономерность можно заметить для углеводородов различных молекулярных весов и строения, если представить растворимость в них воды на логарифмической сетке (рис. 58) [26]. Различие в растворимости возрастает с понижением температуры системы из-за конденсации и вымерзания воды. При температуре ниже 15 °С прежде всего освобождаются от воды низкомолекулярные углеводороды, относящиеся к классу алканов. Алкены, алкадиены и моноциклические ароматические углеводороды в равных температурных условиях задерживают в 3—4 раза больше воды, чем низкомолекулярные алканы. С увеличением температуры и, следовательно, давления насыщенных паров углеводородов различия, связанные с их строением, исчезают; растворимость резко возрастает. При 230—250 °С для всех углеводородов, в том числе для их смесей, линия растворимости проходит через одну как бы фокусную точку. В этой точке растворимость воды достигает приблизительно 20 мол. %, в то время как при 15,6 °С для углеводородов различного химического строения она составляет 0,015—0,5 мол. %, т. е. в 1600—40 раз меньше. Логарифм

молярной растворимости воды в углеводородах соответствует прямой линии, являющейся функцией от температуры. На этом основании составлена номограмма, по которой достаточно точно можно определять изменение растворимости воды в углеводородах в интервале от 10 до 204 °С (рис. 59) [27].

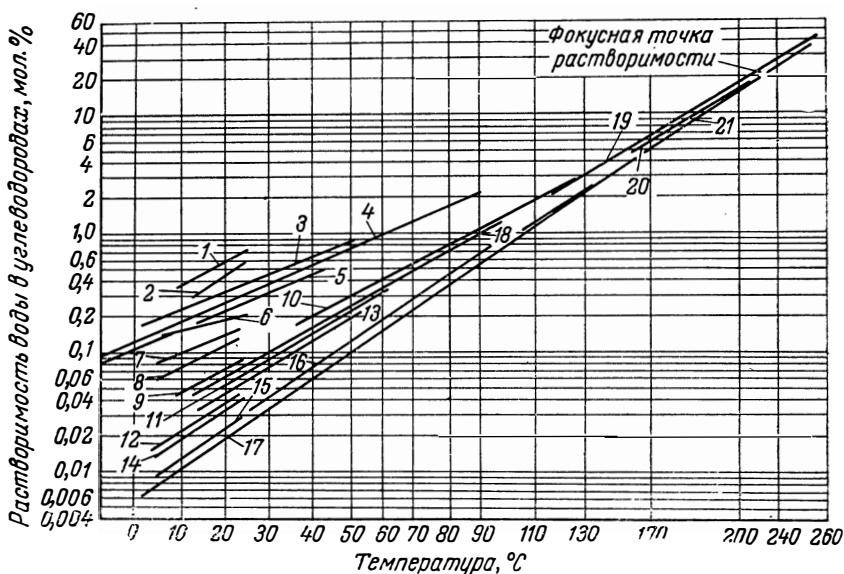


Рис. 58. Растворимость воды в углеводородах:

1 — гептен-1; 2 — гексадиен-1,5; 3 — стирол; 4 — бензол; 5 — ксилол; 6 — бутадиен-1,3; 7 — бутен-2; 8 — изобутилен; 9 — *n*-гептан; 10 — бутен-1; 11 — *n*-гексан; 12 — изопентан; 13 — циклогексан; 14 — *n*-пентан; 15 — изобутан; 16 — пропан; 17 — *n*-бутан; 18 — уайт-спирит; 19 — масло SAE-20; 20 — бензин ($\rho=0,763$); 21 — керосин ($\rho=0,816$).

Для определения влагосодержания в индивидуальных углеводородах или нефтепродуктах, указанных в номограмме, значение заданной температуры на левой шкале соединяют прямой с соответствующей точкой и продолжают прямую до пересечения с правой шкалой. В точке пересечения прямой с правой шкалой будет искомое значение. Например, для бензола при 80 °С растворимость воды составит 1,24 мол. %.

В табл. 77 приведены данные о растворимости воды при различных температурах в некоторых индивидуальных углеводородах [28].

Из этих данных видно, что не только температура, но и строение углеводородов оказывает значительное влияние на количество растворимой воды.

Колебания содержания воды, растворенной в нефтепродуктах, обусловленные изменениями температуры, вызывают особые за-

труднения при их хранении и эксплуатации. Растворимость воды изменяется со сменой времени суток (день—ночь), времени года (зима—лето), климатического пояса, степенью насыщения воздуха влагой (приморские районы, пустыни), а для авиационных топлив, кроме того, с высотой полета.

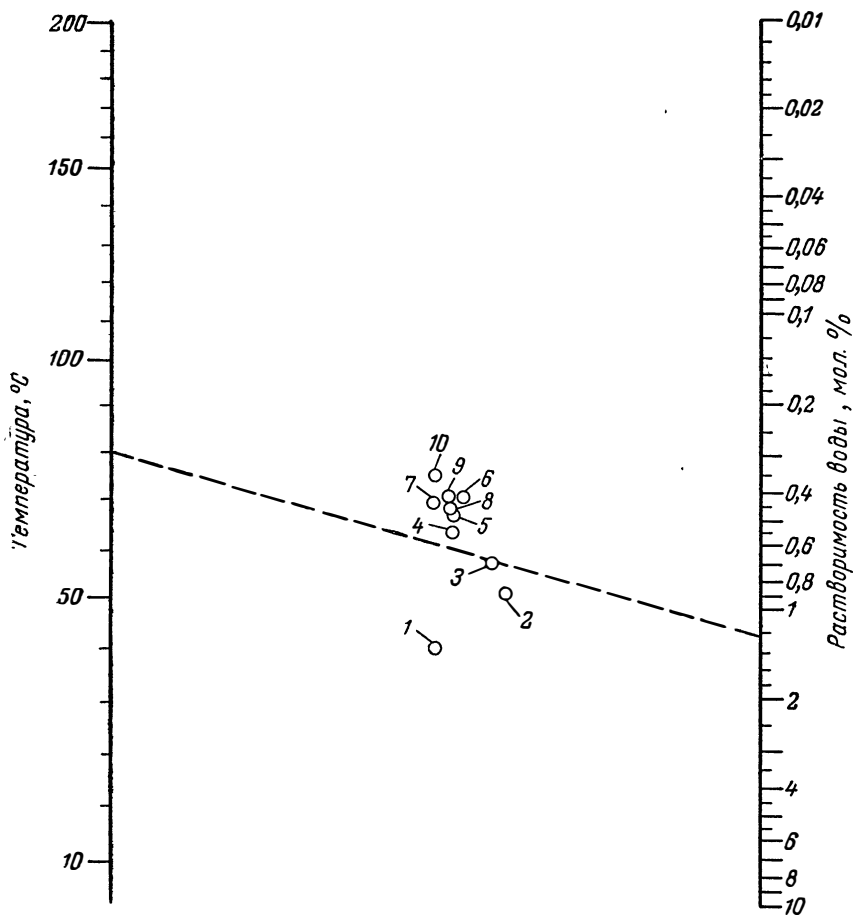


Рис. 59. Номограмма для определения растворимости воды в углеводородах: 1 — гексадиен-1,5; 2 — стирол; 3 — бензол; 4 — n-октан; 5 — n-гептан; 6 — n-гексан; 7 — циклогексан; 8 — масло (мол. вес 400); 9 — керосин (мол. вес 150); 10 — керосин (мол. вес 170).

С понижением температуры окружающей среды и охлаждением топлива избыток воды конденсируется и выделяется в виде эмульсионной фазы. Так, при охлаждении в баке поднимающегося самолета 9000 л авиационного топлива с 15 до 0 °С выделилось 0,4 л воды [19].

Растворимость воды в индивидуальных углеводородах

| Углеводороды | Растворимость (в вес %) при температуре, °С | | | | | |
|--|---|---------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Алканы | | | | | | |
| <i>n</i> -Октан (C ₈ H ₁₈) | — | 0,0051 | 0,0095 | 0,0168 | — | — |
| 2,4-Диэтилгексан (C ₈ H ₁₈) | — | 0,0053 | 0,0098 | 0,0180 | — | — |
| 2,2,4-Триэтилпентан (C ₈ H ₁₈) | 0,0031 | 0,0059 | 0,0115 | 0,0201 | 0,0332 | 0,0538 |
| 2-Метилгектан (C ₇ H ₁₆) | — | 0,0052 | 0,0090 | 0,0156 | — | — |
| 3-Метилгектан (C ₇ H ₁₆) | — | 0,0050 | 0,0087 | 0,0155 | — | — |
| 2,6-Диметилгептан (C ₇ H ₁₆) | — | 0,0053 | 0,0091 | 0,0160 | 0,0301 | 0,0465 |
| 2,7-Диметилгектан (C ₁₀ H ₂₂) | — | 0,0048 | 0,0087 | 0,0152 | — | — |
| <i>n</i> -Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄) | — | — | 0,0069 | 0,0123 | 0,0209 | 0,0332 |
| 7,8-Диметилтетрадекан (C ₁₆ H ₃₄) | — | — | 0,0077 | 0,0144 | 0,0129 | 0,0344 |
| Цикланы | | | | | | |
| Циклопентан (C ₅ H ₁₀) | 0,0046 | 0,0086 | 0,0142 | 0,0249 | 0,0398 | — |
| Метилциклопентан (C ₇ H ₁₂) | — | 0,0073 | 0,0131 | 0,0205 | — | — |
| Этилциклопентан (C ₇ H ₁₄) | — | 0,0071 | 0,0119 | 0,0186 | — | — |
| Изопропилциклопентан (C ₈ H ₁₆) | — | 0,0059 | 0,0102 | 0,0159 | — | — |
| <i>n</i> -Бутилциклопентан (C ₉ H ₁₈) | — | 0,0056 | 0,0095 | 0,0151 | — | — |
| <i>n</i> -Гексилциклопентан (C ₁₁ H ₂₂) | — | 0,0052 | 0,0084 | 0,0141 | — | — |
| 2-Циклопентилгектан (C ₁₁ H ₂₂) | — | 0,0048 | 0,0075 | 0,0122 | — | — |
| 1,4-Дициклопентилбутан (C ₁₄ H ₂₆) | — | 0,0088 | 0,0139 | 0,0241 | — | — |
| Циклогексан (C ₆ H ₁₂) | — | 0,0067 | 0,0122 | 0,0194 | 0,0217 | 0,0490 |
| Метилциклогексан (C ₇ H ₁₄) | — | 0,0061 | 0,0116 | 0,0179 | — | — |
| Декалин (C ₁₀ H ₁₈) | — | — | 0,0063 | 0,0105 | 0,0164 | — |
| Ароматические | | | | | | |
| Бензол (C ₆ H ₆) | — | 0,0446 | 0,0582 | 0,0749 | 0,0948 | 0,1177 |
| Толуол (C ₇ H ₈) | — | 0,0316 | 0,0460 | 0,0615 | 0,0750 | 0,0965 |
| <i>m</i> -Ксилол (C ₈ H ₁₀) | — | 0,0239 | 0,0402 | 0,0536 | — | — |
| Этилбензол (C ₈ H ₁₀) | — | 0,0275 | 0,0373 | 0,0502 | — | — |
| Изопропилбензол (C ₉ H ₁₂) | 0,0156 | 0,0219 | 0,0303 | 0,0407 | 0,0550 | 0,0710 |
| 1,3,5-Триэтилбензол (C ₉ H ₁₂) | — | — | 0,0291 | 0,0393 | 0,0519 | — |
| <i>n</i> -Бутилбензол (C ₁₀ H ₁₄) | — | 0,0274 | 0,0331 | 0,0443 | — | — |
| <i>втор</i> -Бутилбензол (C ₁₀ H ₁₄) | — | 0,0226 | 0,0317 | 0,0426 | — | — |
| <i>трет</i> -Бутилбензол (C ₁₀ H ₁₄) | — | 0,0205 | 0,0292 | 0,0389 | — | — |
| 1-Метил-4-изопропилбензол (C ₁₀ H ₁₄) | — | 0,0223 | 0,0305 | 0,0415 | — | — |
| Диэтилбензол (C ₁₀ H ₁₄) | 0,0159 | 0,0226 | 0,0319 | 0,0431 | 0,0574 | 0,0756 |
| 1,3,5-Триметил-2-этилбензол (C ₁₁ H ₁₄) | — | — | 0,0259 | 0,0350 | 0,0461 | — |
| 1,3,5-Триметил-2-пропилбензол (C ₁₂ H ₁₈) | — | — | 0,0255 | 0,0343 | 0,0455 | — |
| 1,3,5-Триэтил-2-аллилбензол (C ₁₂ H ₁₆) | — | — | 0,0246 | 0,0331 | 0,0438 | — |
| 2-Фенил-2,4,6-триэтилгептан (C ₁₁ H ₂₀) | — | 0,0096 | 0,0154 | 0,0252 | — | — |
| 1-Метил-2-фенилциклопентан (C ₁₂ H ₁₆) | — | 1,01050 | 0,0173 | 0,0289 | — | — |
| 1-Этил-2-фенилциклопентан (C ₁₁ H ₁₆) | — | 0,0103 | 0,0168 | 0,0273 | — | — |
| α -Метилнафталин (C ₁₁ H ₁₀) | 0,0202 | 0,0282 | 0,0377 | 0,0485 | 0,0619 | 0,0760 |

| Углеводороды | Растворимость (в вес. %) при температуре, °С | | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Ненасыщенные | | | | | | |
| Гексан-1 (C ₆ H ₁₂) | — | — | — | 0,0477 | — | — |
| 2,3-Диметилбутен-1 (C ₆ H ₁₂) | — | — | — | 0,0459 | — | — |
| Гептен-1 (C ₇ H ₁₄) | — | 0,0186 | 0,0249 | 0,0375 | — | — |
| Циклогексен (C ₆ H ₁₀) | — | 0,0252 | 0,0317 | 0,0424 | 0,0562 | — |
| 1-Фенил-2-метилциклопентен-1 (C ₁₂ H ₁₈) | — | — | — | 0,0285 | — | — |
| 1-Фенил-5-метилциклопентен-1 (C ₁₂ H ₁₈) | — | — | — | 0,0306 | — | — |
| Пропилиденциклопентан (C ₈ H ₁₄) | — | — | — | 0,0383 | — | — |
| Циклопентан (C ₅ H ₈) | — | — | — | 0,0630 | 0,0773 | 0,0993 |
| Бицикло-2,2,1-гептадиен-2,5 (C ₇ H ₈) | — | — | 0,0295 | 0,0383 | — | 0,0675 |

Скорость насыщения водой предварительно осушенного топлива до равновесного состояния с влажностью окружающего воздуха велика. Так, при 17 °С и 100%-ной влажности воздуха топливо Т-1 насыщалось влагой до содержания 0,005 вес. % в течение 1,5 ч; до 0,0055 % в течение 4 ч; при 0 °С максимум достигался через 2 ч [29]. Из данных, приведенных ниже, видно, насколько значительно влияние температуры на содержание в топливе растворенной воды [22]:

| Температура °С | Растворимость воды л/м ³ | Температура °С | Растворимость воды л/м ³ |
|-------------------|---|-------------------|---|
| 4,4 | 0,043 | 26,7 | 0,071 |
| 10 | 0,050 | 32,2 | 0,079 |
| 15,6 | 0,057 | 37,8 | 0,086 |
| 21,1 | 0,064 | 43,3 | 0,095 |

Система топливо — вода — кислород — азот находится в непрерывно изменяющемся динамическом равновесии, не подчиняющемся регулированию до тех пор, пока топливо не будет изолировано от окружающего воздуха. Между тем в условиях производства, транспортирования и применения огромных количеств нефтяных топлив их полная изоляция от окружающей среды едва ли осуществима.

Литература

1. Адам Н. К., Физика и химия поверхностей, Гостоптехиздат, 1947.
2. Дубовкин Н. Ф., Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, Госэнергоиздат, 1962.
3. Беньковский В. П., Богословская Т. М., Кийко Л. Д., Наурузов М. Х., Нефтехимия, 3, № 2, 173 (1963).
4. Вырубов Д. Н., Дизелестроение, № 8 (1935).
5. Кусаков М. М., Методы определения физических констант моторных топлив, ГОНТИ, 1934.
6. Морозов Г. А., Применение топлив и масел в дизелях, Изд. «Недра», 1964.

7. Варгафтик Н. Б., Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Гос. изд. ФМ. лит., 1963.
8. Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1955.
9. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А. и др., Термодинамические свойства газов, Машгиз, 1953.
10. Рид Р., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Гостоптехиздат, 1964.
11. Ирисов А. С., Панютин П. С., Таблицы физико-химических констант моторных топлив, ГОНТИ, 1934.
12. Василевская Ю. Д., в сб. «Теплофизические свойства некоторых авиационных топлив в жидком и газообразном состоянии», под ред. Н. Б. Варгафтика, вып. 132, Оборонгиз, 1961.
13. Van Geet A. L., Adamson A. W., Ind. Eng. Chem., 57, № 7, 62 (1965).
14. Тейлор Х. С., Физическая химия, т. 1, ОНТИхимтеорет, 1935, стр. 350.
15. Липштейн Р. А., Штерн Е. Н., Химия и технология топлива, № 11, 46 (1956).
16. Энглин Б. А., Применение моторных топлив при низких температурах, Гостоптехиздат, 1961.
17. Равдель А. А., ЖПХ, 26, № 7, 752 (1953).
18. Dukek W. G., Air World, 17, № 5, 119 (1965).
19. J. Soc. Licensed Aircraft Eng., 6, № 4, 3 (1957).
20. Городецкая А., ЖФХ, 23, № 1, 71 (1949).
21. Справочник по растворимости, т. 1, кн. 1, Изд. АН СССР.
22. Corrosion, 13, № 7, 23 (1957).
23. Helász I., Schneider W., Brennst. Chem., 41, № 8, 225 (1960).
24. Пат. США 2938863, 31/V 1960 г.; С. А., 55, № 21, ч. 2, 21571 (1961).
25. Derry L., Evans E., Faulkner B., Jelfs F., J. Inst. Petrol., 38, № 343, 475 (1952).
26. Hoot W. F., Petrol. Ref., 36, № 6, 198 (1957).
27. Davis D. S., Chem. Proc. Eng., 33, № 8, 341 (1957).
28. Энглин Б. А., Платэ А. Ф., Туголуков В. М., Прянишникова М. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 42 (1965).
29. Рыбаков П. А., Лысенко Т. Д., Химия и технология топлива, № 7, 57 (1956).

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТОПЛИВАХ

Издавна замечено, что нефти, их дистилляты, смесь углеводородов определенного строения, некоторые сероорганические соединения, присутствующие в топливах в качестве примесей, в известных условиях разрушаются микроорганизмами. Характер разрушения различен. Культура *penicillium* может развиваться на парафине, имеющем температуру плавления 45—56 °С, и перерабатывать его на 80% в конечные продукты окисления (двуокись углерода и воду) [1]. Бактерии семейств *fluoresceus linguifacicus*, *pyocyaneus*, *stutzeri* и др. усваивают как парафин, так и керосин. Бактерии, найденные в бакинском районе, могут питаться твердым, мягким парафином, а также белым вазелином в присутствии водного раствора минеральных солей, в том числе нитратов или аммонийных солей, при свободном доступе кислорода воздуха. Реакция раствора должна быть нейтральной. Другие типы бактерий в подобных условиях окисляют ароматические углеводороды. Например, бензол, толуол, ксилол окисляются бактериями семейства *benzoli*, нафталин — бактериями семейств *naphthalinicus liguifaciens*, *naphthalinicus* и *naphthalinicus nonliguifaciens*, а фенантрен — *phenanthrenicus*.

Некоторые исследователи объясняли образование нефти активностью аэробных, а также анаэробных микроорганизмов [2].

Ранее биологическими процессами, происходящими в нефтепродуктах, интересовались лишь в связи с ухудшением качества этих продуктов и отрицательным воздействием на металлы складской и заводской аппаратуры. В последнее время разработаны селективные биологические процессы, в результате которых из углеводородов могут быть получены новые, весьма ценные продукты. Известно более 100 аэробных и анаэробных культур микроорганизмов, жизнедеятельность которых успешно протекает в сточных водах нефтеперерабатывающих заводов, в земле, залитой нефтью, в водах, контактирующих с нефтепродуктами, даже под слоем битума.

Бактерии семейства *mycobact. ranae* и *nocardia coeliaca* хорошо развиваются в водно-битумной эмульсии. Через четыре месяца

развития обеих культур при 30 °С вязкость битумов значительно повышалась; при этом они тускнели, становились шероховатыми, сухими, хрупкими и пузырчатыми. В первую очередь бактерии использовали смолистые компоненты битумов [2а].

Под влиянием биологических загрязнений происходит коррозия, выражающаяся в образовании отдельных питтингов и отслоений от стенок авиационных топливных баков сплава алюминия или чистого алюминия, из которых их изготавливают.

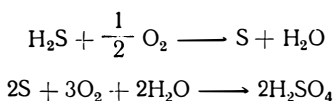
Удалить такие продукты коррозии водой не удавалось. Бутадиено-акрилонитрильное покрытие не предотвращало коррозию металла и не выдерживало действия бактерий. Лучшим оказалось полиуретановое покрытие. Биологические отложения из топливного бака хорошо удалялись промывкой 2 %-ным водным раствором двуххромовокислого калия ($K_2Cr_2O_7$), который играл также роль бактерицида [3].

На границе водного и углеводородного топливного слоя в емкостях длительного хранения сосредотачиваются загрязнения, осадки, гелеобразные отложения и эмульсии. Здесь обнаруживается наибольшее скопление микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, образующихся в связи с усвоением этими микроорганизмами некоторых компонентов, составляющих топлива. Именно в этом слое протекает наиболее активная деятельность различных бактерий, спор, водорослей, грибов. По мере удаления от границы раздела вода—топливо скопления микроорганизмов встречаются реже. За 14 месяцев хранения 4000 м³ дизельного топлива в нижнем водном слое обнаружено 62 млн. колоний бактерий в 1 мл, на границе водного и топливного слоя—196 млн. колоний; в топливе, непосредственно над водой—530 тыс. колоний [4].

Наиболее активно развивается жизнедеятельность микроорганизмов в воде, контактирующей со средними нефтяными дистиллятами: керосином и реактивными и дизельными топливами. Такие дистилляты насыщаются большим количеством воды, чем, например, бензиновые фракции. Больше содержание в них смолистых поверхностно-активных веществ приводит к образованию длительно сохраняющейся водной эмульсии. Этому же способствует сравнительно большая их вязкость. Склонность таких топлив к загрязнению, в частности микроорганизмами, свидетельствует о необходимости строгого контроля топлив и ограничения содержания в них воды и загрязняющей твердой фазы (продуктов коррозии, пыли, уплотненных смол, микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности). Считают, что в авиационных топливах, используемых на товарно-пассажирских авиалиниях, гигроскопичной воды должно быть менее 0,003 вес. %, а загрязнений не более 0,7 г/т [5—7].

Сернистые соединения топлив в результате жизнедеятельности аэробных бактерий *thiobacteriales* (серных) окисляются до серной кислоты.

Например, сероводород окисляется по схеме:



Некоторые бактерии могут производить значительные количества серной кислоты.

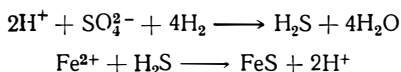
В водах угольных шахт обнаружены бактерии *thiobac. thiooxidans* и *thiobac. ferrooxidans*, которые увеличивали коррозионную агрессивность этих вод по отношению к черным металлам. Оказалось, что в присутствии этих микроорганизмов интенсивность окисления серы пирита, сопутствующего углю, до серной кислоты в 11—13 раз больше, чем в стерильных условиях [8]. Установлено, что пиритная сера окисляется в основном биогенным путем. Роль химического фактора незначительна. Это подтверждалось эффективностью применения антисептиков.

Другая разновидность бактерий — сульфатвосстанавливающих (*desulfovibrio desulfuricans*) образует сероводород, диссоциирующий в воде с образованием слабой кислоты. Сульфатвосстанавливающие бактерии могут существовать и в аэробной среде, но размножаются и функционируют только в отсутствие свободного кислорода.

Бактериальные ферменты (гидрогеназы), способствующие гидрированию, катализируют реакции восстановления сульфатов молекулярным водородом.

Ферменты, способствующие дегидрированию (дегидрогеназы), являются как бы катализатором при реакции восстановления сульфатов водородом, выделившимся из углеводов при их дегидрировании. Многие виды сульфатвосстанавливающих бактерий могут одновременно использовать оба вида ферментов [9, 10].

В результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий процессы разрушения сульфатов и взаимодействия образовавшегося сероводорода с железом аппаратуры протекают по схемам:



Железо реагирует с сероводородом, образуя ионы водорода и нерастворимого сернистого железа. При наличии воды и двуокиси углерода образуется также гидроокись железа и углекислое железо. Сульфатвосстанавливающие бактерии *desulfovibrio* восстанавливают до сероводорода не только неорганические сульфаты. Имеется их разновидность — *clostridia*; эти бактерии перерабатывают в сероводород органические серосодержащие соединения [10]. Оптимальные условия для деятельности бактерий: температура 25—60 °С, среда нейтральная или слабощелочная, наличие растворенных в воде органических веществ, неорганиче-

ских и органических сульфатов. Деятельность бактерий стимулируется солями металлов Mg, Al, Fe, ржавчиной и др. [11].

Для предупреждения микробиологической коррозии металла емкостей сульфатовосстанавливающими бактериями, что особенно важно в странах с тропическим климатом (высокие температура и влажность), рекомендуется применять антисептики. Одним из лучших антисептиков оказался метилвиолет, который вводят в подтопливный слой воды в концентрации 10 мг/л [12].

Бактерии разрушают преимущественно на маленьких отдельных участках углеводороды, асфальт, ткани и различные материалы, используемые в качестве изоляционного покрытия для металлов.

Смесь углеводородов, воды, микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности, имеющая гелеобразный характер и напоминающая рыхлый шлам, при фильтрации топлив загрязняет фильтрующие элементы. При исследовании фильтруемости дизельного топлива микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности обнаруживались на 81% использованных фильтрующих элементах [14].

Анализ дизельного топлива, применяемого в газотурбинных двигателях ньюйоркской железной дороги, которое поступает к распылителю-форсунке, показал, что в 1 мл топлива содержится до 9500 колоний бактерий [4].

Считают, что бактерии могут способствовать усиленному образованию перекисей и, соответственно, смол, являющихся одним из конечных продуктов жидкофазного окисления углеводородов, а также разложению тетраэтилсвинца в авиационных и автомобильных бензинах [15]. Позднее было замечено, что аэробные микроорганизмы способствуют накоплению смол и в среднедистиллятных нефтяных фракциях, не вызывая при этом существенного изменения углеводородного состава в целом [16].

Многие ингибиторы окисления (фенолы, аминокфенолы и др.) обладают бактерицидными свойствами. Эффективными бактерицидами являются производные бора, например продукты конденсации боратов щелочных металлов и гликоля (Na-диэтиленгликольборат). Получают их нагревом при 75—110 °С (до прекращения выделения воды) смеси, состоящей из одного моля буры и 9 молей этиленгликоля. Таким бактерицидом предлагается покрывать днище резервуаров перед их заливом нефтепродуктами [17].

Для керосинов также в качестве бактерицидов рекомендуются борные эфиры в концентрации 0,0004 вес. % в пересчете на бор [18] и гликольбораты в концентрации 0,0005% в пересчете на бор [19]. Для этой же цели предлагаются триарилбораты [20].

Для предупреждения размножения микроорганизмов в водный слой под топливом рекомендуется вводить комбинированный бактерицид, состоящий из соединений следующих типов: 1) нитропропандиол-(2-нитро-2-гидрокси-метил-1,3-пропандиол) в количестве 0,0001—0,005% от массы топлива; 2) N-трихлорметилтиотетрагид-

рофтальмид или N-трихлорметилтио-N-бутилбензосульфонамид в количестве, в 5—100 раз большем количества первого компонента [21].

Борорганические бактерициды были проверены в дизельных топливах при эксплуатации двигателей. В их присутствии существенно снижалась интенсивность загрязнения топливных фильтров, распылителей форсунок, повышалась продолжительность работы тепловозных дизелей. Износ колец был на 33—50% меньше, чем при работе на топливе без бактерицида. После введения 0,1 вес. % присадки количество бактерий в водном слое снижалось с 62 до 4 млн. колоний в 1 мл, а в топливе — с 530 тыс. до 400 колоний; 0,2% присадки полностью стерилизовало топливо. Исчезла бактериальная слизь в воде и на твердых загрязнениях. В присутствии присадки остальные эксплуатационные свойства топлива не ухудшались [4].

После 10—14-летнего наблюдения за реактивными топливами в условиях хранения было установлено, что развития микроорганизмов и, следовательно, появления коррозии металла емкостей можно избежать футеровкой внутренних стенок емкостей пленкой из фурановой смолы, устойчивой к действию кислот, щелочей, спиртов, газов, растворителей и др. и обладающей бактерицидными свойствами [22].

Предотвращение развития микроорганизмов в реактивных топливах, особенно в условиях жаркого и влажного климатического пояса, будет способствовать получению топлива значительно большей чистоты. Опыты показали, что с микроорганизмами удастся успешно бороться при помощи ионизирующего излучения или ультратонкой фильтрации топлива. Доза ионизирующего излучения, приводящая к разрушению микроорганизмов в топливе, оценивается приблизительно в 10^5 рад. Источником ионизирующей радиации могут быть электронный ускоритель, γ -лучи, ядерный реактор.

Микроорганизмы удаляются из топлива при ультрафильтрации его через мембранные фильтры с порами размером 0,35—0,45 мк, изготовленные на основе эфиров целлюлозы.

Развитие в топливах микроорганизмов можно эффективно предотвратить, выполняя комплекс правил по сохранению топлив в чистоте. В этих правилах предусмотрено своевременное отделение конденсационной воды, загрязнений путем отстаивания и фильтрации, ограничение доступа к топливу кислорода воздуха, поддержание устойчивой положительной температуры топлива, при которой исключается накопление эмульсионной влаги, и др.

Исследуется возможность использования культур микроорганизмов, жизнедеятельность которых могла бы оказаться полезной. В этой области достигнуты определенные успехи.

Микроорганизмы могут способствовать интенсификации вторичной добычи нефти путем вытеснения ее водой; если вытеснение остаточной нефти затрудняется ее высокой вязкостью, использо-

мая вода заражается анаэробными микроорганизмами (*clostridium* или *desulfovibrio*). Их развитие стимулируется активаторами типа аминокислот, например *l*-аланина, *l*-аргинина, *l*-фенилаланина. Быстроразмножающиеся микроорганизмы выделяют энзимы, расщепляющие высокомолекулярные соединения нефти, и она становится более подвижной, что облегчает ее извлечение. При этом выделяются кислоты и газы, в частности двуокись углерода [23].

Значительное внимание уделяется бактериальному обессериванию нефти или ее фракций. Аэробные бактерии *thiobacillus thioeparus*, *thiophyso volutans* и *thiobacillus thiooxydans* в присутствии кислорода перерабатывают органические сернистые соединения в неорганические (сульфаты). На этом основании предложено углеводороды с большим содержанием серы обрабатывать водой, содержащей такие культуры. Обработка происходит в присутствии серосодержащего поверхностно-активного вещества, осаждающегося в процессе действия бактерий. Водную среду с неорганическими сернистыми соединениями — сульфатами — обрабатывают смесью электролитов, дающих с сульфатами осаждающиеся соли, например CaO , BaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Водную культуру бактерий возвращают в цикл [24, 25].

Дальнейшая попытка осуществить очистку нефтяных дистиллятов от сернистых, азотистых и кислородных соединений, используя жизнедеятельность специальных культур бактерий, привела к известным успехам. Для этой цели нефтяные фракции, выкипающие в пределах 40—400 °С, контактируют в инкубационных условиях с морской водой, инокулированной подобранными культурами бактерий типа *bacillus achromobacter*, *pseudomonas* или (*thiobacteria*), которые усваивают сернистые, азотистые и кислородные органические соединения.

Культуры бактерий размножаются в морской воде, к которой в качестве питательной среды добавляют азотнокислый, сернокислый аммоний и другие минеральные соли, а затем вводят керосин, содержащий примесь сернистых, азотистых и кислородных соединений. Инкубационный период длится 24—30 суток при температуре 30 °С и перемешивании углеводородов и воды воздухом. Обработанное таким образом топливо отделяют, сушат и фильтруют. В результате такой обработки содержание смол в топливе снижалось с 4,4 до 1,6 мг/100 мл, азота с 0,02 до 0,002 %, серы с 0,25 до 0,01 % и т. д. [26].

Имеется сообщение о возможности микробиологической депарафинизации нефтяных фракций в окислительной среде при одновременном получении из парафинов нормального строения протеинов (близких по составу к животным белкам) с высоким содержанием витаминов группы В, пригодных для использования в качестве нового важного источника белкового питания [27—30]. К числу таких микроорганизмов относятся *pseudomonas* и некоторые типы *levures* (грибков), жизнедеятельность которых про-

текает в нефтяных фракциях. Они относятся к аэробным микроорганизмам, усваивающим главным образом алканы нормального строения. На основе этого процесса осуществлен биосинтез белковых веществ. Такие микроорганизмы развиваются почкованием и спорообразованием; развитие стимулируется определенными условиями и режимом, в том числе температурой, отсутствием загрязнений и предотвращением проникновения в углеводородную среду веществ, являющихся ядами по отношению к микроорганизмам.

Биосинтез протекает в водно-углеводородной среде. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности выделяют из водного слоя центрифугированием. На центрифуге их отмывают от солей (которые вводят в воду в качестве питательной среды) и загрязнений и сушат при температуре ниже 100 °С в течение ограниченного времени. Конечный продукт ферментации представляет собой муку бежевого цвета, являющуюся белково-витаминным концентратом. Он содержит около 60% белков с 9,5% азота, липиды, сахара, минеральные остатки и следы углеводов.

Полностью усваиваются микроорганизмами нормальные алканы, включая углеводороды с 25 углеродными атомами в молекуле. При этом углеводороды иного строения не мешают. Таким образом, в процессе ферментации осуществляется также депарафинизация, а следовательно, улучшаются низкотемпературные свойства керосино-газойлевых фракций, если они являются исходным сырьем.

Биосинтез белков и витаминов может быть организован в виде непрерывного процесса. В качестве питательной среды для микроорганизмов в водную часть вводят соли, содержащие Na, P, K, Mg, S и другие элементы, а также кислород воздуха. Кроме того, для развития микроорганизмов в водную среду добавляют некоторые соединения, содержащие Fe, Zn, Cu, Mn. Температура процесса 25—40 °С; поскольку процесс экзотермичен, иногда требуется охлаждение. Содержание микроорганизмов в среде достигает 10—25 г/л, а в слое эмульсии, прилегающем к углеводородной фазе, — до 10—20%. Углеводороды в среду синтеза вносят в ограниченном количестве, поскольку чрезмерно большой их слой может препятствовать протеканию процесса.

В реакционную среду подают небольшое количество кислорода. В водную фазу он проникает за счет диффузии. При надлежащем режиме выход сухого вещества культур соответствует 100%-ной усваиваемости микроорганизмами нормальных алканов. На нефтеперерабатывающем заводе во Франции имеется опытная установка, на которой таким образом перерабатывают дистилляты, выкипающие в пределах 180—400 °С и содержащие 3,2—14% нормальных алканов. После бактериальной депарафинизации их остается 0,15—3,4%, благодаря чему температура застывания нефтяной фракции снижается на 24—40 °С. Выход сухой массы — микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности — составляет 8—28% от нефтяной фракции.

Особенность процесса — синтез протеинов, богатых аминокислотами. Такие протеины обычно обнаруживаются в животной пище; протеины растительного характера бедны аминокислотами.

Ниже приводится общий состав сухой массы (в вес. %), получаемой в результате биосинтеза и состоящей в основном из протеинов и водорастворимых витаминов ВР:

| | |
|----------------------------|-------|
| Вода | 7,03 |
| Общий азот | 6,92 |
| Протеины | 43,60 |
| Липиды | 18,50 |
| Глюциды (амидон) | 21,90 |
| Зола | 4,43 |
| Кальций | 0,211 |
| Фосфор | 1,250 |
| Натрий | 0,500 |

В табл. 78 приводятся сравнительные данные о составе белков растительного, животного и нефтяного происхождения.

ТАБЛИЦА 78

Состав белков различного происхождения

| Аминокислоты | Содержание аминокислот, вес % | | |
|-----------------------|-------------------------------|--------|---------------------------------|
| | в рисе | в мясе | в концентрате из нефтепродуктов |
| Лейцин | 4,8 | 8,0 | 8,0 |
| Изолейцин | 4,2 | 6,0 | 5,2 |
| Валин | 4,2 | 5,5 | 5,5 |
| Треонин | 2,8 | 5,0 | 5,4 |
| Метионин | 4,2 | 3,2 | 1,7 |
| Цистин | — | 1,2 | 0,8 |
| Лизин | 4,2 | 10,0 | 7,4 |
| Аргинин | — | 7,7 | 4,7 |
| Гистидин | — | 3,3 | 2,0 |
| Фенилаланин | 2,8 | 5,0 | 5,0 |
| Триптофан | 1,4 | 1,4 | 1,2 |

Как видно из приведенных данных, в белках нефтяного происхождения лизина больше, чем в белках растительного происхождения, а содержание цистина и метионина невелико. По-видимому, добавление 10—20% белков нефтяного происхождения к растительным позволит повысить питательную ценность последних. В пшенице, например, не хватает таких аминокислот, как лизин, а в животных протеинах не хватает цистина и метионина. Взаимодополняющая смесь белков различного происхождения, по мнению авторов, позволит получить полноценное питание для животных с составом, характерным для животной и растительной пищи.

Биосинтезом из нормальных алканов получают протеины, в составе которых обнаруживается высокое содержание, витаминов группы В: тиамин В, рибофлавин В₂, пиридоксин В₆, В₁₂, никотиновая кислота РР. Подсчитано, что при биологической переработке нормальных алканов, содержащихся в 700 млн. т нефти, можно получить 3 млн. т протеинов, нужда в которых ощущается особенно сильно. При этом качество нефтепродуктов улучшается.

Представляет интерес микробиологическая конверсия углеводородов при помощи плесневого грибка *gibberella fujikuroi* в присутствии воды и воздуха в продукты окисления: маслорастворимые спирты, альдегиды, кетоны, кислоты; водорастворимые гиббереллиновая кислота и гиббереллин, являющиеся стимуляторами роста растений.

Такие грибки развиваются на лигроино-керосиновых и других топливных нефтяных фракциях [31]

В будущем, по-видимому, лигроино-керосино-соляровые фракции нефтей станут сырьем для биологического синтеза, проводимого с целью получения ценных продуктов, в том числе продуктов питания.

Литература

1. Эллис К., Химия углеводородов нефти и их производных, т. 2, ОНТИ, 1938, стр. 1078.
2. Порфирьев В. Б., Проблема нефтеобразования в свете современных данных, Гостехиздат, 1941.
- 2а. Трахлер R. W., Proteau P. R., Трахлер R. N., Appl. Microbiol., 13, № 6, 838 (1965).
3. Ward C. B., Mater. Protect., 2, № 6, 10 (1963).
4. SAE Journ., 71, № 4, 47 (1963).
5. Stormont D. H., Oil a. Gas J., 59, № 27, 32 (1961).
6. Chem. Engng., 70, № 12, 104 (1963).
7. Trautenberg G. A., Oil a. Gas J., 63, № 1, 85 (1965).
8. Смирнов В. В., Микробиология, 32, № 4, 695 (1963).
9. Senez J. C., Bull. Soc. Chim. Biol., 37, 1135 (1955).
10. Baumgartner A. W., Oil a. Gas J., 61, № 6, 128 (1963).
11. Tripathi Brajendra, Nath. J. Sci. Indust. Res., 23, № 9, 379 (1963).
12. Wachs A. M., Bentur S., Kott J., Babitz M., Stern A. B., Ind. Eng. Chem. Proc., Design Development (Israel), 3, 65 (1964).
13. Oppenheimer C., World Oil, 147, № 7, 144 (1958).
14. Oil a. Gas J., 61, № 20, 86 (1963).
15. Allen F. G., J. Inst. Petrol., 31, № 253, 9 (1945).
16. Appert J., Lois M., Rev. Inst. Franc. Petrole, 10, № 5, 345 (1955).
17. Пат. США 3035887, 22/V 1962 г.; С. А., 57, № 11, 14060 (1962).
18. Пат. ФРГ 1157035, 7/XI 1961 г.; С., 135, № 29, 295, 2861 (1964).
19. Пат. ФРГ 1157033, 24/X 1960 г.; С., 135, № 40, 278, 2762 (1964).
20. Пат. ФРГ 1157034, 7/XI 1963 г.; С., 135, № 40, 278, 2763 (1964).
21. Пат. США 3044864, 17/VII 1962 г.; С. А., № 9, 8838 (1963).
22. McGregor J. M., Mater. Protect., 2, № 6, 24 (1963).
23. Пат. США 3032472, 1/V 1962 г.; С. А., 57, № 11, 14060 (1962).
24. Пат. США 2975103, 14/III 1961 г.; С., 134, № 44, ч. 2, 19877 (1963).
25. Мурзаев П. М., Микробиология, 33, № 6, 1082 (1964).

26. Пат. США 3069325, 18/XII 1962 г.; РЖХим, 1964, реф. 18П129П.
27. Медем В. М., Барменков Я. П., Назаров И. И. и др., Химия и технология топлив и масел, № 4, 31 (1965).
28. Шампанья А., Верне Ш., Лэн Б., Филоза Ж., Нефтехимия, 3, № 5, 799 (1963).
29. Molinski S., Chemik (Gliwice), 17, 121 (1964).
30. Verriet Ch., Ind. Chim. belge, 30, № 3, 213 (1965).
31. Пат. США 3084106, 2/IV 1963 г.; РЖХим, 3П149П (1965).

СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ И ТОПЛИВ

Под стабильностью следует понимать способность компонентов, составляющих топлива, сохранять свое химическое строение в условиях эксплуатации при изменении температуры и давления, под влиянием металлов, с которыми топлива вступают в контакт, и кислорода воздуха, с которым топливо соприкасается в период хранения и подготовки к сжиганию. Огромное влияние на стабильность топлив оказывает продолжительность действия на них перечисленных факторов.

Появляющиеся в результате распада органических соединений топлив новые соединения, часто обладающие большей реакционной способностью, чем исходное вещество, принимают участие в реакциях, выходящих из-под контроля в условиях применения топлив.

Стабильность химических соединений может изменяться под влиянием повышения температуры в инертной среде (азота, аргона, гелия и др.) и в окислительной среде (кислорода, воздуха, перекиси водорода, окислов азота, фтора и др.). В инертной среде происходит распад вещества и возможно взаимодействие продуктов деструкции (радикалов). В окислительной же среде процесс распада осложняется реакциями окисления, развивающимися по радикально-цепному механизму разветвленного или вырожденного характера. При эксплуатации топлив приходится иметь дело главным образом с превращениями в окислительной среде. Топливо на всем пути своего прохождения находится в контакте с кислородом окружающего воздуха.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Основные свойства топлив в условиях эксплуатации определяются реакционной способностью входящих в его состав соединений. От реакционной способности компонентов зависят: стабильность топлива, поведение его при длительном хранении, в подготовительный период перед сжиганием в двигателе и, наконец, огневые качества в камере сгорания.

Реакционная способность органических соединений определяется прежде всего прочностью химических связей или, иными словами, количеством энергии, затрачиваемой на разрыв этих связей. Мерой прочности химической связи и, следовательно, стабильности химического соединения является энергия связи.

Различными методами подсчитаны и экспериментально подтверждены значения энергий химических связей лишь немногих соединений, входящих в состав углеводородных топлив. Некоторые из этих величин приведены ниже [1, 2]:

| Химическая связь | Энергия связи при 0 °С ккал/моль |
|---|-------------------------------------|
| Углеводороды | |
| CH ₃ —CH ₃ (этан) | 83,3±1 |
| CH ₃ —H (метан) | 101±1 |
| ¹ CH ₃ = ² CH— ³ CH ₂ — ⁴ CH ₃ (бутен-1) | 61,4 (для связи 3—4) |
| C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃ (этилбензол) | 67±1,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ —C ₂ H ₅ (пропилбензол) | 57,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ —C ₃ H ₇ (бутилбензол) | 65 |
| C ₃ H ₇ —H (пропан) | 100 |
| C ₆ H ₅ CH(CH ₃)—CH ₃ (кумол) | 61 |
| <i>n</i> -C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ —CH ₃ (<i>n</i> -цимол) | 60 |
| C ₆ H ₅ C(CH ₃) ₂ —CH ₃ (<i>трет</i> -бутилбензол) | 59,5 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ C ₆ H ₅ (дибензил) | 47 |
| C—C-связь | |
| в нормальных алканах | 83—85 |
| в ароматическом кольце | 120 |
| в олефинах | 125 |
| в метилбензоле (C ₆ H ₅ —CH ₃) | 89 |
| C—H-связь | |
| в алканах | |
| первичная связь | 98—102 |
| вторичная » | 94 |
| третичная » | 89 |
| в ароматическом кольце | 102 |
| в метильной группе толуола (C ₆ H ₅ CH ₂ —H) | 77,5 |
| Сернистые соединения | |
| CH ₃ —SH | 70 |
| C ₂ H ₅ —SH | 73,4 |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ —SH | 68 |
| <i>изо</i> -C ₃ H ₇ —SH | 66 |
| <i>трет</i> -C ₄ H ₉ —SH | 65 |
| CH ₃ —SCH ₃ | 73,2 |
| C ₂ H ₅ —SCH ₃ | 71,8 |
| CH ₃ —SC ₂ H ₅ | 70,6 |
| C ₂ H ₅ —SC ₂ H ₅ | 69,3 |
| | } ±5 |
| Кислородные соединения | |
| CH ₃ —OH | 90 |
| C ₂ H ₅ —OH | 90 |
| CH ₃ CO—OH | 90 |
| HO—OH | 48 |
| <i>n</i> -C ₃ H ₇ O—OC ₃ H ₇ | 35 |
| (CH ₃) ₃ CO—OC(OH) ₃ | 37 |

Из приведенных сведений об энергиях различных химических связей видно, что связь C—H может быть прочнее связи C—C. В присутствии ненасыщенной связи соседние насыщенные связи

сильно ослабляются. Для разрушения связи в алкильных цепях алкилбензолов требуется меньше энергии, чем в аналогичной алкановой цепи. Очень непрочна связь в алкановой цепи, соединяющей два фенильных радикала (дибензил).

По мере перехода к более сложным молекулам в гомологическом ряду энергия связей падает. Чем активнее исходные вещества, чем больше скорость реакции, тем менее активными получаются конечные продукты превращения [3, 4].

Энергия разрыва связи C—S в меркаптанах близка по значению энергии разрыва связи C—C в боковой цепи алкилбензолов и ненамного ниже этой величины для связи C—C в низкомолекулярных тиоалканах.

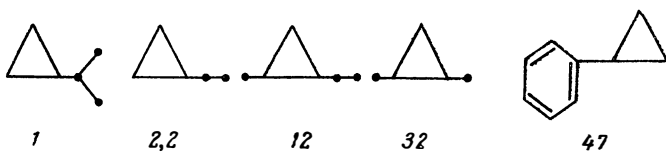
С увеличением молекулярного веса активность взаимодействия меркаптанов и олефинов возрастает даже при низких температурах. Активируют этот процесс перекиси и свет [5]. В результате распада сернистых соединений может образовываться сероводород. Присоединение меркаптанов и сероводорода к диолефинам позволяет получить высокий выход в условиях окружающей среды полимеров. Взаимодействие сероводорода с олефинами приводит к получению меркаптанов и сульфидов. Реакция протекает при комнатной температуре с большой скоростью. Присоединение меркаптанов к олефинам происходит тем быстрее, чем более кислый характер имеют меркаптаны.

При высокой прочности связей C—OH в спиртах и O—O в кислотах энергия разрыва связей O—O диалкилперекисей самая низкая и составляет менее половины этого значения для кислот.

Целесообразно рассмотреть отдельно реакционную способность циклопропана и его гомологов как углеводородов, обладающих благодаря своему строению повышенной энергоемкостью (теплотой сгорания) и, следовательно, являющихся источником получения высокоэнергетических топлив. Характеристика некоторых таких циклопропановых углеводородов приведена в табл. 79 [6].

Реакционная способность соединений гомологов циклопропана зависит от их строения. Особенно повышенной она будет в тех случаях, когда трехчленный цикл будет сопряжен с боковыми цепями, имеющими ненасыщенные связи. Повышенная реакционная способность наблюдается и при наличии у циклопропильного кольца нескольких алкильных заместителей [7].

Ниже схематически представлена реакционная способность гомологов циклопропана в условных единицах (за единицу принимали количество изопропилциклопропана, прореагировавшего с ацетатом ртути за 3 ч):



Характеристика циклопропановых углеводородов

| Соединение | Структурная формула | Температура кипения при 760 мм рт. ст. °C | n_D^{20} | ρ_4^{20} |
|---|---------------------|---|------------|---------------|
| Изопропилциклопропан | | 58,2 | 1,3864 | 0,6967 |
| Этилциклопропан | | 35,8 | 1,3783 | 0,6835 |
| <i>транс</i> -1-Метил-2-этилциклопропан | | 58,7 | 1,3848 | 0,6932 |
| <i>транс</i> -1,2-Диметилциклопропан | | 28,2 | 1,3712 | 0,6691 |
| Фенилциклопропан | | 91,5 (52 мм рт. ст.) | 1,5337 | 0,9420 |
| <i>транс</i> -1,2-Дифенилциклопропан | | 144,1 (5,2 мм рт. ст.) | 1,5997 | 1,0346 |
| <i>цис</i> -1,2-Дифенилциклопропан | | 131,6 (4,8 мм рт. ст.) | 1,5887 | 1,0290 |
| 1,1-Дифенилциклопропан | | 136,2 (6,5 мм рт. ст.) | 1,5882 | 1,0323 |
| 1,1,2,2-Тетраметилциклопропан | | 76,9 | 1,4004 | 0,7185 |
| 1,2,2-Триметилциклопропан | | 52,5 | 1,3862 | 0,6948 |
| 2,2-Диметилциклопропан | | 20,6 | 1,3669 | 0,6586 |

Приведенные на схеме данные об относительной характеристике реакционной способности алкилциклопропанов подтвердились при исследовании их бромометрическим методом [8].

Наибольшая реакционная способность наблюдалась у соединения, в котором трехчленный цикл связан с фенильным кольцом. Однако реакционная способность дифенилциклопропана мала, что объясняется стерическими затруднениями.

ТАБЛИЦА 80

Относительная реакционная способность в алкеновом и циклопропановом рядах при реакциях присоединения

| Алкены | Относительная реакционная способность | Циклопропановые углеводороды | Относительная реакционная способность |
|--|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 5 | $\begin{array}{c} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 2,5 |
| $\text{CH}_3-\text{CH}=\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ | 3,3 | $\begin{array}{c} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 2,2 |
| $\text{H}_2\text{C}=\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{C} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ | 1,7 | $\begin{array}{c} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | 2 |
| $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ | 1 | $\begin{array}{c} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 1 |

О близких величинах реакционной способности циклопропановых углеводородов и соответствующих ненасыщенных соединений свидетельствуют данные табл. 80 [9].

РАЗЛОЖЕНИЕ В ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Органические компоненты, составляющие топлива, — углеводороды, сернистые, азотистые и кислородные соединения — при достижении определенной для каждого вещества температуры будут разрушаться. Разрушение сопровождается образованием газообразных продуктов и продуктов уплотнения, молекулярный вес которых будет больше, чем у разрушающегося вещества. Этот процесс происходит в атмосфере азота или в эвакуированном объеме. Склонность вещества к разложению или пиролизу в этих условиях оценивают по температуре, при которой начинается газообразование, или по количеству выделяющегося в течение определенного времени газа, отнесенному к единице массы вещества.

Вещество нагревают в запаянных, предварительно освобожденных от воздуха ампулах, в кварцевых трубках в токе азота, в

герметичных бомбах, изготовленных из легированных сталей. Газовое пространство бомбы заполняют азотом, очищенным предварительно от примесей кислорода. Одним из приборов, в котором определяют температуру начала разложения вещества при нагреве в жидкой фазе, является изотенископ, представляющий собой стальную бомбу. В бомбу помещают испытываемую жидкость (3 мл), а затем заполняют азотом под давлением и соединяют с манометром высокой чувствительности. После этого бомбу медленно нагревают. Температуру повышают ступенчато. При этом фиксируют давление, которое равномерно повышается в системе. При достижении температуры начала разложения вещества наблюдается изотермический рост давления за счет образования газов. Температура начала разложения (средняя величина нескольких замеров) воспроизводится с точностью $\pm 3,5^\circ\text{C}$. Фиксируется температура, при которой скорость разложения вещества в жидкой фазе достигает 1 мол. %/ч [10, 11].

Этим и рядом других методов была определена температура начала разложения многих углеводородов и некоторых сернистых, азотистых и кислородных соединений. В частности, в изотенископе определена температура начала разложения в атмосфере азота большого количества синтезированных циклановых углеводородов 95,7—100%-ной чистоты [12].



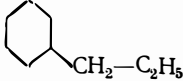
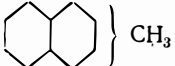
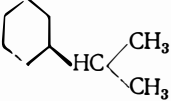
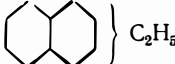
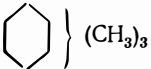
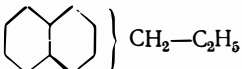
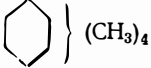
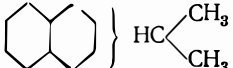
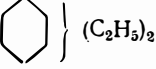
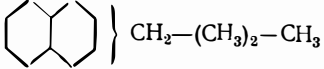
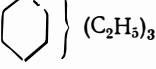
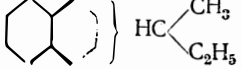
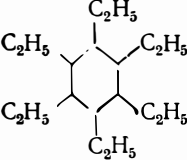
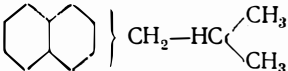
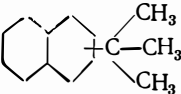
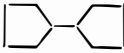
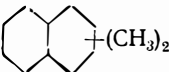
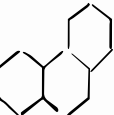
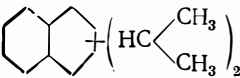
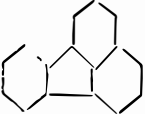


Температуры начала разложения 90 жидких индивидуальных насыщенных углеводородов, определенные в изотенископе высокого давления в атмосфере азота, различались не на столь большую величину, как это можно было предположить. Максимальная разница для цикланов составляла 112°C . Самая высокая температура начала разложения была у цикланов без алкильных боковых цепей. Для циклических соединений без боковых цепей она падает в следующем порядке: моноциклические структуры \rightarrow бициклические \rightarrow трициклические с конденсированными кольцами \rightarrow полициклические с мостиковыми связями. У алкилциклановых углеводородов температура начала разложения понижается с удлинением и увеличением числа боковых цепей, приближаясь при этом к температуре разложения алканов с таким же содержанием углеродных атомов в молекуле; эта температура ниже температуры разложения цикланов, не имеющих боковых цепей, на $40\text{--}60^\circ\text{C}$. Температуры начала термического разложения некоторых цикланов можно получить из данных табл. 81.

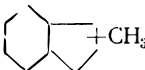
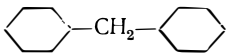
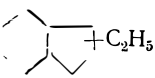
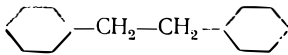
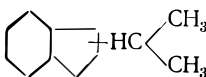
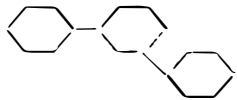
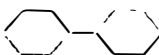

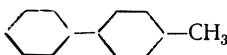
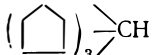
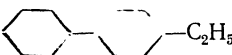
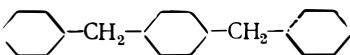
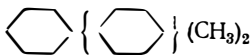

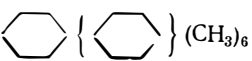
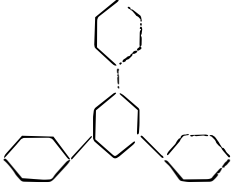
Исследование индивидуальных насыщенных углеводородов позволило установить пропорциональность между логарифмом скорости их разложения $\lg K$ и обратной температурой $1/T$, при которой начинает разлагаться вещество. Для насыщенных углеводородов предложена следующая эмпирическая зависимость [12]:

$$t_{н.р.} = C + 8,31 P_{кр.}$$

где $t_{н.р.}$ — температура начала разложения углеводорода со скоростью 1 мол. %/ч, $^\circ\text{C}$; $P_{кр.}$ — критическое давление для данно-

Температура начала разложения цикланов

| Соединение | $t_{н.р.}^{\circ C}$ | Соединение | $t_{н.р.}^{\circ C}$ |
|---|----------------------|---|----------------------|
|  | 455 |  | 415 |
|  | 388 |  | 399 |
|  | 399 |  | 393 |
|  | 421 |  | 382 |
|  | 374 |  | 385 |
|  | 396 |  | 377 |
|  | 388 |  | 368 |
|  | 343 |  | 374 |
|  | 382 |  | 399 |
|  | 404 |  | 399 |
|  | 371 |  | 393 |
|  | 412 |  | 393 |

| Соединение | $t_{\text{н.р.}}$ °C | Соединение | $t_{\text{н.р.}}$ °C |
|---|-------------------------|---|-------------------------|
|  | 393 |  | 399 |
|  | 388 |  | 396 |
|  | 365 |  | 388 |
|  | 396 |  | 390 |
|  | 388 |  | 343 |
|  | 377 |  | 379 |
|  | 388 |  | |
|  | 352 |  | 376 |

го углеводорода, at ; C — характеристическая константа для гомологического ряда углеводородов, равная для ряда циклогексана — 515; бициклогексила — 535; бициклогексана, разделенного неразветвленной цепью, — 568; разветвленной цепью — 515; гексагидроиндана — 520; декагидронафталина — 545; алканов — 550.

Точность, с которой температура начала разложения может быть рассчитана по уравнению, составляет $\pm 7^\circ\text{C}$.

Итак, температура начала разложения жидких циклановых углеводородов, определенная в изотенископе, находится в пределах $340\text{—}450^\circ\text{C}$. Некоторые алканы в аналогичных условиях характеризуются более низкой температурой разложения ($388\text{—}375^\circ\text{C}$).

В табл. 82 приведены температуры начала разложения некоторых органических соединений в паровой фазе, определенные в изотенископе [13].

Эти температуры выше, чем температуры начала разложения в жидкой фазе.

Стабильность алканов $C_7\text{—}C_9$ исследовали в кварцевой трубке в атмосфере азота при скорости подачи испаряемого углеводорода $0,14\text{ г/мин}$. Температуру начала разложения углеводорода определяли по количеству газов пиролиза, проходящих через ло-

**Температура начала разложения ($t_{н.р.}$)
некоторых соединений в паровой фазе**

| Соединение | $t_{н.р.}$ °C | Соединение | $t_{н.р.}$ °C |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Бензол | 600 | Пиридин | 620—650 |
| Нафталин | 620—650 | Хинелин | 650 |
| Голуол | 540 | Пиримидин | 620—650 |
| Дифенил | 510—540 | Тиофен | 550—620 |

вущку, в которой конденсировались пары неизменившегося углеводорода. Как видно из приведенных ниже данных, температура начала разложения алканов в инертной среде в значительной мере зависит от их строения. Определенная в потоке, эта температура для нормальных алканов оказалась существенно ниже, чем у их аналогов изомерного строения. Наиболее высокой температурой начала разложения характеризовался 2,2,4-триметилпентан, имеющий четвертичный углеродный атом. Были получены следующие данные (в °C) [14]:

| | |
|--------------------------------|---------|
| <i>n</i> -Гептан | 210—215 |
| <i>n</i> -Октан | 195—200 |
| <i>n</i> -Нонан | 185—190 |
| 2,2,4-Триметилпентан | 295—300 |
| 3-Метилпентан | 210—215 |
| 2-Метилоктан | 200—205 |

Температуру разложения (пиролиза) ароматических углеводородов определяли в стеклянных запаянных ампулах, предварительно эвакуированных до глубокого вакуума. Разложение углеводородов оценивали по изменению состава газовой фазы и по образованию уплотненного осадка, выпадающего из раствора [15]. Установлено, что с увеличением длины и числа алкильных цепей термическая стойкость гомологов бензола резко падает, а реакционная способность возрастает, что обусловлено введением в молекулу связей, обладающих меньшей энергией, чем связь С—Н бензольного кольца.

Начало пиролиза гексаметилбензола отмечалось при 475 °C, а гексаэтилбензол уже при 450 °C интенсивно распадался.

Двухкольчатые ароматические углеводороды — нафталин и дифенил весьма стойки к пиролизу, выдерживают без изменения температуру 500—475 °C в течение 90 мин (в этих условиях *n*-гексадекан разрушается на 50% за 4 мин при 475 °C и за 1,5 мин при 500 °C). При более высокой температуре в газовой фазе обнаруживался водород, что указывает на возможную конденсацию колец нафталина и дифенила с образованием соответствующих димеров. Однако, как и в случае с бензолом, введение в кольца нафталина алкильных заместителей приводило к резкому пониже-

нию термической стабильности молекул. Возрастала их реакционная способность и скорость конденсации. Реакционная способность 2,3- и 2,6-диметилнафталинов оказалась соответственно в 3 и 2 раза больше, чем 2-метилнафталина.

При 475 °С 1-метилнафталин разлагался за 60 мин на 22% с образованием конденсированных систем и газов, состоящих главным образом из водорода и метана. С увеличением длины боковой цепи пиролиз алкилнафталинов протекал с большей скоростью и глубиной. Диалкилнафталин при 450 °С за 30 мин распадался на 6% с образованием тяжелого остатка, представлявшего собой конденсированную поликольчатую систему. Гомологи нафталина со смешанным строением молекул весьма чувствительны к нагреванию и уже при 350 °С претерпевают практически полное превращение с образованием ароматических структур более высокой степени конденсации [16].

Таким образом, алкилнафталины относятся к углеводородам, легко конденсирующимся в условиях пиролиза.

Однако это не единственный путь распада ароматических углеводородов. Вполне вероятно, что в инертной среде при нагревании вначале боковая цепь алкилароматической молекулы дегидрируется и образуются алкенароматические соединения. Напомним, что при замещении водорода в метане фенильной группой энергия связи С—Н метильной группы снижается со 101 до 77,5 ккал, а связь С—Н в трифенилметане до 75 ккал [17]. Энергия связи RCH_2-CH_2R (R — фенильное кольцо) в дибензиле составляет всего лишь 48 ккал [18]. Отсюда следует, что алкилароматические соединения, особенно с длинными цепями или метиленовыми мостиковыми связями между кольцами, будут отличаться повышенной реакционной способностью.

Трициклические ароматические углеводороды оказались менее термически стабильными в инертной среде, чем бициклические и, конечно, моноциклические. При 500 °С за 90 мин антрацен в жидкой фазе распался на 77% с образованием около 7,8% газообразных продуктов, остальное — тяжелый остаток, который представлял собой продукт деструктивной конденсации. В этих же условиях, но в паровой фазе антрацен почти не изменялся.

Итак, температура распада ароматических углеводородов намного выше температуры распада алканов и цикланов.

Для ароматических углеводородов температура начала распада снижается с увеличением числа ароматических колец, а также числа и длины боковых алкильных цепей в молекуле. В отличие от алкановых и циклановых углеводородов ароматические углеводороды уже в начальной стадии разложения образуют продукты уплотнения (конденсации), плохо растворимые в углеводородной среде и выпадающие из системы в виде второй фазы.

Термическое разложение некоторых гетероорганических соединений, присутствие которых в топливах возможно, исследовалось в жидкой фазе в запаянных ампулах, предварительно эвакуиро-

ванных при глубоком вакууме [15]. Из азотсодержащих соединений хинолин не разрушался при нагреве до 475 °С в течение 0,5 ч. При повышении температуры наступало разложение, сопровождавшееся разрушением кольца, образованием тяжелого остатка и газа, состоящего в основном из водорода и метана. Аналог хинолина — нафталин в этих условиях остается стабильным.

Таким образом, замена С—Н группы в ароматическом кольце азотом приводит к уменьшению энергии С—Н-связей в кольце и к конденсации колец, а также к их разрушению, на что указывало наличие метана в газообразных продуктах разложения. Температура разложения азотистых соединений снижается при перемещении азота по кольцу (изохинолин разлагается с большей скоростью, чем хинолин) и увеличении в молекуле ароматических колец. Акридин при 475 °С за 15 мин образует 56% (от собственной массы) тяжелого остатка. Он менее стабилен, чем его аналог антрацен, из которого в таких же условиях получается 1,5% остатка. Индол разрушается быстрее изохинолина, а карбазол весьма устойчив и при 500 °С.

Термическая устойчивость гетероциклических азотистых соединений в инертной среде уменьшается с увеличением числа и длины боковых алкильных цепей, примыкающих к углеродным атомам колец. Алкилпроизводные соединения, боковые цепи которых расположены непосредственно у азота, находящегося в цикле, остаются термически устойчивыми.

В целом следует подчеркнуть, что разрушение гетероциклических азотистых соединений начинается при сравнительно высокой температуре (выше 400 °С). Оно сопровождается образованием продуктов уплотнения, нерастворимых в углеводородной среде.

Тиснафтен в нейтральной среде при 475 °С разлагается медленнее, чем его аналог индол, а дибензотиофен (аналог карбазола) при 500 °С не разлагается. Бензо- и дибензотиофены оказались в инертной среде термически весьма устойчивыми. Сернистые соединения иного строения значительно менее стабильны при нагреве в среде азота или даже водорода. Они подвергаются распаду с образованием промежуточных, но более стабильных в данных условиях соединений. В среде водорода при повышенных давлении и температуре идет гидрогенизационная деструкция сернистых соединений, глубина которой определяется условиями процесса. В атмосфере азота содержание серы (0,45%) во фракции 170—356 °С венгерской нефти при температуре ниже 450 °С мало изменяется, хотя замечено увеличение количества ароматических сульфидов и меркаптанов, а также снижение содержания алифатических сульфидов и так называемых остаточных сернистых соединений [19]. Не менее стойк к нагреву и кислородсодержащий аналог дибензотиофена — дибензофуран.

Важным источником образования и накопления в топливе кислородных соединений являются процессы окисления. При этом в качестве первичных соединений образуются гидроперекиси. Пред-

ставляет значительный интерес оценка термической стабильности этих весьма реакционно-способных соединений в углеводородной среде, контактирующей с инертным газом, например азотом. К сожалению, опубликованы сведения лишь о немногих, главным образом низкомолекулярных, гидроперекисях.

Исследование [20] трех изомерных пентангидроперекисей — пентангидроперекиси-1 (первичная), пентангидроперекиси-2 (вторичная) и 1,1-диметилпропангидроперекиси-1 (третичная) — в атмосфере азота в растворе изооктана и хлорбензола позволило установить следующее. При 110 °С наиболее устойчивой оказалась третичная гидроперекись (распад на 19—25%), наименее устойчивой — вторичная (распад на 63—85%). При распаде в азоте первичной гидроперекиси образуются главным образом водород и кислоты. При распаде вторичной и третичной гидроперекиси образуются и другие продукты, среди которых могут быть низкомолекулярные (осколочные) кислоты, спирты и соединения с карбонильной группой. Следовательно, по увеличению термической стабильности в инертной среде алифатические гидроперекиси располагаются в следующий ряд: вторичные → первичные → третичные. Термическая стабильность перекисей определяется их химическим строением. Исследование некоторых гидроперекисей в растворе декалина при 140, 150 и 160 °С позволило их расположить по снижению степени устойчивости в следующий ряд: гидроперекись декалина → гидроперекись тетралина → гидроперекись изопропилбензола → гидроперекись этилбензола. Энергия активации при распаде этих гидроперекисей изменялась от 15 до 24 ккал/моль [21].

На скорость, глубину и характер распада гидроперекисей большое влияние оказывает химическая природа растворителя. Сложный состав топлива, в котором растворены образующиеся гидроперекиси, будет оказывать непосредственное влияние на их стабильность и температурные пределы распада.

Среди огромного разнообразия кислородсодержащих органических соединений, присутствие которых в углеводородных топливах вполне вероятно, имеются вещества, подвергающиеся термическому распаду в инертной среде как при низкой температуре, так и при очень высокой (выше 500 °С для дибензофурана). Повидимому, в таких же температурных пределах на различных стадиях превращения будут образовываться многочисленные продукты окисления.

РАЗЛОЖЕНИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

В эксплуатационных условиях составляющие топливо компоненты чаще всего изменяются в окислительной среде, поскольку топливо не изолировано полностью от кислорода воздуха. В процессе окисления изменяется химическое строение веществ, а следовательно, и состав их смеси.

Окисление углеводов и органических примесей, содержащихся в топливе, приводит к образованию многочисленных кислородных соединений различной строения и молекулярного веса. Эти соединения оказывают непосредственное влияние на эксплуатационные свойства топлива.

Процессы окисления можно рассматривать и как потенциальный источник получения новых химических соединений, которые смогут быть использованы в народном хозяйстве в качестве ценного химического сырья.

При сгорании в двигателе топливо окисляется главным образом в газовой (паровой) фазе, а на пути от места производства до камеры сгорания двигателя — в жидкой фазе при температуре окружающего воздуха и более высокой, в зависимости от эксплуатационных условий и подготовительных процессов, предшествующих его сгоранию. Окисление углеводов в паровой фазе обычно протекает при более высокой температуре, чем в жидкой. На механизм процесса окисления оказывает влияние концентрация окисляющихся веществ. Для жидкой фазы характерна большая плотность вещества и, следовательно, при сравнительно низкой температуре большая скорость реакции, чем в таких же условиях для паровой фазы [22]. Важно отметить, что при более низких температурах концентрация перекисей, инициирующих процесс окисления, также выше.

В области исследования окисления углеводов достигнуты значительные успехи, с которыми знакомят работы [23, 23а] и другие.

Познакомимся с превращениями компонентов топлива в условиях их окисления в жидкой фазе. Окисление смесей углеводов сопровождается образованием различных кислородных соединений. В основе представлений о механизме окисления лежит перекисная теория Баха—Энглера [24, 25] и теория Семенова [26] о цепном свободно-радикальном характере превращений органического вещества. Цепной радикальный характер окисления является причиной высокой чувствительности этих процессов к различным инициаторам и ингибиторам. Многие вещества, присутствующие в окисляющейся среде, оказывают каталитическое влияние на развитие процесса окисления [27].

На возникновение, скорость и глубину окисления влияют многочисленные факторы физического и химического характера, например концентрация кислорода, с которым контактирует окисляемое вещество, температура, свет, проникающие излучения, газовые, жидкие и твердые инициаторы окисления, вещества, тормозящие процесс, обрывающие цепь, в результате чего прекращается накопление свободных радикалов.

Многие соединения легко окисляются молекулярным кислородом при температуре окружающего воздуха. Такой тип процессов относят к автоокислению. Автоокисление развивается на основе радикалов $R\cdot$, $H\cdot$ и молекулярного кислорода. При этом радика-

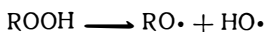
лы получаются в основном из углеводородов с разрывом связи С—Н, благодаря чему образуются преимущественно гидроперекиси (ROOH). Первичными кислородными соединениями являются гидроперекиси. Энергия связи О—О в молекуле кислорода 117 ккал, а в гидроперекисях всего лишь 30—40 ккал, что и обуславливает их высокую реакционную способность. Концентрация образующихся гидроперекисей в окисляемой смеси тем больше, чем ниже температура процесса окисления. С повышением температуры возрастает скорость их распада с образованием более стабильных кислородных соединений.

При автоокислении алкенов, алкилароматических углеводородов, алкадиенов и алкенароматических углеводородов кислород почти полностью расходуется на образование гидроперекисей.

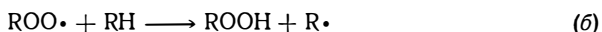
α -Метилстирол после 120 ч окисления при 40—45°C дает кислородные соединения: из них 50% составляют гидроперекиси, 10—18% мономеры циклических перекисей и соответственно 40—32% полимеры гидроперекисей. Полимеры перекисей отвечают ди- и тримерам [28]. С повышением температуры увеличивается скорость распада перекисей и образуются более стабильные кислородные соединения и их полимеры. Процессы окисления экзотермичны [29].

Для малостабильных углеводородов — диеновых, алкенароматических, некоторых ароматических конденсированных систем — уже на первой стадии окисления возможно образование полимеров, у которых углеводородные радикалы будут связаны перекисными мостиками —О—О.

Радикалы гидроперекисей инициируют цепной процесс окисления. Распад гидроперекисей на свободные радикалы можно представить схемой:



Этот процесс не требует затраты большой энергии и поэтому легко протекает с весьма большой скоростью. В общем виде окисление идет путем чередования двух бимолекулярных реакций, по схеме:

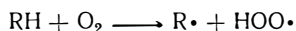


В этом случае цепной процесс окисления (a) должен идти со скоростью:

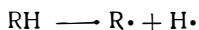
$$W = K_1 [\text{R}\cdot] [\text{O}_2]$$

где W — скорость поглощения кислорода; K_1 — константа скорости реакции (a); $[\text{O}_2]$ — концентрация кислорода в жидкой фазе, пропорциональная его парциальному давлению.

Начальный акт окисления углеводов можно представить схемой, осуществление которой с энергетической точки зрения наиболее вероятно:



Эта реакция эндотермична и требует затраты энергии всего лишь 47 ккал, т. е. меньше, чем необходимо для распада связи C—H в углеводороде по схеме:



Обрыв цепи окисления может произойти в результате рекомбинации радикалов с образованием стабильных в данных условиях соединений.

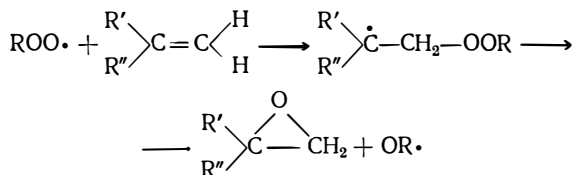
Итак, в начальный период окисления кислород расходуется на образование гидроперекиси. Процесс же ее распада на активные радикалы с последующим образованием более стабильных кислородных соединений может развиваться и без кислорода.

Распад перекиси зависит не только от температуры, но и от среды, которая в случае топлив весьма сложна и различна. Так, при 73,5 °C и концентрации 0,2 моль трет-бутилгидроперекись в течение 5 ч в бензоле не разлагается; в бензиловом спирте реакция в таких же условиях протекает более чем на 90%.

Самыми устойчивыми к окислению являются углеводороды, у которых энергия связи C—H наибольшая. Это особенно заметно, когда ее значение достигает 90 ккал. К сожалению, сведений об энергиях связи углеводородов, составляющих реактивные и дизельные топлива, а также для аналогов углеводородов с гетероатомами весьма мало.

Особенно легко кислород присоединяется к углеродному атому, находящемуся в α -положении по отношению к ненасыщенной связи или к бензольному кольцу, или тех и других (например, в олефиноароматических углеводородах).

Предполагают [30], что в определенных условиях алкены могут окисляться с образованием эпоксидного соединения по схеме:



Циклены подвергаются автоокислению со значительно большей скоростью, чем алкены. Некоторые авторы [31] считают, что при одинаковых условиях автоокисление цикленов протекает в 1,7 раза быстрее, чем окисление соответствующих алкенов. В другом случае сообщается, что циклогексен окисляется в 20—30 раз быстрее, чем гексен-1, с образованием в качестве первичного про-

дукта циклогексенилгидроперекиси [32]. Таким образом, легкость окисления находится в прямой зависимости от химического строения окисляемого вещества.

Весьма важно обратить внимание на то, что окислительный распад органического вещества происходит при несравненно более низкой температуре, чем термический распад этого же вещества в инертной или восстановительной среде (табл. 83) [33]:

ТАБЛИЦА 83

Термическая и окислительная стабильность углеводородов

| Углеводороды | Температура, °С | |
|--|---|-----------------------------|
| | термического разложения в изотеноскопе со скоростью 1 млл %/ч | начала поглощения кислорода |
| А л к а н ы | | |
| <i>n</i> -Нонан | 386 | 180 |
| 2,2,4-Триметилпентан | 424 | 263 |
| Ц и к л а н ы | | |
| Этилциклогексан | 380 | 227 |
| Циклогексан | 462 | 250 |
| С м е ш а н н ы е с т р у к т у р ы | | |
| Тетралин | 465 | 76 |
| α -Метилнафталин | 455 | 100 |

Бензол и метан — вещества очень стойкие к окислению. Их можно окислить лишь в паровой фазе при температуре выше соответственно 500 и 400 °С. Алканы нормального строения сравнительно легко окисляются по вторичным связям С—Н. В алканах изомерного строения кислород в первую очередь атакует третичные связи С—Н. Способность к окислению группы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ в четыре раза больше, чем группы $-\text{CH}_3$ [34]. В алкилароматических углеводородах при жидкофазном окислении кислород всегда присоединяется к углеродному атому боковой цепи независимо от ее длины и строения. Весьма устойчив к окислению четвертичный углеродный атом алкилароматического углеводорода, примыкающего непосредственно к кольцу. В случае его окисления гидроперекись в качестве первичного продукта окисления не образуется.

Существует соответствие между энергией связей С—Н и скоростью окисления углеводородов. Автоокисление углеводородов при температуре ниже 65—70 °С идет очень медленно. При более высокой температуре скорость окисления заметно возрастает, особенно арилалканов. При пропускании кислорода через 1,1-дифенилэтан со скоростью 6—8 мл/мин и температуре нагрева жид-

кости 65—70 °С концентрация гидроперекиси может достигнуть 28,5% [35]. В продуктах окисления углеводов можно обнаружить большой ассортимент кислородных соединений различного молекулярного веса и стабильности. Именно условиями, в которых находится окисляющаяся смесь, и степенью стабильности кислородных соединений в данных условиях определяется их общее содержание и фазовый состав системы в целом.

К продуктам окисления кроме гидроперекисей относятся спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, эфиры. Все это — мономеры, которые при рациональных условиях их получения, накопления в углеводородной среде и извлечения могут представлять новый вид химического сырья. Кроме того, в топливах обнаруживаются полимеры (димеры, тримеры) — продукты окислительного уплотнения ранее образовавшихся кислородных соединений (мономеров). Растворимые в углеводородной среде продукты первичного окислительного уплотнения являются исходным материалом для образования более высокомолекулярных нерастворимых в топливах смол и, наконец, осадков.

Первичные гидроперекиси углеводов при распаде образуют в основном воду и спирты с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и в окисленном углеводороде. Из вторичных гидроперекисей при распаде получают преимущественно вторичные спирты и кетоны без изменения длины углеродной цепи исходного углеводорода. Третичные гидроперекиси дают третичные спирты с тем же числом углеродных атомов и кетоны с меньшим числом углеродных атомов, чем в окисленном углеводороде, поскольку цепь разрывается по третичному углеродному атому.

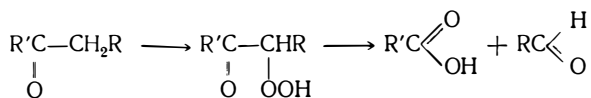
Из гидроперекиси трифенилметана образуются бензофенон и фенол. Первичными продуктами распада гидроперекисей углеводов являются спирты, а для поликольчатых ароматических углеводов без алкильных боковых цепей — фенолы и кетоны.

Не все кислородные соединения — мономеры являются непосредственно продуктами распада первичных гидроперекисей. Соединения с карбонильной группой могут получаться как продукты окисления спиртов через образование новых гидрперекисей (оксигидрперекисей) и их последующего распада.

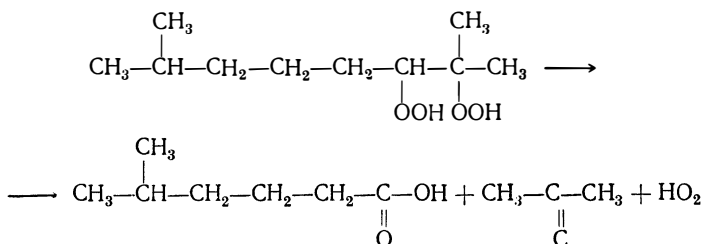
Основной источник получения кислот — окисление карбонильных соединений до их гидроперекисей с последующим распадом. Через соответствующие гидроперекиси кислоты могут получаться окислением спиртов. Замечено, что из вторичных и третичных спиртов и кетонов образуются кислоты различного молекулярного веса с разрывом окисляемой углеродной цепи. Из алканов нормального строения образуются кислоты от муравьиной до кислоты с такой же длиной углеродной цепи, как и у исходного углеводорода [36, 37]. Больше всего будет кислот с числом углеродных атомов, соответствующим половине углеродных атомов в исходной углеводородной молекуле. Намного меньше получается кислот без разрыва первоначального углеродного скелета из первичных

спиртов и альдегидов. Таким образом, кислоты являются в основном вторичными продуктами в процессах окисления.

Предполагается следующая схема образования кислот из кетонов через кетогидроперекиси [38]:



При третичном атоме углерода разрыв связи С—С с образованием кетонов невозможен. Получение кислот, по-видимому, идет через α -дигидроперекиси, образование которых было доказано впервые на примере 2,7-диметилоктана [39] по схеме:



Имеются основания предполагать, что при наличии кислот и спиртов развиваются побочные процессы этерификации с образованием сложных эфиров, которые действительно обнаруживаются среди продуктов окисления топлив в значительных количествах [40].

Из всей суммы кислородных соединений наиболее устойчивы к окислению органические кислоты. Монокарбоновые кислоты C_{10} — C_{17} оказались стабильными при окислении в течение 8 ч кислородом воздуха в присутствии катализатора — KMnO_4 и температуре 130 °С [41]. При более высокой температуре они окисляются со значительной скоростью. В результате распада образующихся при этом гидроперекисей появляются оксикислоты. Их растворимость в углеводородной среде ограничена. Из оксикислот могут образовываться с отщеплением воды внутренние циклические эфиры, которые следует отнести к полимерам. Такие полимеры, а также полимеры иного строения образуются за счет наращивания молекулы по месту кислородных функциональных групп и конденсации соединений с карбонильными группами.

Поскольку многие процессы уплотнения кислородных соединений сопровождаются отщеплением воды, влага в топливе будет не только атмосферная, но и в виде побочного продукта окисления его компонентов. В топливе обнаруживаются также водорастворимые кислородные соединения, в том числе низкомолекулярные кислоты, которые удаляются из него при обработке водой или водяным паром.

Описанная в общих чертах схема окисления углеводородов не отражает всей картины превращений кислородсодержащих соединений. Это подтверждается, например, последними экспериментальными данными, показывающими, что карбоновые кислоты образуются в ходе окислительных превращений *n*-алканов не только путем окисления промежуточных карбонильных соединений, но и непосредственно в результате распада вначале появляющихся первичных, вторичных и многоатомных гидроперекисей. Из спиртов может быть получено карбонильное соединение с отщеплением перекиси водорода и т. д. [42].

Процессы окисления соединений, а тем более их смесей, весьма сложны, многостадийны и сопряжены. Многие детали взаимодействия соединений и механизма окисления еще не изучены. До сих пор трудно объяснить, почему при окислении углеводородов процесс приостанавливается задолго до того, как будут израсходованы или окислены все углеводороды в реакционной смеси. Между тем это обстоятельство указывает на образование среди продуктов окислительного превращения не только соединений, иницирующих процесс, но и тормозящих его развитие [37]. Последнее оказывает серьезное влияние на эксплуатационные свойства топлив. Так, топлива, освобожденные от продуктов окисления, даже при температуре окружающего воздуха будут окисляться в идентичных условиях в несколько раз интенсивнее, чем исходные. Вторично очищенное от кислородных соединений топливо будет окисляться интенсивнее, чем топливо после первой очистки, и т. д. Состав же выделенных продуктов окисления будет указывать на то, что вначале в процесс вовлекаются менее стабильные соединения, а затем, по мере их исчерпания, начинают окисляться и более стабильные соединения. Характеристика продуктов окисления, периодически выделяемых из топлива при его длительном хранении, приводится в табл. 84 [43].

ТАБЛИЦА 84

Характеристика продуктов окисления, выделенных из топлива ТС-1 после его длительного хранения

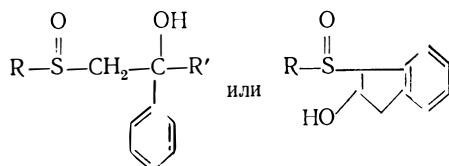
| Показатели | Из свежего товарного топлива | Через 12 месяцев хранения | | |
|--|------------------------------|--|--|--|
| | | после первичного отделения продуктов окисления | после вторичного отделения продуктов окисления | после третичного отделения продуктов окисления |
| Иодное число, г I ₂ на 100 г | 32,4 | 90,8 | 110,4 | 115,3 |
| Элементарный состав, %: | | | | |
| сера | 7,54 | 4,38 | 1,21 | 0,80 |
| азот | 0,35 | 0,08 | 0,04 | Отсутствие |
| кислород | 4,89 | 10,21 | 12,30 | 13,10 |
| Выход продуктов окисления на топливо, вес. % . . . | 0,045 | 0,183 | 0,384 | 0,598 |

Приведенные данные свидетельствуют о важности защиты от окисления топлив, полностью очищенных гидрированием. Окислению подвергаются не только углеводороды, но и сернистые, а также некоторые азотистые соединения. Сведения об этих процессах весьма органичны. Предполагают, что меркаптаны окисляются до сульфоновых кислот, которые с пирролами образуют смолы [44]. Олефины и меркаптаны соокисляются воздухом до серосодержащих гидроперекисей по схеме [45]:



Эти перекиси трансформируются в 2-гидроокисульфоксиды, дающие, например, с пирролами нерастворимый в углеводородах осадок [46].

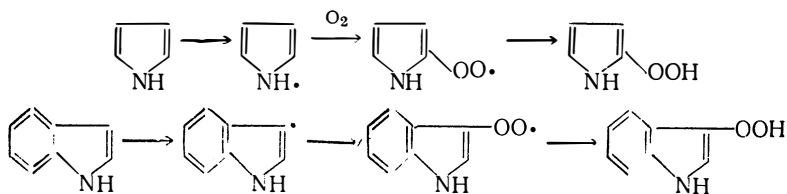
В среде углеводородов соокисление меркаптанов со стиrolами и инденами протекает в контакте с кислородом воздуха при 0°C с образованием неустойчивых изомеризующихся 2-меркаптоэтилгидроперекисей в соответствующие соединения типа 2-сульфинилэтанолы:



Перегруппировка происходит самопроизвольно и облегчается в присутствии кислот или при ультрафиолетовом облучении. Растворы таких гидроперекисей теряют свои перекисные свойства при 20°C за несколько дней, при 40°C за несколько часов. Получающиеся изомеры могут выделяться из топлив в виде осадка [47].

Азотистые соединения: пиррол, его гомологи, индолы и карбазолы также окисляются кислородом до перекисей. Интересно, что гомологи азотистых соединений, у которых боковая алкильная цепь примыкает к углеродному атому, окисляются легко. Соединения, у которых алкильная цепь примыкает к азоту, довольно стабильны к окислению.

Образование первичных продуктов окисления азотистых соединений — гидроперекисей для пиррола и индола можно представить схемами:



Продукты окисления углеводов, азотистых и сернистых соединений весьма склонны к взаимодействию, в результате которого почти всегда получаются соединения более высокого молекулярного веса, чем компоненты, вступающие в реакцию.

Следует особо подчеркнуть, что процессы, связанные с окислением органических соединений, всегда протекают при температуре намного ниже температуры начала термического распада этих же соединений или других превращений в инертной среде. Так, алкилирование циклогексана олефинами C_5-C_6 в присутствии перекиси ди-*трет*-бутила происходит при $145-164^\circ C$, в то время как термическое алкилирование наблюдается лишь при $450-470^\circ C$ [48].

ТОВАРНЫЕ ТОПЛИВА

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что для реактивных и дизельных топлив стабильность — собирательное понятие, характеризующее способность топлива противостоять многочисленным сопряженно протекающим процессам окисления. В условиях эксплуатации топливо окисляется при хранении, в двигателе, перед поступлением в зону сгорания и непосредственно в зоне сгорания.

Поскольку процессы окисления компонентов топлив сложны и многостадийны, их изучение представляет значительные трудности. Развитие процессов окисления сопряжено с образованием в топливе выпадающих из раствора жидкой (смолы) и твердой (осадки) фаз. Менее глубокие процессы могут ограничиваться образованием кислородсодержащих мономеров, достаточно хорошо растворяющихся в углеводородной среде топлива. Важен и состав продуктов окисления. Среди них могут быть коррозионно-агрессивные соединения (кислоты, особенно низкомолекулярные), нейтральные или даже пассивирующие, образующие на поверхности металлов защитные пленки. После достижения известной концентрации растворимые в топливе кислородные соединения будут способствовать образованию с водой прочных, неразрушающихся в течение длительного времени эмульсий. Большинство этих явлений приведет в условиях эксплуатации топлив к большим или меньшим нарушениям в работе двигателя и его топливной системы. Термическая стабильность топлив характеризуется температурным барьером, за пределами которого скорость и глубина процессов окисления возрастают в недопустимой мере.

О термической стабильности топлива можно судить по: накоплению в топливе растворимых продуктов жидкофазного окисления его компонентов и полимерам (осадкам), выпадающим из раствора;

дисперсности образующейся твердой фазы;

каталитическому воздействию металлов на процессы окисления и окислительного уплотнения компонентов топлива;

отложению смол и осадков (полимеров) на металлические поверхности топливной системы двигателя;

коррозии металлов под воздействием агрессивных продуктов, присутствующих и образующихся в топливе;

степени износа работающих в нагретом топливе механизмов и прежде всего прецизионных пар.

Стабильность топлив при высоких температурах можно оценивать по лако- и нагарообразующей способности топлив при контакте с горячими металлическими поверхностями. Обычно такие отложения даже у весьма нагретых поверхностей выгорают с недостаточной скоростью; в результате накопление лаков и нагаров вызывает нарушение теплового режима двигателя, так как они характеризуются весьма малой теплопроводностью, приближающейся по значению к теплопроводности окислов металлов. Теплопроводность лакообразующего слоя составляет приблизительно $2 \cdot 10^{-4}$ кал/(см·сек·град).

Считают, что при 200°C и толщине лакообразной пленки $0,0381$ мм температура металлической поверхности, покрытой такой пленкой, на 10°C выше температуры чистой металлической поверхности в аналогичных условиях.

Реактивные топлива

Качество современных товарных реактивных топлив, предназначенных для авиационного транспорта, при температуре нагрева ниже 100°C существенно не изменяется. При более высокой температуре становится заметным окислительный распад компонентов, составляющих топливо. Глубина и скорость рача возрастают с температурой по мере ее приближения к средней температуре кипения жидкой фазы. При дальнейшем повышении температуры давление насыщенных паров топлива возрастает, все большая часть топлива начинает кипеть, что затрудняет контакт с кислородом воздуха и, следовательно, окисление в жидкой фазе. Однако при этом продолжается укрупнение ранее образовавшихся частиц твердой фазы. С повышением температуры интенсифицируется коррозия металлов. Значительный нагрев топлива будет происходить за счет аэродинамического нагрева корпуса самолета, летящего со скоростью более 1 М. Вот почему для сверхзвуковых самолетов необходимо подбирать топливо с наименьшим давлением насыщенных паров.

На рис. 60 показано осадкообразование для стандартных товарных реактивных топлив в зависимости от температуры их нагрева [49]. В зависимости от фракционного состава каждое топливо характеризуется своей температурой равновесного кипения. Температуры максимального осадкообразования находятся приблизительно в области температур равновесного кипения топлив или ненамного выше.

Ранее было отмечено, что окислительный распад в атмосфере воздуха или кислорода протекает при температуре значительно более низкой, чем распад в инертной среде. В среде азота в интервале температур, при которых в контакте с кислородом воз-

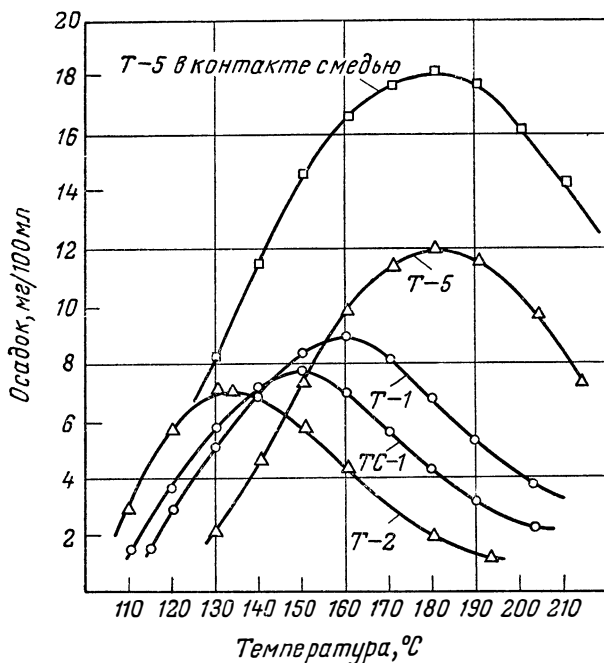


Рис. 60. Влияние температуры на образование нерастворимых осадков в реактивных топливах.

духа образуется значительное количество осадка, компоненты топлива практически не распадаются (табл. 85 [49]).

С ростом концентрации кислорода в газовой среде, контактирующей с топливом при нагреве, количество образующихся осадков увеличивается. Это хорошо подтверждает окислительное происхождение твердой фазы в топливах (рис. 61 [49]).

На современных реактивных самолетах вес топлива в начале полета часто превышает 50% общего подъемного веса при полезной нагрузке 8—10%; при этом топливо рассматривается также как охлаждающая жидкость, обеспечивающая нормальное функционирование в полете греющихся агрегатов. Предвидят, что уже к 1970 г. в некоторых странах значительная часть воздушного транспорта будет представлена сверхзвуковыми самолетами [50]. Сверхзвуковой полет сопряжен с дополнительным значительным нагревом поверхности самолета за счет освобождающейся кинети-

**Влияние газовой среды на образование
в топливах нерастворимых осадков**

| Температура °С | Количество осадков (в мг (10 л)) в топливе | | | |
|------------------------------------|--|------|------|-----|
| | T-5 | ТС-1 | T-1 | T-2 |
| В воздухе | | | | |
| 125 | 4,5 | 3,2 | 3,8 | 2,0 |
| 150 | 10,1 | 13,7 | 14,0 | 9,1 |
| 200 | 5,0 | 6,3 | 7,0 | 3,4 |
| 250 | 1,3 | 4,3 | 5,2 | 1,9 |
| В азоте, содержащем 1,2% кислорода | | | | |
| 125 | 0,1 | 0,7 | 0,6 | 0,2 |
| 150 | 0,6 | 1,2 | 1,4 | 0,2 |
| 200 | 0,2 | 0,8 | 0,9 | 0,2 |
| 250 | 0,1 | 0,4 | 0,6 | 0,1 |

ческой энергии трения плоскости самолета о достаточно плотные слои атмосферы, находящиеся на высоте 20—30 км.

На рис. 62 показано изменение температуры самолета в стратосфере в зависимости от скорости полета [51]. Как это видно, при скорости 2 М (2390 км/ч) температура поверхности самолета будет 90 °С, а при 3 М (3580 км/ч) она достигнет 250 °С. На самолете топливо используется не только как источник энергии и охлаждающий агент, но и как балансирующая масса, что вынуждает располагать баки с топливом под большей частью поверхности летательного аппарата. Такое расположение топлива должно усилить влияние аэродинамического нагрева поверхности сверхзвукового самолета на нагрев топлива.

На рис. 63 показано предполагаемое размещение топливных баков в самолете с крейсерской скоростью 2,2 М [52].

Основные топливные баки — отсеки размещены в крыльях. Баки, расположенные в фюзеляже (три в носовой части и один в хвостовой), установлены для балансировки. Для каждого двигателя имеется отдельный топливный коллектор. Тепло ст топливной системы отводится при помощи гидросистемы, системы кондиционирования и системы смазки двигателей и генераторов. Перезаправка топливных баков осуществляется за 20 мин.

По-видимому, в эксплуатационных условиях для реактивных топлив температура 150—200 °С максимально допустимая.

Об увеличении температуры топлива в сверхзвуковом самолете (скорость 2,2 М) дает представление схема, изображенная на рис. 64 [51]. Согласно этой схеме, топливо лишь перед конечным теплообменным аппаратом — масляным холодильником — нагревается до 160 °С, а перед форсункой камеры сгорания — до 200 °С, проходя эти участки под давлением. В аппаратуре топливо

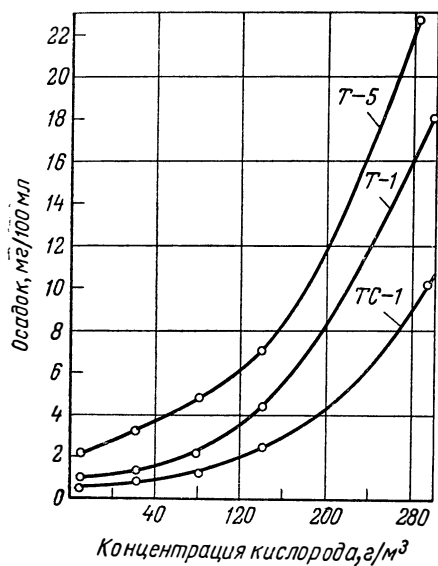


Рис. 61. Влияние концентрации кислорода в газовой среде на образование нерастворимых осадков в топливах при 150 °С в контакте с бронзой.

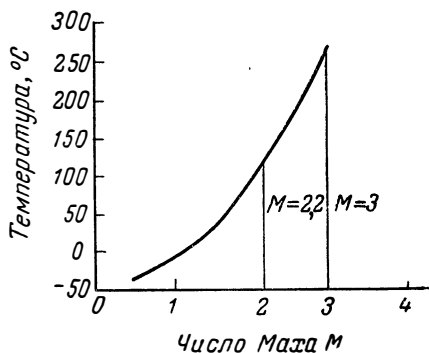


Рис. 62. Изменение температуры нагрева поверхности самолета в стратосфере в зависимости от скорости полета.

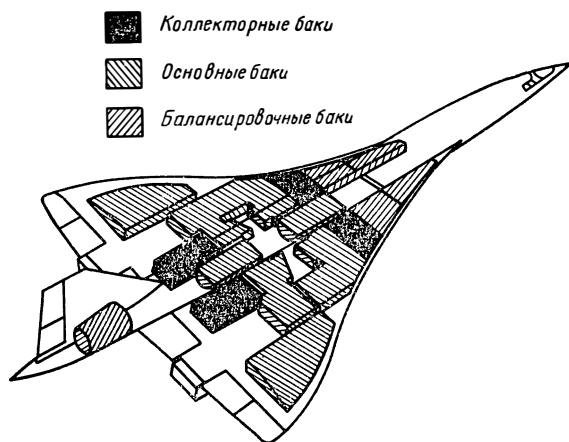


Рис. 63. Размещение топливных баков в самолете «Concord» (скорость 2,2 М).

будет находиться под избыточным давлением $0,35 \text{ кг/см}^2$, которое соответствует давлению насыщенных паров лишь при 165 °С. В этом случае реактивное топливо должно оставаться стабильным при нагреве до 200 °С.

Для оценки термической стабильности реактивных топлив разработано много методов. Известны установки, с помощью которых оценивают изменение качества топлив при их прокачке в ус

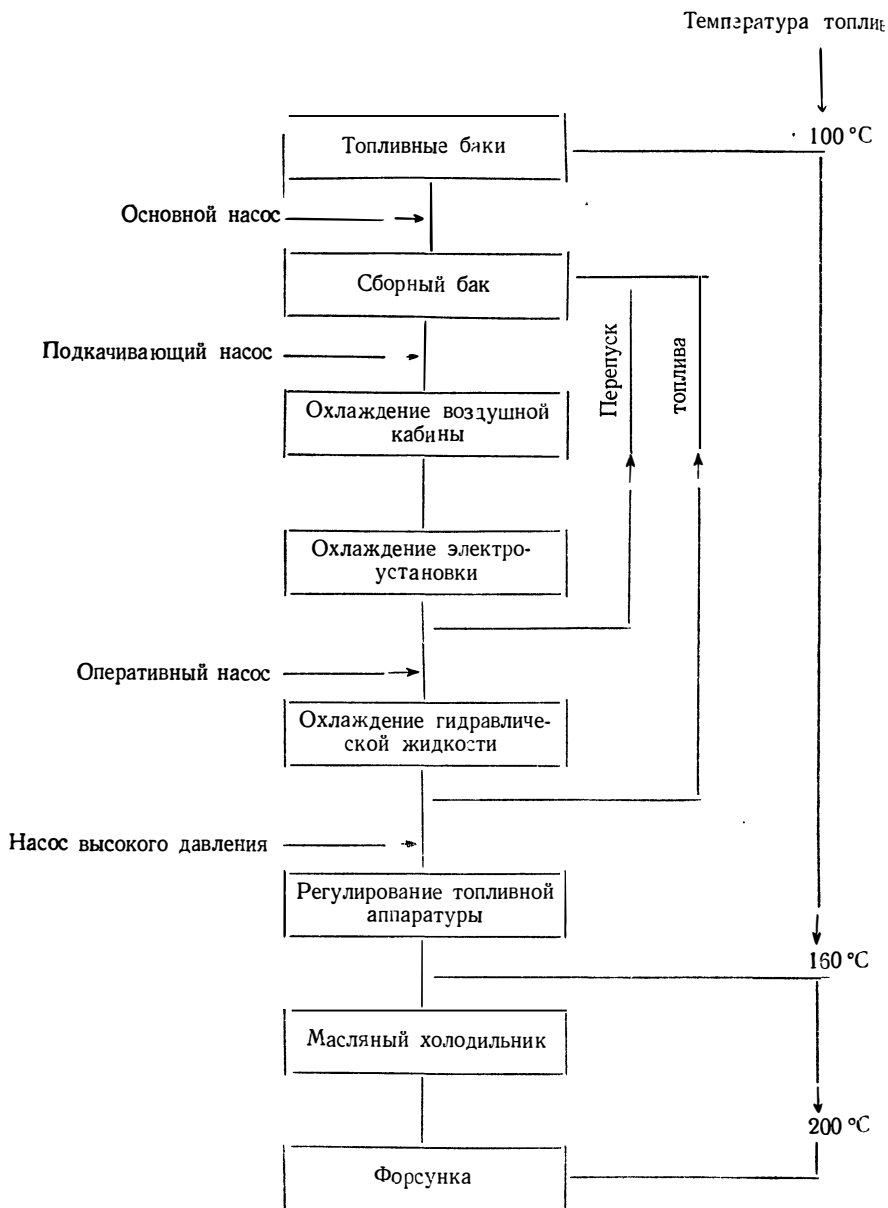


Рис. 64. Источники нагрева реактивного топлива на сверхзвуковом самолете

ловиях переменных температур, соответствующих реальным условиям эксплуатации. Результаты определений при помощи большинства принятых методов характеризуются значительным «запасом прочности». Условия испытания, по-видимому, жестче условий эксплуатации.

За рубежом распространена прокачивающая установка CFR Fuel Coker [53]. При заданных давлении, температуре, скорости подачи топлива в систему и продолжительности испытания на установке определяют термическую стабильность товарных реактивных топлив. Изменяя условия, определяют термическую стабильность топлив, предназначенных для сверхзвуковой авиации; в этом случае установку используют для исследовательских целей.

В табл. 86 приведены условия испытаний на установке.

ТАБЛИЦА 86

Условия испытаний реактивных топлив на установке CFR Fuel Coker

| Условия | Метод | |
|--|------------------|--|
| | стандартный | исследовательский |
| Температура, °С: | | |
| топлива в баке | Окружающей среды | От температуры окружающей среды до 205 |
| подогревателя | 21,1—232 | 21,1—372 |
| корпуса фильтра | 21,1—288 | 21,1—427 |
| Скорость прокачки топлива, кг/ч | 1,8—3,6 | 1,8—3,6 |
| Давление топлива, кг/см ² | 9,8—11,2 | 16,8—18,2 |

Примечание. Количество испытуемого топлива 19 л; максимальная продолжительность испытания 5 ч.

Подогреватель установки CFR Fuel Coker представляет собой две концентрические алюминиевые трубки, между которыми через кольцеобразное отверстие прокачивается топливо. Во внутренней трубке расположен электрический нагревательный элемент; топливо, соприкасаясь с горячей стенкой алюминиевой трубки, может выделять лаковые отложения различной интенсивности. Лакообразование топлива оценивают по шкалам в зависимости от внешнего вида трубки. Наиболее плотные лаковые отложения оценивают баллом 4. Баллом 0—1 оценивают участки поверхности, цвет которых почти не изменился. Таким образом получают представление о лакообразующей способности топлива при соприкосновении его жидкой фазы с алюминиевой стенкой, нагреваемой до температуры, превышающей равновесную температуру кипения топлива.

После подогревателя топливо проходит через металлический фильтр, спеченный из микрошариков нержавеющей стали, корпус которого нагревается до определенной температуры. Диаметр диска фильтра 12,7 мм, номинальная величина пор 20 мк.

Стандартные условия испытания, предусмотренные спецификацией, следующие: расход топлива 2,72 кг/ч; начальная температура топлива — температура окружающего воздуха; температура подогревателя 149 °С; температура фильтра 205 °С. Испытания продолжаются в течение 5 ч в том случае, если перепад давления на фильтре к этому времени не достигнет 635 мм рт. ст. По истечении указанного времени испытание можно продолжать до достижения этого предельного давления на фильтре. На установке фиксируют время, в течение которого изменяется перепад давления, обусловленный забивкой фильтра осадками и смолами.

Изготавливают установку только из нержавеющей стали и алюминия.

Установка и режим ее работы имитируют наиболее важные узлы топливной системы самолета, при прохождении которых топливо нагревается. Топливный бачок установки соответствует баку самолета, подогреватель воспроизводит топливо-масляный теплообменник, а фильтр установки — топливную форсунку камеры сгорания.

В табл. 87 приведены типичные результаты стандартных испытаний термической стабильности товарных реактивных топлив США и Англии на установке CFR Fuel Coker [54, 55, 49].

ТАБЛИЦА 87

Стандартные испытания товарных реактивных топлив США и Англии на установке CFR Fuel Coker

| Топлива Англии | Марки топлив по спецификациям США | | Требования спецификаций | | Результаты испытаний | |
|----------------|-----------------------------------|---------|--|------------------------|--|------------------------|
| | гражданским (ASTM D-1655-61T) | военным | перепад давления ΔP на фильтре за 5 ч мм рт. ст. | состояние трубки баллы | перепад давления ΔP на фильтре за 5 ч мм рт. ст. | состояние трубки баллы |
| Avtur . . . | A | JP-1 | } Менее 305 | } Не более 3 | 4,3; 2,5; 0,25 | 0; 0; 0 |
| Avtag . . . | B | JP-4 | | | 3; 12; 5 | 0; 1; 1 |
| Avcat . . . | A-1 | JP-5 | | | 0; 8,6; 2,5 | 1; 1; 0 |

Как видно из табл. 87, в данном случае топлива не только удовлетворяют требованиям спецификации, но имеют значительный запас качества.

Поскольку при температуре подогревателя установки 149 °С и корпуса фильтра 205 °С запас качества современных товарных топлив велик, некоторые исследователи предполагают, что имеется возможность доведения качества товарных реактивных топлив, предназначенных для дозвуковых самолетов, до уровня требований сверхзвуковых самолетов со скоростью 2—2,5 М. Экономически это наиболее целесообразный путь. Для осуществления

указанной цели предпринимаются большие исследовательские и испытательные работы. Прилагаются усилия не только в области получения удовлетворительного качества топлив, но и усовершенствования конструкции топливной аппаратуры сверхзвуковых самолетов. Например, исключают контакт топлива с каталитически активными металлами: медью и ее сплавами (содержащими более 10% меди), свинцом, марганцем, бериллием, цинком.

Поскольку в дальнейшем предусматривается создание самолетов со скоростью 3 М, рассмотрим возможные температуры нагрева реактивного топлива на примере сверхзвукового самолета, летящего со скоростью 3 М и дальностью полета 6500 км [33]. Такой самолет после взлета достигает скорости 3 М на высоте 20,7 км через 22 мин. При этом топливо нагревается незначительно (до 60—70 °С). Затем самолет со скоростью 3 М летит 104 мин с одновременным увеличением высоты (крейсерский полет). В этих условиях топливо равномерно нагревается до температуры на выходе из фюзеляжных баков 100 °С и на выходе из топливомасляного радиатора (перед форсунками) до 140 °С.

Через 160 мин после взлета самолет совершает посадку. При замедлении полета топливо будет нагреваться еще 10—15 мин и на выходе из топливомасляного теплообменника будет иметь при скорости 3 М температуру 260 °С. Этот короткий период опасен вследствие образования отложений на фильтрах, в форсунках, а также ухудшения теплоотдачи в теплообменниках. Температура несмоленной стенки изолированного крыльевого бака, освобожденного от топлива, к началу крейсерского полета составит 260 °С. К концу полета остаточное и резервное топливо (15%) в фюзеляжном баке будет нагрето до 110 °С. Предполагается, что вследствие окислительных превращений остаточное топливо не будет пригодно для использования по прямому назначению или для смешения со свежим топливом. На земле оно будет слито.

Добавление в стабильное топливо 0,5% топлива, ранее нагретого в полете, приведет к значительному ухудшению качества всей смеси.

В соответствии с намечающимися температурными пределами нагрева топлива в полете при различных сверхзвуковых скоростях на установке CFR Fuel Soker были испытаны топлива при различных условиях (исследовательский метод) с целью определения границы распада топлив. Эта граница характеризовалась температурой топлива на выходе из установки после испытания и температурой металла у выхода топлива. Температурные условия испытания ужесточались в зависимости от назначения топлива. В табл. 88 приведены результаты оценки границ распада различных топлив [33; 53].

Граница распада всех топлив, в том числе специально предназначенных для самолетов со скоростью 3 М, находилась в пределах 176—274 °С. Разрыв между границами распада топлив, предназначенных для самолетов со скоростью 2 М, и товарных

Границы распада топлив, замеренные на установке CFR Fuel Coker при условиях, соответствующих скорости полета 3 М [исследовательский метод]

| Тип топлива | Температура испытания, °С | | | Границы распада на выходе из установки °С | |
|--|---------------------------|----------------------|-----------------|---|----------------------------------|
| | топлива в бике установки | стенки подогревателя | корпуса фильтра | объемная температура топлива | максимальная температура металла |
| Керосин с высокой температурой вспышки (А) | 20 | 150 | 205 | 176 | 226 |
| Широкого фракционного состава (В) | 20 | 150 | 205 | 190 | 246 |
| Керосин глубокой очистки, предназначенный для самолетов со скоростью 2 М | 80 | 190 | 245 | 205 | 270 |
| Для сверхзвуковых самолетов (Jr-6) | 20 | 205 | 260 | 218 | 287 |
| Изоалкановое, предназначенное для самолетов со скоростью 3 М | 150 | 260 | 315 | 274 | 350 |

топлив, используемых в дозвуковой транспортной авиации, составлял всего лишь 15°С. Очевидно, что незначительным регламентированием химического состава современных товарных реактивных топлив удастся обеспечить их удовлетворительную термическую стабильность для самолетов со скоростью 2—2,2 М.

Дизельные топлива

Дизельные топлива в современной структуре потребления нефтепродуктов стоят на одном из первых мест. Их расход намного превышает расход топлив для реактивных и карбюраторных двигателей. Существует множество разновидностей дизельных двигателей. В эксплуатации находится огромный парк от тихоходных до быстроходных двигателей. Соответственно в качестве дизельных топлив используют широкие дистиллятные лигроино-керосино-соляровые фракции; остаточные продукты — мазуты и их смеси.

При эксплуатации большого парка двигателей с воспламенением от сжатия весьма важную роль играют малая стоимость и ресурсы дизельных топлив. Вопрос взаимозаменяемости различных сортов топлив для дизельных двигателей решается легче, чем для воздушно-реактивных. Значительно ниже требования к качеству дизельных топлив. В то же время стабильность их также имеет большое эксплуатационное значение.

В дистиллятных дизельных топливах, полученных из восточных нефтей, содержание серы допускается до 1%, что приблизительно соответствует 6—7% сернистых соединений. В остаточных топливах (мазутах) концентрируется основная часть смолистых и золь-

ных соединений нефтей. В составе дистиллятных топлив могут присутствовать ненасыщенные углеводороды, полученные в процессе термического и каталитического крекинга.

Поскольку молекулярный вес значительно́ части соединений дизельных топлив выше, чем соединений, составляющих реактивные топлива, они обладают большей склонностью к термическому и окислительному распаду.

Очень важно обеспечить стабильность дизельных топлив в условиях длительного хранения. В результате систематического образования твердой фазы, состоящей из продуктов окислительного уплотнения, продуктов коррозии металлов, почвенной пыли и воды, в емкости накапливаются загрязнения. При накоплении растворимых кислородных соединений в дизельных топливах повышается их эмульгирующая способность с водой, увеличивается вязкость и возрастает температура застывания (кристаллизации). Вследствие значительной вязкости дизельных топлив, особенно при пониженных температурах, мелкодисперсная фаза отстаивается медленно. Значительное содержание ее в топливе приводит к увеличению абразивного износа механических деталей топливной системы двигателя. При этом может происходить повышенный износ топливного насоса и форсунок, заедание плунжеров и засорение распылителей.

Таким образом, требования, предъявляемые к дизельному топливу для быстроходных двигателей, несравненно выше, чем для тихоходных. Повышенные требования относятся, главным образом, к чистоте и составу топлив. От этого в значительной мере зависит состояние топливной аппаратуры двигателя, износостойкость гильз и поршневых колец. Агрессивная часть продуктов окисления, сероорганических соединений и вода, содержащиеся в топливе, будут источником коррозии металлов топливной аппаратуры. Неуглеводородные примеси топлив у горячих металлических поверхностей станут причиной образования лаков, нагаров и отложений в камере сгорания, на цилиндрах и на соплах форсунок. О требованиях к чистоте дизельного топлива можно судить по величине допускаемого зазора между деталями топливных насосов — гильзами и плунжерами, который составляет 1—2 мк [56].

Низкая стабильность дизельных топлив приведет к накоплению смол, которые будут отлагаться на иглах распылителей (вследствие чего они могут завестись), а также к закоксовыванию штифтов и сопел форсунок. Нагары и отложения на форсунках нарушают подачу топлива и снижают мощность двигателя. Они вызывают повышенный износ колец и цилиндров двигателя.

Коксовое число является некоторым критерием содержания смол и загрязнений, а также склонности дизельных топлив к окислению. Коксовое число колеблется от 0,05—0,10% для дистиллятных топлив и до 3—4% — для остаточных топлив.

Таким образом, весьма важна чистота и стабильность дизельных топлив при низких температурах в условиях длительного хранения, а затем у горячей части топливной системы (форсунок),

температура которых достигает 160—250 °С, и в камере сгорания. Дизельное топливо не подвергается длительному нагреву в топливной системе при 100—200 °С, как это может быть в реактивных самолетах. Если дизельное топливо испытать на термическую стабильность, то так же, как и при испытании реактивных топлив, в аналогичных условиях образуются осадки, мало отличающиеся по составу. Но количество осадков в дизельных топливах будет больше.

В табл. 89 приведен состав осадков, образовавшихся в дизельных топливах марок ДЛ и ДС (ГОСТ 4749—49) при 150 °С в отсутствие каталитически активных металлов, и отложений, снимаемых с распылителей форсунок дизеля [57].

ТАБЛИЦА 89

Состав осадков и отложений, образующихся в дизельных топливах

| | Состав, % | | | | | |
|--|-----------|-----|-----|-----|------|------------------|
| | С | Н | S | N | O | зольные элементы |
| Отложения, снятые с распылителей форсунок дизеля | 75,3 | 1,8 | 0,9 | 0,2 | 9,8 | 12,0 |
| Осадок из топлива марки: | | | | | | |
| ДЛ | 60,4 | 6,6 | 4,0 | 0,9 | 22,0 | 6,1 |
| ДС | 62,3 | 6,0 | 4,7 | 0,8 | 20,0 | 6,2 |

Как это видно, отложения с распылителей форсунок дизеля отличаются от осадков, полученных при 150 °С, большим содержанием углерода и зольных элементов. У высоконагретой поверхности форсунок идет более глубокая карбонизация твердой фазы, в результате чего образуются низкомолекулярные продукты окисления углеводородов, сернистых и азотистых соединений, которые уносятся потоком топлива и сгорают.

За счет более глубокой карбонизации смол и осадков на горячей поверхности форсунок накапливаются лаки и нагары. Это подтверждается тем, что отложения, снятые с распылителей форсунок дизельного двигателя, содержат намного меньше водорода, серы, азота, кислорода и намного больше углерода и зольных элементов, чем осадки, образовавшиеся в дизельных топливах при 150 °С.

СМОЛЫ

В результате уплотнения продуктов окисления углеводородов, сернистых и азотистых соединений—мономеров в полимеры и термической конденсации сложных молекул образуются смолы. В составе топливных смол всегда обнаруживается значительное количество кислородных, сернистых и азотистых соединений.

В смолы переходит сера даже из малосернистых нефтепродуктов, а азот — из сернистых, в которых содержание азотистых соединений невелико. Так, при длительном хранении дизельных топлив, содержащих 0,89 и 0,37% серы, в выпавших из углеводородного раствора смолах обнаружено соответственно серы 4,87 и 4,08% [58]. Топливные смолы представляют собою полициклические гетероатомные высокомолекулярные соединения. Следует различать смолы, сохраняющиеся в топливе в виде истинного раствора и уплотненные настолько, что образуют выпадающую из раствора вторую фазу.

Наблюдение за дизельными топливами и составляющими их группами углеводородов в течение 2—5 лет при комнатной температуре [59] позволило установить, что наибольшую склонность к смолообразованию проявляют ароматические углеводороды. Такой же вывод был сделан при изучении образования осадков во фракциях 200—350 °С, которые нагревали в контакте с кислородом воздуха до 150—250 °С [60]. Работы [59, 60] как бы подтверждают генетическую связь между содержанием смол и количеством осадков. В дизельных топливах при температуре окружающей среды процесс накопления кислородных соединений и смол на некотором этапе приостанавливался за счет ингибирующего влияния части образовавшихся соединений.

Общее количество выделяемых из дизельных топлив хроматографическим путем кислородных соединений (включая смолы) колеблется в пределах 0,75—3,3%. Менее 1% содержится в прямгонных несернистых дизельных топливах, а наибольшее (3,3%) — в топливе, полученном гидрированием каменноугольной смолы [61].

Увеличение молекулярного веса продуктов окислительного уплотнения, усложнение их структуры, в составе которой становится все больше гетероатомов, происходит с различной скоростью в зависимости от температурных условий, концентрации реагирующих веществ, влияния инициаторов и ингибиторов этих реакций.

Иницирующие или ингибирующие процесс факторы оказывают влияние не только на образование и превращение первичных продуктов окисления — гидроперекисей, но и на последующие стадии образования кислородных соединений — мономеров, а также на скорость и глубину их окислительного уплотнения в полимеры. Окислительное уплотнение мономеров, имеющих молекулярный вес, ненамного отичающийся от «среднего» молекулярного веса компонентов топлива, может быть заторможено химическими средствами, например введением присадок. В этом случае смол в топливе будет меньше, а продуктов окисления мономеров, хорошо растворимых в углеводородной среде, — больше. Такое торможение не ухудшит эксплуатационные свойства топлив. Растворимость смол в топливе при наличии первичных продуктов окисления — мономеров, играющих роль буферных растворителей, будет увеличиваться.

На количественное соотношение мономеров и полимеров, получающихся в процессе окисления углеводов, влияет химическое строение последних. Так, в результате окисления углеводов C_{11} — C_{13} различного строения при $150^\circ C$ в жидкой фазе в течение 100 ч в составе продуктов окисления оказались смол (молекулярного веса 290—600): для α -метилдекалина 19,4%; гептилциклогексана 31,1%; гептилбензола 13%; *n*-ундецена-1 85%. Количество продуктов глубокого уплотнения (асфальтенов, растворимых в серном эфире) содержалось от 27% для α -метилдекалина до нуля для *n*-ундецена-1 [62].

Совершенно очевидно, что оценивать эксплуатационные качества топлив по суммарному количеству кислородных соединений недостаточно. Важно еще представлять себе соотношение мономеров и полимеров, а также насколько быстро изменится содержание последних. По-видимому, возможно затормозить процесс окислительного уплотнения, ограничив его образованием кислородных соединений, растворимых в топливе. Для осуществления такого направленного окисления можно было бы использовать не только определенный углеводородный состав топлив, но и стабилизирующие присадки, тормозящие процесс окислительного уплотнения.

Сложный состав образующихся кислородных соединений затрудняет исследование механизма формирования смол. По-видимому, поэтому при характеристике топлив ограничиваются определением суммарного содержания мономеров и полимеров, определяемых на каком-либо адсорбенте, например силикагеле. В стандартах на реактивные и дизельные топлива предусмотрено определение смол, получаемых в струе воздуха или водяного пара при высокой температуре. Жесткие условия определения сообщают этому показателю весьма условный характер.

На основе известных данных можно сделать вывод, что пути образования смол многочисленны, а процессы, развивающиеся на основе взаимодействия различных химических соединений в окислительной среде, многостадийны.

Как правило, смолы характеризуются высоким иодным числом и, следовательно, ненасыщенными связями. Известно, что ненасыщенные связи активируют окисление метиленовой группы, расположенной в α -положении. При этом ненасыщенная связь в продуктах окисления сохраняется. Такую же активирующую роль играет не только двойная связь, но и фенильный радикал, карбонильная, эфирная и другие функциональные группы. Активация заключается в разрыхлении C — H связи [63], находящейся в α -положении к ненасыщенной связи, что сопровождается понижением ее энергии и, следовательно, более легким присоединением к ней перекисного кислорода, по месту которого происходит дальнейшее наращивание молекулы. Полимеры образуются на основе одноподобных и различных по своей природе мономеров.

Приведем несколько гипотетических сопряженных схем образования нерастворимых в топливе смол из различных химических

оказывают значительное влияние на вязкость углеводородной смеси и температуру ее застывания.

С повышением температуры скорость процессов образования смол в топливе, так же как и первичных продуктов окисления, резко возрастает. Этому способствует и каталитическая активность некоторых тяжелых металлов, особенно меди и ее сплавов, с которыми контактируется топливо. В нагретом топливе увеличивается растворимость мономеров и полимеров окислительного уплотнения. При охлаждении ранее нагретого топлива часть растворенных при нагреве смол выпадает в осадок, обычно вместе с другими примесями в топливе (минеральные примеси, продукты коррозии и износа аппаратуры, влага).

Особенно быстро полимеры образуются у горячих поверхностей, на которые смолы высаживаются из топлива и прилипают, достигая определенной степени окислительного уплотнения. При температуре металлической поверхности выше 200 °С смолы подвергаются дальнейшему уплотнению с образованием лаковой пленки. Такую пленку можно наблюдать на стенках и кольцах поршней двигателя, иглах форсунок. Ее можно удалить с металла лишь при помощи активного растворителя, например ацетона, метанола, дихлорэтана и др. Дальнейший нагрев лаков и смол — полимеров при температуре выше 400 °С приводит к их карбонизации.

Наряду с уплотнением смол происходит отщепление осколочных продуктов и обогащение высокомолекулярного остатка углеродом; особенно интенсивно это наблюдается в высокотемпературных зонах двигателя, где кислорода недостаточно для полного сгорания вещества. Таким образом, на основе глубоких термических превращений смол (уплотнения и деструкции) образуются нагары различной плотности. Рыхлые нагары получаются при медленных процессах термической деструкции, когда в течение всего периода их формирования выделяются газы. Плотные и очень прочные нагары образуются при процессах, протекающих под влиянием высоких температур с большой скоростью, когда газовыделение за счет деструкции полимеров завершается очень быстро.

Изложенные представления о механизме образования в топливах продуктов окисления, растворимых и нерастворимых смол, лаков и нагаров подтверждаются многочисленными экспериментальными данными. Так, кислородные соединения реактивных топлив Т-1 и ТС-1 со значительной частью сернистых и азотистых соединений были задержаны на активированном силикагеле, а затем десорбированы последовательно десорбентами с увеличивающейся полярностью — гептаном, бензолом и метанолом. Более 90% кислородных соединений десорбировалось гептаном (табл. 90) [64]. Гептановые кислородные соединения хорошо растворялись в топливах. Полимеры, десорбированные бензолом и тем более метанолом, в топливах не растворялись.

Кислородные соединения, выделенные из топлив на силикагеле

| Соединения | Из топлива Т-1 | | Из топлива ТС-1 | |
|---------------------|----------------|-------------|-----------------|-------------|
| | вес. % | г/т топлива | вес. % | г/т топлива |
| Десорбированные: | | | | |
| гептаном | 96,93 | 1426 | 92,8 | 1212 |
| бензолом | 2,65 | 39 | 4,2 | 59 |
| метанолом | 0,42 | 6 | 3,0 | 40 |
| Всего | 100 | 1471 | 100 | 1311 |

Небольшое количество нерастворимых полимеров (смола) удерживалось в топливе буферным растворителем, которым в данном случае служило гептановое кислородное соединение.

Кислородные соединения, выделенные гептаном, вводили в различных количествах в топлива, из которых они предварительно были удалены путем перколяции через активированный силикагель. Истинный раствор, полученный при смешении этих соединений с топливом, хранили в различных условиях (с доступом и без доступа воздуха, на свету и в темноте). Через 25 дней хранения в системе топливо — растворенные кислородные соединения образовывалась мелкодисперсная суспензия.

В процессе хранения кислородные соединения уплотнялись и выпадали из раствора в виде вязкого коагулята и, наконец, твердой фазы. Через 200—300 дней большая часть растворенных кислородных соединений превратилась в нерастворимые в топливе полимеры. После оседания полимеров топливо осветлилось. Через некоторое время выпавшие полимеры вызвали вторичный процесс окисления и накопления сначала растворимых кислородных соединений, что можно было наблюдать по потемнению топлива, фиксируемому на фотометре Пульфриха. То же было отмечено в присутствии нерастворимых бензольных и метанольных смол [65].

На рис. 65 показано изменение агрегатного состояния кислородных соединений в топливах при их длительном хранении. Кислородные соединения и смолы, выделенные из топлив, исследовали при помощи инфракрасной спектроскопии. Если расположить спектрограммы выделенных соединений по мере увеличения молекулярного веса этих соединений (рис. 66), то можно заметить последовательное уменьшение величины пропускания, характерной для определенных функциональных групп. Это подтверждает сделанный вывод о том, что уплотнение кислородных соединений (образование полимеров) происходит за счет «разрастания» молекул по месту свободных функциональных групп [66]. Чем крупнее молекула смолистых соединений, тем меньше остается свободных функциональных групп.

То же было показано при исследовании структуры окисленных битумов [67]. В окисленном битуме, который можно рассматривать как полимер, образовавшийся в условиях высокотемпературного окислительного уплотнения органических соединений с углеводородными радикалами, количество активных кислородных функциональных групп значительно снижается, поскольку процесс окисления сопровождается образованием сложных эфиров с кислородными мостиками в молекулах смол и асфальтенов.

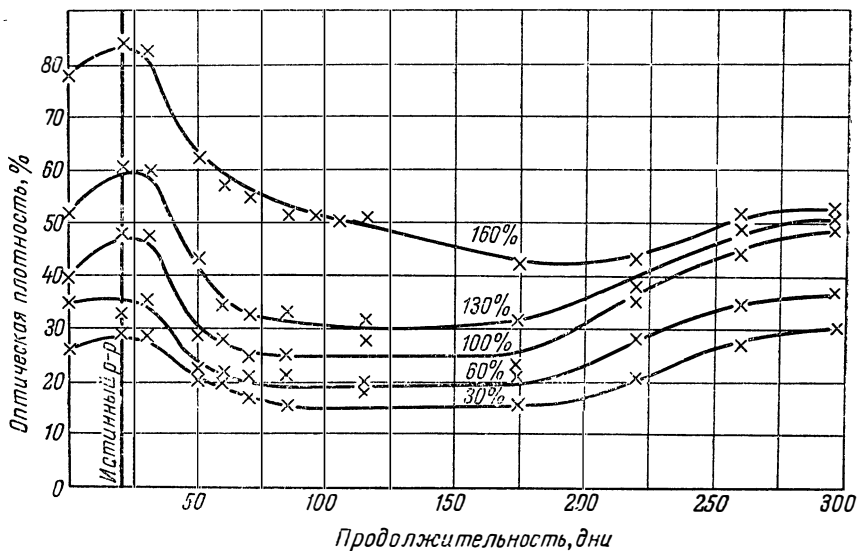


Рис. 65. Изменение оптической плотности обессмоленного топлива Т-1 после введения от 30 до 160% гептановых смол от их первоначального содержания (хранение на рассеянном свете в контакте с воздухом).

Современные и перспективные топлива должны возможно меньше содержать углеводородов и неуглеводородных примесей, из которых в данных эксплуатационных условиях могут образоваться смолы [68].

ОСАДКИ

Осадки в топливах образуются в результате коллоидно-химических и физических процессов взаимодействия органических продуктов окислительного уплотнения: сернистых, азотистых и кислородных соединений и неорганической части, к которой относятся вода, почвенная и атмосферная пыль, продукты коррозии и износ металлов.

Чем выше температура, воздействию которой подвергается топливо, тем больше образуется осадков, причем доля в них органической части возрастает. С повышением температуры в значи-

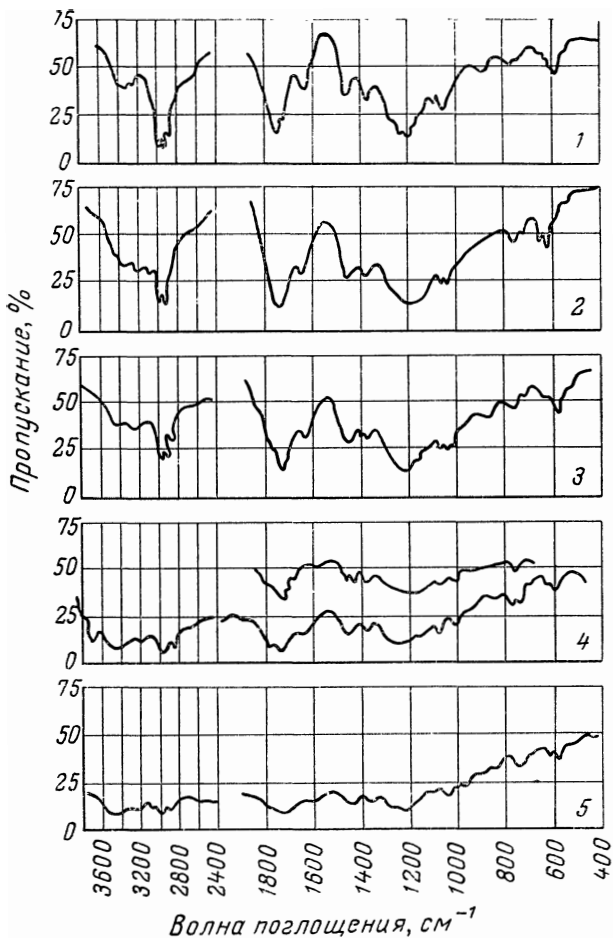


Рис. 66. Инфракрасные спектры смол, нерастворимых в среднедистиллятных топливах прямой перегонки; смолы образовались:

1 — при герметичном хранении на свету смеси обессмоленного топлива ТС-1 и гептановых смол (слой 0,01 мм); 2 — при хранении на свету с доступом кислорода смеси обессмоленного топлива ТС-1, гептановых смол и 0,005% стабилизирующей присадки (слой 0,01 мм); 3 — при хранении на свету с доступом кислорода смеси обессмоленного топлива ТС-1 и гептановых смол (слой 0,01 мм); 4 — при герметичном хранении на свету смеси обессмоленного топлива ТС-1 и бензольных смол (таблетки КВг — 0,32 и 0,12%); 5 — при герметичном хранении на свету смеси обессмоленного топлива ТС-1 и метанольных смол (таблетки КВг — 0,29%).

тельной степени усиливаются в топливе процессы окисления и окислительного уплотнения нестабильных в данных условиях компонентов, коррозии металлов и износа трущихся пар механизмов. При элементарном анализе в осадках всегда обнаруживаются углерод, водород, сера, азот и особенно много кислорода. Неорганическая их часть состоит из железа, кремния, меди, алюминия, натрия, кальция и других элементов. В осадках всегда присутствуют металлы, с которыми непосредственно контактируются топливо, их окислы и сульфиды.

Осадки получают и при низких температурах в условиях длительного хранения топлива.

Низкотемпературные осадки на 70—80% состоят из продуктов коррозии емкостей, чаще всего окислов железа, остальное составляет вода, смолы, образование и накопление которых протекает с малой скоростью, и загрязняющие топливо вещества биологического происхождения.

Плотность осадков велика и намного превышает плотность топлива. После того как частицы осадка достигают достаточно больших размеров, они отделяются от топлива при его отстое или на фильтрующих перегородках. Скорость оседания частиц определяется их весом, поверхностью и вязкостью жидкой среды, изменяющейся с температурой.

В топливе образуются частицы загрязнений, состоящие из воды, смол и минеральных веществ. Первоначальный размер частиц менее 1 мк, что позволяет рассматривать систему как коллоидную. В дальнейшем происходит коагуляция мелкодисперсной фазы и последующее агрегирование укрупненных частиц загрязнений. Таким образом, топлива загрязняются не только твердыми частицами, механически попавшими извне. Основная часть загрязнений формируется непосредственно в топливе. Под микроскопом при 100—500-кратном увеличении в 1 мл среднестиллятного топлива насчитываются тысячи частиц размером 1—20 мк.

При рассмотрении на электронном микроскопе (увеличение в 10 000 раз) отфильтрованного современными средствами топлива видны частицы самой различной формы в причудливом сочетании друг с другом.

Было замечено, что размер частиц загрязняющей топливо твердой фазы непостоянен. Он изменяется даже тогда, когда топливо изолировано от внешней среды и находится в стеклянной таре. Так, в дизельном топливе, хранившемся в герметично закрытых стеклянных бутылках при 43°C в течение 12 недель, максимальный размер частиц увеличился с 2,8 до 10,4 мк. Одновременно увеличилось и абсолютное содержание загрязнений [69]. Содержание твердых загрязнений в товарных реактивных топливах перед заправкой самолетов составляет 0,5—2 г/т, а растворенной воды содержится 0,001—0,006 вес. % [70].

В холодное время часть нерастворимых смол выпадает из топлива и прочно пристает к стенкам емкости.

В составе топливных загрязнений находится пленочная, капиллярная и поровая вода [71]. Пленочная вода перемещается из мест с большей толщиной пленки в места с меньшей ее толщиной. Капиллярная вода находится в щелях твердой частицы. Поровая несвязанная вода находится в пространстве между твердыми частицами, а ее перемещение зависит от действия капиллярных сил. Высокая поверхностная активность воды сообщает ей роль вещества, «собирающего» мелкодисперсную фазу в углеводородной среде в крупные агрегаты. Это свойство используется и в заводских условиях (но не в условиях эксплуатации) при очистке топлив обработкой водяным паром, промывкой холодной или горячей водой и с последующим отстоем.

Значительная часть смолистых, минеральных и других загрязнений обычно сосредоточивается на границе раздела фаз топливо—вода (конденсат) [72—74].

На поверхностно-активных свойствах воды основан простой, но эффективный метод контроля склонности реактивных топлив к эмульгированию и загрязненности (метод ASTM Д-1094) [53]. По этому методу в стеклянном градуированном цилиндре (с пробкой) емкостью 100 мл смешивают 80 мл испытуемого топлива и 20 мл дистиллированной воды. Если после встряхивания и пятиминутного отстоя смеси мениск раздела фаз быстро и четко восстанавливается, оставаясь чистым и прозрачным, значит, топливо не склонно к эмульгированию с водой и свободно от загрязнений. В противном случае поверхность мениска становится серой, а твердые частицы, имеющие более крупные размеры, отчетливо видны на границе раздела фаз. Капля воды в топливе как бы притягивает и всасывает в себя твердую мелкодисперсную фазу, окружающую ее в топливе. На этой основе образуются крупные агрегированные системы загрязнений и воды. Активность воды — одна из важнейших причин необходимости своевременного и систематического отделения ее нерастворенной части от топлива путем его отстаивания.

Почвенная пыль, находящаяся в атмосфере, состоит на $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ из неорганических веществ, главным образом кварца (песка) и полевого шпата (глины). Остальное представляет собою органическое вещество, количество которого зависит от характера почвенного покрова и состава почвенного слоя. Размер частиц почвенной пыли 0,1—1 мк. Пылинка диаметром 1 мк весит около 10^{-10} г. Скорость оседания частиц пыли в воздухе при полном безветрии зависит от их размера. Частицы радиусом менее 0,01 мк могут практически бесконечно находиться во взвешенном состоянии. В топливе противодействуют оседанию пыли вязкость среды, изменяющаяся с температурой, и конвекционные токи жидкости. Чем вязче среда и меньше частица, тем медленнее она оседает в топливе. Твердые частицы размером 5 мк в авиационном бензине оседают за 40 мин, в реактивном топливе типа Т-2 — за 3 ч, а в керосине — за 6 ч [75].

Таким образом, почвенная пыль может долго оставаться во взвешенном состоянии в топливе, вовлекаясь в процесс образования более крупных частиц осадков.

Итак загрязнения в углеводородных смесях являются продуктами физического взаимодействия воды, минеральных примесей и смолистых органических соединений. Эти компоненты образуют в углеводородной среде гетерофазную мелкодисперсную систему с начальным размером частиц, характерным для коллоидной системы. Накопление продуктов, загрязняющих топлива, зависит от условий хранения, транспортирования и применения топлив. С повышением температуры топлива процессы, вызывающие появление загрязнений, резко интенсифицируются. Минеральные вещества являются центрами, вокруг которых формируются укрупненные частицы загрязнений с участием вязких смол, обладающих клеящими свойствами. В присутствии в топливе эмульсионной воды, играющей как бы «собирательную» роль, агрегирование частиц загрязнений ускоряется.

Рассмотрим некоторые закономерности образования загрязнений в углеводородных смесях. Полярность характеризуется диэлектрической проницаемостью, которая для воды в десятки раз больше, чем для углеводородов и даже для некоторых кислородсодержащих органических соединений. Ниже приведены диэлектрические проницаемости ϵ некоторых продуктов [75]:

| | |
|-------------------------------------|-----|
| Вода | 81 |
| Бензол | 2,3 |
| Гексан | 1,9 |
| <i>n</i> -Октиловый спирт | 3,4 |

Такие группы в органических соединениях, как —ОН, —NO₂, —COOH, —NH₂ и др., придают молекуле полярность и создают вокруг нее очень высокое силовое поле. Если эти силы нейтрализуются, то межмолекулярное притяжение будет мало.

Поверхностно-активные вещества, концентрируясь на различных поверхностях раздела, образуют тончайшие адсорбционные слои, резко изменяющие молекулярную природу и свойства поверхностей. При этом изменяется также кинетика процессов перехода веществ через поверхности раздела фаз и условия взаимодействия соприкасающихся фаз. К таким процессам относится коагуляция частиц [76].

Углеводородные смеси, в которых образуются смолистые вещества, представляют системы, которые следует отнести к полуколлоидам. Эти системы содержат в заметном количестве истинно растворенную часть вещества (продукты окисления), являющегося материалом для образования в последующем коллоидной системы. По мнению П. А. Ребиндера [77], такие системы являются настоящими двухфазными коллоидами, микрогетерогенными системами с предельно высокой дисперсностью. Понятие агрегативной неустойчивости для них отпадает. Система еще больше услож-

няется тем, что она содержит мелкодисперсную фазу, состоящую из воды и минеральных примесей.

Микрогетерогенные системы, какими с некоторого момента становятся углеводородные смеси с загрязняющими их частицами, отличаются большой поверхностью раздела, на которой может совершаться работа за счет поверхностной энергии. Поверхности, образованные полярными молекулами, хорошо адсорбируют такие же молекулы и значительно хуже адсорбируют неполярные. В этом заключается одна из причин укрупнения смолистых частиц и капель воды. Скоагулировавшиеся частицы укрупняются и сепантируют гораздо быстрее, чем их первичные частицы. На скорость коагуляции в большой степени влияет температура. С повышением температуры уменьшается вязкость среды, увеличивается число столкновений и слипаний частиц, а следовательно, и интенсивность их коагуляции. Данные табл. 91 хорошо иллюстрируют изменение крупности частиц осадка с увеличением температуры нагрева топлив [78].

ТАБЛИЦА 91

Изменение крупности частиц осадка в нагреваемых реактивных топливах

| Температура нагрева в течение 6 ч °С | Количество образовавшегося осадка мг/100 мл топлива | Количество осадка (в вес. %), задержанного на ситах со стороны отверстия, мк | | | |
|--------------------------------------|---|--|------|------------|------|
| | | 20 | 40 | 60 | 120 |
| Топливо Т-1 | | | | | |
| 120 | 5,2 | 24 | 2,3 | Отсутствие | |
| 150 | 7,0 | 49 | 7 | 5 | 1,5 |
| 200 | 2,0 | 100 | 100 | 47,5 | 15 |
| 250 | 1,7 | 100 | 100 | 53 | 18 |
| Топливо ТС-1 | | | | | |
| 120 | 3,4 | 24,6 | 2,9 | Отсутствие | |
| 150 | 6,5 | 66 | 51 | 34 | 5 |
| 200 | 1,9 | 100 | 100 | 44,4 | 15 |
| 250 | 1,0 | 100 | 100 | 60 | 30 |
| Топливо Т-5 | | | | | |
| 120 | 1,9 | 26,4 | 5,2 | Отсутствие | |
| 150 | 5,0 | 61 | 33,4 | 32 | 4 |
| 200 | 0,6 | 100 | 100 | 54 | 38,5 |
| 250 | 0,4 | 100 | 100 | 63,4 | 44,5 |

Как видно из табл. 91, с повышением температуры весовое количество образующегося в топливе осадка снижается, что объясняется уменьшением интенсивности окисления вещества в жидкой фазе по мере приближения температуры топлива к температуре его кипения. Частицы, образующиеся в топливах при 120 °С, поч-

ти целиком проходят через сита со стороны отверстия 40 мк, а образующиеся при 250 °С полностью задерживаются. Для того чтобы судить об эксплуатационных качествах топлива, мало знать весовое количество осадка, образующегося при той или иной температуре; важно знать, какова величина частиц осадка.

Мелкие частицы осадка обладают склонностью присоединяться к более крупным, способствуя таким образом дальнейшему их росту в топливе [79]. Частицы неправильной формы, какую имеют топливные загрязнения, коагулируют с большей скоростью.

В зависимости от физических условий (перемещение топлива, температура и др.) коагуляция мелкодисперсной фазы может происходить с различной скоростью. В обычных условиях хранения топлив она протекает медленно и находится в динамическом равновесии с процессами уплотнения смол в топливе и с проникновением в топливо загрязнений и влаги из внешней среды.

Наиболее выгодно, чтобы в углеводородной смеси коагуляция мелкодисперсной фазы происходила с максимальной скоростью. Тогда загрязнения на фильтрующих элементах и в процессе отстоя отделялись бы с большей полнотой и очистка топлив была бы радикальной.

О типичном составе загрязнений можно судить по данным табл. 92.

В этой таблице приведен состав загрязнений (осадков), образовавшихся в товарных реактивных топливах и крекинг-керосинах при 120 °С. Нагрев продолжался 6 ч при перемешивании в контакте с бронзой и кислородом воздуха [80].

Количество осадков, состоящих из органической и минеральной части, не превышает для топлив прямой перегонки 2—10% от всей суммы кислородных, сернистых и азотистых соединений, отделяемых на силикагеле. Для крекинг-керосинов эта величина еще меньше — 0,5—1,5%, хотя абсолютные значения намного выше, чем в топливах прямой перегонки. Осадки формируются из полимеров и соединений с зольными элементами (металлы, их окислы, минеральная пыль). Во всех осадках обнаруживается большое содержание меди, поскольку топлива нагревали в контакте с бронзой. Меди больше в тех случаях, когда топливо содержало агрессивные по отношению к металлу соединения (меркаптаны, кислоты и др.). Таким образом, продукты коррозии меди оказались составной частью осадков. В этих же осадках обнаружены железо, кремний и другие элементы, появившиеся в топливе за счет коррозии железной аппаратуры, почвенной пыли и др.

В осадках, образующихся в результате окисления (12 ч при 140 °С) сернистых дизельных топлив (содержание серы 0,03—1,6%), обнаружены кислые, средние эфиры серной и сульфоновой кислот, эфиры карбоновых оксикислот и даже свободная серная кислота [81]. Образование свободной серной кислоты косвенно подтвердилось при анализе дизельных масел транспортных тепловозов [82]. Такие «кислые» осадки являются причиной усиле-

Осадки реактивных топлив и крекинг-керосинов

| Топливо | Содержание в топливе до нагрева. % | | | Количество осадка после нагрева топлива | | Состав осадков. % | | | | | | Состав золы осадков. % | | | | | |
|------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------------------|---|-----------|-------------------|------|-------|------|-------|-------------------------|------------------------|-------|------|-------|-----|-----|
| | общей серы | меркаптановой серы | кислородных соединений и смол | вес. % | мг/100 мл | C | H | S | N | O | сумма зольных элементов | Cu | Na | Si | Fe | Mg | Al |
| T-1 | 0,037 | Отсутствие | 0,174 | 0,003 | 2,6 | 33,73 | 5,41 | 5,99 | 1,03 | 46,56 | 7,28 | 23,8 | — | 5,0 | 0,6 | 0,3 | сл |
| ТС-1 | 0,18 | 0,003 | 0,065 | 0,002 | 1,5 | 29,1 | 5,36 | 8,14 | 0,67 | 49,68 | 7,05 | 33,0 | Следы | 8,0 | Следы | 0,7 | 0,3 |
| ТС-1 | 0,22 | 0,047 | 0,103 | 0,007 | 5,5 | 7,93 | 1,85 | 10,21 | 0,25 | 39,32 | 40,40 | 46,6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | сл | сл |
| T-2 | 0,22 | 0,052 | 0,041 | 0,003 | 2,5 | 11,65 | 2,62 | 9,56 | 0,93 | 24,04 | 51,20 | 49,2 | 5,0 | 10,0 | 3,0 | 5,0 | 0,5 |
| Крекинг-керосин: | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| образец I | 0,941 | 0,006 | 0,632 | 0,0025 | 19,0 | 50,33 | 5,50 | 4,25 | 2,3 | 19,42 | 18,2 | 52,0 | 5,0 | 10,0 | 0,8 | 8,0 | 3,0 |
| образец II | 0,506 | 0,0057 | 0,474 | 0,007 | 56,0 | 51,33 | 5,75 | 8,10 | 2,7 | 23,63 | 8,45 | 47,0 | 1,0 | 7,5 | 0,3 | 0,6 | 0,7 |

ного износа топливной аппаратуры дизелей и нарушения нормальной подачи топлива вследствие зависания игл форсунок и закупорки отверстий распылителей. Замечено также, что в дизельных топливах каталитического крекинга осадки образуются в результате взаимодействия сульфоновых кислот (получающихся при окислении ароматических тиолов) с другими продуктами окисления, а также с пирролами и индолами [44].

Чистота дизельных топлив важна не менее, чем чистота авиационных топлив. Повышенное содержание загрязнений в дизельных топливах приводит не только к забивке топливных фильтров, но и к форсированному износу насосов и форсунок, к потере герметичности в системе и т. д. Так, частицы размером более 10 мк вызывают в двигателе ДТ-54 недопустимые износы плунжерных пар топливного насоса, имеющих зазоры 1,5—2,5 мк [83]. Для обеспечения длительной работы топливной аппаратуры дизелей в топливе не должно быть частиц загрязнений размером более 2 мк [84]. С точки зрения износа аппаратуры наиболее опасны загрязнения, имеющие размер частиц 6—12 мк [85]. При уменьшении частиц загрязнений примерно вдвое продолжительность работы топливной аппаратуры повысилась втрое. Ниже показано влияние очистки дизельного топлива на срок службы сопряженных пар топливной аппаратуры дизелей:

| Тонкость фильтрации мк | Относительный срок службы сопряженных пар топливной аппаратуры |
|----------------------------|---|
| Нефильтрованное топливо | 1 |
| 24 | 1,3 |
| 19 | 1,8 |
| 13 | 3,5 |
| 5 | 8,5 |

Более подробно о процессах формирования осадков, загрязняющих топлива, и их влиянии на эксплуатационные свойства топлив сообщается в работе [86].

Литература

1. Коттрелл Т., Прочность химической связи, Издатинлит, 1954.
2. Vonnier I. M., de Gaudemar G., Rev. l'Inst. Franc. Pétr., 17, № 6, 852 (1962).
3. Тихомиров Н. Н., Воеводский В. В., ДАН СССР, 79, № 6, 993 (1951).
4. Багдасарьян Х. С., ЖФХ, 23, № 11, 1375 (1949).
5. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Усп. хим., 19, № 5, 545 (1950).
6. Левина Р. Я., Гольдштейн Б. А., ДАН СССР, 71, № 1, 65 (1950).
7. Несмеянова О. А., Лукина М. Ю., Казанский Б. А., ДАН СССР, 153, № 1, 114 (1963).
8. Лукина М. Ю., Несмеянова О. А., Хотимская Г. А. и др., ДАН СССР, 153, № 3, 652 (1964).
9. Несмеянова О. А., Лукина М. Ю., Казанский Б. А., ДАН СССР, 153, № 2, 357 (1963).

10. Johns I. B., McElhill E. A., Smith J. O., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1**, № 1, 2 (1962).
11. Blake E. S., Hammann W. C., Edwards J. W. a. al., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, № 1, 87 (1961).
12. Fabuss M. A., Borsanyi A. S., Fabuss B. M., Smith J. O., *J. Chem. Eng. Data*, **8**, № 1, 64 (1964).
13. Johns I. B., McElhill E. A., Smith J. O., *J. Chem. Eng. Data*, **7**, № 2, 277 (1962).
14. Гаврилов Б. Г., Багратьян Л. С., *ЖОХ*, **26**, № 6, 1586 (1956).
15. Madison J., Roberts R., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, № 2, 237 (1958).
16. Сергиенко С. Р., Гордаш Ю. Т., *ДАН БССР*, **2**, № 7, 294 (1958).
17. Schwarz M., *Chem. Rev.*, **47**, 172 (1950).
18. Horrex C., Miles S. E., *Disc. Faraday Soc.*, № 10, 187 (1951).
19. Varga J., Hesp V., Kocsis E., *Mag. tud. akad. Kém. tud. oszt. Köz.*, **8**, № 2—3, 345 (1957).
20. Иванов К. И., Савинова В. К., Жаховская В. П., *Нефтехимия*, **3**, № 3, 352 (1963).
21. Варфоломеева Е. К., *Укр. хим. ж.*, **21**, № 2, 218 (1955).
22. Зайков Г. Е., Майзус З. К., *Изв. АН СССР, ОХН*, № 7, 1175 (1962).
23. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М., *Усп. хим.*, **26**, № 4, 416 (1957).
- 23а. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К., *Ценные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*, Изд. «Наука», 1965.
24. Бах А. Н., *ЖРФХО*, **29**, 373 (1897).
25. Engler C., *Ber.*, **30**, 660 (1897).
26. Семенов Н. Н., *Ценные реакции*, Госхимиздат, 1934.
27. Эмануэль Н. М., *ДАН СССР*, **45**, № 4, 603 (1954).
28. Hock H., Siebert M., *Ber.*, **87**, № 4, 546 (1954).
29. Russell G. A., *Peroxid Reaction Mechanisms*, Interscience Publishers, 1960, p. 107.
30. Twigg G. H., *Chem. Ind.*, № 4 (1962).
31. Wallace Th. J., *Adv. Petrol. chem. Ref.*, **9**, 353 (1964).
32. Moss S. J., Steiner H., *J. Chem. Soc.*, 2372 (IV, 1965).
33. Dukek W. G., *Air World*, **17**, № 5, 119 (1965).
34. Serif G. S., Hunt C. F., Bourgas A. N., *Canad. J. Chem.*, **31**, № 12, 1229 (1953).
35. Завгородний С. В., *Усп. хим.*, **30**, № 3, 345 (1961).
36. Башкиров А. Н., Чертков Я. Б., *Изв. АН СССР, ОТН*, № 7, 817 (1947).
37. Башкиров А. Н., Чертков Я. Б., *ДАН СССР*, **78**, № 3, 473 (1951).
38. Riche A., *Angew. Chem.*, **50**, 520 (1937).
39. Иванов К. И., *Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов*, Гостоптехиздат, 1949.
40. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Афанасьева Н. А., *ЖПХ*, **33**, № 12, 1883 (1960).
41. Маньковская Н. К., Москвина Г. И., *Химия и технология топлив*, № 7, 32 (1956).
42. Иванов К. И., *ДАН СССР*, **160**, № 1, 115 (1965).
43. Большаков Г. Ф., *Химия и технология топлив и масел*, № 1, 55 (1964).
44. Offenhauser R. D., Vreppan J. A., Miller R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, № 10, 1265 (1957).
45. Oswald A. A., *J. organ. Chem.*, **24**, 443 (1959).
46. Oswald A. A., Noel F., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, № 2, 294 (1961).
47. Oswald A. A., *J. Org. Chem.*, **26**, № 3, 842 (1961).
48. Фрейдлина Л. Х., Назарова Н. М., Бадалова Д. Л., *Нефтехимия*, **4**, № 6, 839 (1964).
49. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гуллин Е. И., *Топлива для реактивных двигателей*, изд. «Недра», 1964.
50. Dukek W. K., *Flug.-Rev.*, № 4, 23 (1964).

51. Mail P. G., Hawks W. R., Edgington P. J., Erdöl u. Kohle, 18, № 6, 441 (1965).
52. Aircraft Eng., 37, № 7, 218 (1965).
53. 1961 Book of ASTM Standards, part Petroleum Products a. Lubricants, p. 870, D1660-61T.
54. Keif A., Am. Aviat., 29, № 11, 46 (1856).
55. Aviation Products Handbook, Socony Mobil Oil Comp. inc., 1962.
56. Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1955.
57. Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Каплан З. Г., Изв. высш. учебн. зав., Нефть и газ, № 8, 69 (1965).
58. Thompson R. B., Druge L. W., Chenicek I. A., Ind. Eng. Chem., 41, № 12, 2715 (1949).
59. Сергиенко С. Р., Галич П. Н., ЖПХ, 30, № 11, 1653 (1957).
60. Бушуева Е. М., Бесполов И. Е., Химия и технология топлив и масел, № 8, 49 (1963).
61. Энглин Б. А., Клопов Б. Н., Степанова Л. С., Резвина С. А., ЖПХ, 32, № 12, 2733 (1959).
62. Сергиенко С. Р., Галич П. Н., ЖПХ, 28, № 7, 735 (1955).
63. Kern W., Willersin H., Angew. Chem., 67, № 19—20, 573 (1955).
64. Чертков Я. Б., Энглина Г. Б., Химия и технология топлив и масел, № 3, 55 (1965).
65. Чертков Я. Б., Энглина Г. Б., Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭнефтегаз, № 3, 24 (1965).
66. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А., Энглина Г. Б., Химия и технология топлив и масел, № 2, 47 (1966).
67. Сергиенко С. Р., Корчагина В. И., Галич П. Н. и др., Труды Института нефти АН СССР, 12, 187 (1964).
68. Чертков Я. Б., Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах, Изд. «Химия», 1964.
69. Rowe F. G., Nicolaussen N. F., Petrol. Eng., 29, № 13, C-45 (1957).
70. Hawks W. R., Edgington P. G., Proceeding of the 6th World Petrol. Congr. Sect. 6, paper 7, 1963.
71. Жужиков В. А., Фильтрование, теория и практика разделения суспензий, Госхимиздат, 1961.
72. Николаева В. Г., Рябов М. Н., Иванюков Д. В. и др., Химия и технология топлив и масел, № 5, 26 (1962).
73. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Нефтяник, № 3, 13 (1958).
74. Иванов И., Нефтяник, № 12, 27 (1958).
75. Льюис И., Скуайрс Л., Брутон Д., Химия коллоидных аморфных веществ, Издатинлит, 1948.
76. Ребиндер П. А., Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности, Труды I Всесоюзного совещания, Гостоптехиздат, 1961.
77. Ребиндер П. А., Ж. Коллоид. хим., 20, вып. 5, 528 (1958).
78. Чертков Я. Б., Шагин В. М., Химия и технология топлив и масел, № 11, 23 (1959).
79. Думанский А. В., Учение о коллоидах, Госхимиздат, 1948.
80. Чертков Я. Б. и др., Эксплуатационные свойства реактивных топлив при повышенных температурах, ГОСИНТИ, 1959.
81. Рубинштейн И. А., Соболев Е. П., Резвина С. Л., Химия и технология топлив и масел, № 10, 48 (1963).
82. Васильева В. В., Труды Всесоюзного научно-исследовательского института железнодорожного транспорта, вып. 251, 26 (1963).
83. Селиванов А. И., Дизельная топливная аппаратура, Сельхозгиз, 1954.
84. Richter K., Kraftfahrzeug, 4, № 1, 2 (1954).
85. Austen C. W., Goodridge C. H., Gas. Oil Power, 46, № 555 (1951).
86. Чертков Я. Б., Рыбаков К. В., Зрелов В. Н., Предотвращение загрязнений и очистка топлив, ЦНИИТЭнефтегаз, 1963.

ПРИСАДКИ К ТОПЛИВАМ

Издавна известны попытки улучшить качество углеводородных топлив введением небольших количеств активных химических веществ — присадок. В настоящее время в этой области достигнуты значительные успехи. Трудности подбора эффективных присадок в том, что механизм их действия изучен мало; подбор присадок, по крайней мере на начальной стадии работы, носит в известной степени эмпирический характер. Важно, чтобы присадки, улучшая одни качества, не ухудшали другие качества топлив и их характеристику в целом. Лучше всего применять полифункциональные присадки. При введении в топливо нескольких присадок необходимо, чтобы их эффективность сохранялась независимо друг от друга, а нежелательное взаимодействие исключалось. Эффективность присадок должна сохраняться в течение всего периода хранения и эксплуатации топлива. Вводить их в топливо нужно на нефтеперерабатывающих заводах, что не должно вызывать особых затруднений. Необходимо, чтобы они хорошо растворялись в топливах и не увеличивали их токсичность и пожарную опасность.

Метод улучшения качества топлив путем введения эффективных присадок обычно весьма экономичен; он намного дешевле любого другого процесса переработки топлива, осуществляемого с той же целью. Сложность заключается в подборе присадки с достаточной эффективностью по отношению к топливам различного химического состава.

Наиболее распространены присадки, улучшающие антидетонационную характеристику бензинов и повышающие стабильность к окислению преимущественно легких дистиллятных топлив при их длительном хранении. Повышенные требования к качеству топлив послужили стимулом для разработки самых различных присадок, которые устраняют те или иные дефекты товарных топлив, получаемых по освоенной технологии. Без использования присадок для достижения таких же качественных характеристик пришлось бы прибегнуть к дополнительным сложным технологическим процессам переработки.

В настоящее время мы располагаем огромным патентным фондом на топливные присадки самого различного назначения. Не

все присадки достаточно эффективны и универсальны по отношению к топливам в условиях эксплуатации. Многие из них плохо совместимы с другими присадками. Однако известны весьма эффективные присадки, при помощи которых достигается значительное улучшение качества топлив.

Для среднестиллятных топлив можно предложить следующую классификацию присадок по их основному назначению: антиокислительные — для длительного хранения топлив и деактивирующие каталитически агрессивные металлы в топливе; повышающие термическую стабильность топлив; депрессорные, понижающие температуру кристаллизации топлив; антикоррозионные; противоизносные; повышающие чистоту топлив; предотвращающие образование кристаллов льда в топливах; повышающие цетановое число дизельных топлив; предотвращающие накопление статического электричества (см. гл. VIII); биоцидные (см. гл. XII).

Некоторое представление об объеме потребления присадок дают сведения, приведенные в табл. 93 [1].

ТАБЛИЦА 93

Потребление присадок к реактивным топливам в США (в т)

| Присадки | Год | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|
| | 1963 | 1964 | 1965 | 1966 |
| Против образования кристаллов льда | 22 680 | 23 040 | 23 310 | 23 715 |
| Противокоррозионные | 570 | 585 | 594 | 608 |
| Антиокислительные | 504 | 513 | 524 | 526 |
| Деактиваторы металлов | 116 | 119 | 122 | 128 |
| Всего | 23 870 | 24 257 | 24 550 | 24 977 |

После 1970 г. в связи с оснащением авиации сверхзвуковыми самолетами расход топлив и присадок к ним значительно увеличится.

Из присадок к реактивным топливам первое место по расходуемому количеству занимает присадка, предотвращающая образование кристаллов льда. Столь значительная разница в потреблении ее по сравнению с другими объясняется высокой дозировкой этой присадки. Ее вводят в топливо в количестве 0,2—0,3%, т. е. в 50—100 раз больше, чем присадки иного назначения.

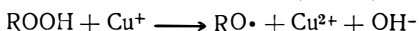
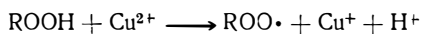
Рассмотрим различные группы присадок к топливам по их назначению и некоторые взгляды на механизм их действия.

**АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ
И ДЕАКТИВАТОРЫ МЕТАЛЛОВ**

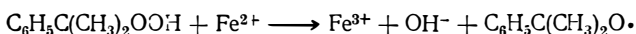
В одинаковых температурных условиях автоокисление топлив под катализирующим влиянием некоторых факторов может ускориться или замедляться. Автоокисление резко ускоряется иници-

ирующими катализаторами, являющимися донорами свободных радикалов, например гидроперекисями, а также вторичными катализаторами, ускоряющими распад перекисей на свободные радикалы, например солями и окислами тяжелых металлов: железа, меди, марганца и др. Так, окись меди как инициатор окисления oleфинов в пять раз эффективнее циклогексангидроперекиси, в два раза эффективнее перекиси бензоила и несколько эффективнее азоизобутиронитрила [2].

Схемы реакций окислительно-восстановительного характера следующие [3]:



или



Одна молекула гидроперекиси восстанавливает Cu^{2+} до Cu^+ , а сама дегидрируется. Другая молекула гидроперекиси, восстанавливаясь, окисляет Cu^+ до Cu^{2+} . Образующиеся радикалы $\text{ROO}\cdot$ и $\text{RO}\cdot$ инициируют цепную реакцию автоокисления. Ионы H^+ и OH^- соединяются в воду. Таким образом, Cu^{2+} катализирует распад перекисей. Это одна из причин значительного повышения скорости и глубины автоокисления в присутствии тяжелых металлов. Поэтому при конструировании топливных систем необходимо ограничить, насколько это возможно, использование меди и ее сплавов.

В практике широко распространены процессы удаления из топлив меркаптанов растворами солей меди. Остающиеся после этого в топливе ионы меди могут ускорить автоокисление топлив. В этом случае к топливу добавляют 0,001—0,0005% хелатных (комплексобразующих) присадок из семейства шиффовых оснований, например $\text{N,N}'$ -дисалицилиден-1,2-пропандиамин [4]. Активность таких соединений проявляется лишь в присутствии металлов. Они предотвращают образование комплекса: ион-металл — гидроперекись. Однако хелатные соединения в известных условиях могут сами подвергаться окислению с образованием выпадающего из топлива соединения [5].

К антиокислительным присадкам относятся соединения, которые в малых количествах могут предотвращать или сильно замедлять процессы окисления в длительно хранящихся топливах. Автоокисление компонентов топлив инициируется соединениями, легко распадающимися на свободные радикалы под действием света, тепла, ионизирующей радиации и др. При поглощении 1 кванта света образуется более одной молекулы гидроперекиси и поглощается более одной молекулы кислорода [6].

Скорость и глубину окисления можно уменьшить снижением концентрации в среде свободных радикалов. Антиокислители, или ингибиторы окисления, способны вступать в реакцию со свободными радикалами, связывая их и тем самым обрывая цепь окис-

ления или ограничивая ее развитие. Обычно одним из источников свободных радикалов является термический распад перекисей. В этом случае ингибиторы, связывая свободные радикалы, тормозят процесс на стадии образования перекисей.

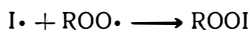
Скорость разложения гидроперекисей увеличивается инициаторами окисления. В таких условиях концентрация свободных радикалов в окисляющей среде возрастает. Ингибирование реакции автоокисления будет тем успешнее, чем ниже концентрация гидроперекисей и, следовательно, свободных радикалов. Необходимо напомнить, что скорость распада перекисей сильно зависит от растворителя (среды), т. е. в данном случае от топлива. Вот почему эффективность ингибитора в значительной мере определяется химическим составом топлива.

С повышением температуры скорость образования свободных радикалов настолько возрастает, что ингибиторы, ограничивающие окисление при низких температурах, могут оказаться недостаточно эффективными при повышенных температурах. При этом скорость взаимодействия ингибиторов со свободными радикалами в топливе будет значительно меньше скорости образования свободных радикалов и, следовательно, развития цепей. Тот факт, что скорость поглощения кислорода почти всегда может быть представлена в виде S-образной кривой, свидетельствует о накоплении в окисляющейся системе естественных ингибиторов, снижающих скорость окисления до нуля. Обычно для топлив такими естественными ингибиторами являются смолы нейтрального характера [7]. Их антиокислительный эффект проявляется всегда при значительной, часто недопустимо большой концентрации.

Ингибирование, приводящее к обрыву цепи, можно выразить следующей схемой [8]:



Предполагается, что по такой схеме достигается ингибирующий эффект при использовании некоторых фенолов и аминов (принимает участие связь O—H фенола или связь N—H амина). Можно предполагать, что идет реакция не только отрыва водорода от ингибитора, но и присоединения перекисного радикала к радикалу ингибитора [9]:

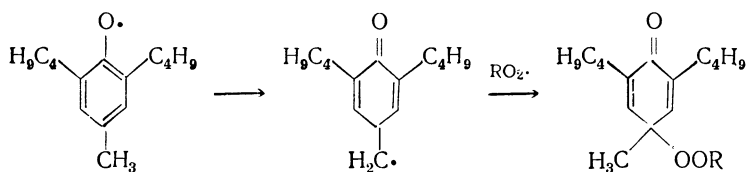


Кислородные соединения (спирты, кетоны, гидроперекиси) образуют водородные связи с ингибиторами окисления, снижая их реакционную способность с перекисными радикалами.

Итак, ингибирование свободных радикалов заключается в отрыве от ингибитора водорода и присоединении его к перекисному радикалу.

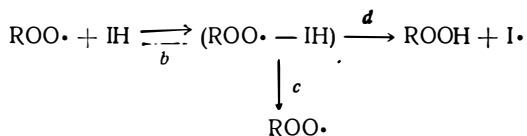
Свободный радикал ингибитора $I\cdot$ перестает существовать в результате реакции с другим свободным радикалом [10]. Напри-

мер, в случае распространенного антиокислителя 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола идет следующая реакция:



Предполагается, что сам ингибитор в этих условиях не окисляется.

Ингольд [11] предлагает следующую общую схему ингибирования:



Если концентрация ингибитора мала, возможна обратная реакция *b*. Равновесие будет отвечать индукционному периоду. Таким образом, индукционный период зависит от концентрации ингибитора IH.

В качестве первого акта взаимодействия радикала перекиси ROO· и ингибитора возможно образование активирующего комплекса ROO·—IH. В присутствии хороших ингибиторов с достаточно высокой энергией активации реакции *a* и *d* протекают за один акт. При мало активном ингибиторе константа равновесия реакции *b* будет больше константы равновесия реакции *d* или $K_d < K_b$. При малой концентрации ингибитора скорость реакции *c* будет больше скорости реакции *b*, а при большой концентрации ингибитора скорость реакции *c* будет меньше скорости реакции *b*. Без иницирования автоокисления скорость расходования ингибитора будет постоянной, пропорциональной скорости образования свободных радикалов из гидроперекиси и зависеть от характера образования свободных радикалов.

Иногда в сочетании два антиокислителя могут оказаться эффективнее, чем каждый из них в отдельности [12]. В частном случае такое явление синергизма можно себе представить следующим образом: один компонент присадки ускоряет разложение перекисей, второй с достаточной скоростью связывает свободные радикалы, предотвращая образование и развитие цепей. При достижении достаточно высоких температур органические соединения, играющие роль ингибиторов окисления, сами могут подвергаться ускоренному распаду и окислению. В этом случае вряд ли можно рассчитывать на их эффективность.

Возможность ингибирования процессов автоокисления не на начальной, а на промежуточной стадии, когда происходит дальней-

шее, более глубокое окисление ранее образовавшихся кислородных соединений, изучена еще мало. По мнению некоторых исследователей [13], эффект антиокислителей заметен лишь на стадии образования перекисных радикалов. Они исследовали кинетику распада и образования гидроперекиси кумола в атмосфере очищенного азота и кислорода при 120 °С. В атмосфере азота распад гидроперекиси кумола в растворе кумола антиокислительными присадками ингибировать не удавалось. Скорость распада в присутствии присадок не менялась. Таким образом, в отсутствие кислорода эффективность ингибиторов как акцепторов кислорода недостаточная, и распад гидроперекиси может протекать по цепному механизму.

Обстоятельные исследования [14] позволили сделать вывод о существовании следующих замедлителей окисления углеводородов: 1) тормозящих процесс только в самом его начале, т. е. фактически предупреждающих его развитие (*n*-оксидифениламин, фенил- β -нафтиламин); 2) тормозящих процесс не только вначале, но и при его развитии (диэтил-*n*-фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенилдисульфид). Во втором случае с ингибиторами по месту подвижного водорода вступают во взаимодействие не только активные радикалы на стадии иницирования процесса (как это происходит в первом случае), но и гидроперекиси, гидроперекисные радикалы, возникающие на стадии развития реакции, с образованием стабильных продуктов.

К широко зарекомендовавшим себя антиокислительным присадкам относятся гомологи *n*-крезолов с двумя алкильными боковыми цепями; лучший из них 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол. Важно, чтобы строение алкилфенола было симметричным, а оксигруппа экранирована алкильными боковыми цепями. Достаточно активны и некоторые другие гомологи фенолов, а также их смеси.

Из присадок, представляющих ароматические амины, широко известны *N,N'*-ди-*втор*-бутил-*n*-фенилендиамин и его гомологи с более длинными алифатическими цепями (C₅—C₇). Эти присадки в концентрации 0,01—0,004 вес. % увеличивают индукционный период окисления при хранении среднестиллятных топлив, содержащих ненасыщенные соединения.

Антиокислительные присадки не показали достаточной эффективности в реактивных топливах при повышенных температурах, в частности при длительном хранении (2,8 года) в условиях пустыни [15]. Испытание 200—300 антиокислительных добавок не позволило найти соединение, которое одинаково эффективно ингибировало бы окисление при низких и повышенных температурах. Поэтому для повышенных температур, когда скорости образования свободных радикалов и развитие цепных реакций неумеренно возрастают, а ингибирующее вещество может само подвергнуться нежелательным изменениям, следует подбирать такие присадки к топливу, механизм действия которых отвечал бы быстро протекающим в нем окислительным процессам.

Итак, присадками, эффективными при окружающей температуре воздуха, не удалось достигнуть необходимого эффекта при повышенных температурах.

Для увеличения стабильности реактивных топлив в условиях длительного хранения иногда целесообразно вводить небольшие количества антиокислителей. В военных спецификациях США и Англии на реактивные топлива разрешается добавлять в качестве таких окислителей не более 0,004 вес. % 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола, 2,4-диметил-6-*трет*-бутилфенола, 2,6-ди-*трет*-бутилфенола или смеси их близких гомологов.

Для топлив, которые должны обладать высокой термической стабильностью, обычные ангиокислители мало пригодны [16].

ПРИСАДКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ТОПЛИВ

Для обеспечения повышенной термической стабильности топлив целесообразно не связывать образующиеся свободные радикалы при помощи антиокислительных присадок, поскольку это трудно выполнимо, а использовать присадки, предотвращающие или существенно ограничивающие образование нерастворимых в топливе полимеров из продуктов окисления — мономеров. В самом деле, первая фаза окисления топлив завершается на стадии образования сравнительно стабильных кислородных соединений — мономеров. Мономеры хорошо растворяются в топливе. Дальнейшее уплотнение мономеров связано с наращиванием молекул по месту свободных функциональных групп. Это достигается в результате реакций, протекающих со скоростями, намного меньшими, чем окисление. Глубиной уплотнения определяется образование жидкого или твердого полимера, плохо или совсем нерастворимого в топливе. С эксплуатационной точки зрения для топлива вполне приемлемо ограничение процесса окисления образованием лишь мономеров. Топливный раствор мономеров пройдет через фильтр, прецизионные пары насосов и топливорегулирующей аппаратуры, а также форсунки и сгорит. Однако совершенно необходимо предотвратить образование нерастворимых в топливе полимеров — смол и осадков. В том случае, если этого достигнуть полностью не удастся, то для образовавшейся части полимеров необходимо обеспечить минимальный размер частиц, которые прошли бы через все зазоры, сколь малы они ни были бы. Гетерогенная система в топливе возникает с появления частиц размером много меньше 1 мк. Иными словами, новая, вторая стадия окислительного уплотнения начинается в топливе с образования коллоидной системы, частицы которой подвергаются укрупнению под влиянием температуры, перемешивания, клеящей способности смол и других факторов.

Присадка должна предотвратить развитие в топливе второй стадии процесса — уплотнения продуктов окисления и по крайней

мере сильно ограничить укрупнение в топливе частиц образованной второй фазы.

Присадки, предотвращающие укрупнение мелкодисперсной фазы в топливе и, следовательно, разрушение коллоидной системы, характеризуются высокой полярностью. По своей природе они могут быть гидрофобными и гидрофильными. Гидрофобными являются соединения с углеводородным радикалом значительного размера, обеспечивающим хорошую растворимость в топливе при минимальном средстве присадки к воде. Пример таких соединений — алифатические амины. Гидрофильными являются соединения, у которых количество, характер и расположение в молекуле полярных групп таково, что присадка отличается сильным средством к воде, образуя с ней очень прочные комплексы. Средство присадок проявляется не только по отношению к воде, но и по отношению к загрязнениям топлив (минерального и органического происхождения). Эти особенности присадок оказывают весьма важное влияние на эксплуатационные свойства топлив.

Гидрофобные присадки, независимо от содержания в топливе растворенной или эмульсионной воды, а также количества водного подтопливного слоя, не приводят к образованию эмульсии. Водно-топливная смесь расслаивается столь же быстро и четко, как и в отсутствие присадки. Гидрофильные присадки в присутствии воды дают весьма устойчивую водно-топливную эмульсию. При этом топливо теряет прозрачность и в течение длительного времени остается мутным. Вода из топливного слоя коалесцирует медленно, с образованием крупных капель, прочно задерживающихся на поверхности резервуара (бака) и плохо отстаивающихся.

При перемешивании подтопливного слоя воды с топливом, содержащим гидрофильную присадку, образуется прочная неразрушающаяся эмульсия. Степень эмульгируемости топлив зависит от концентрации присадки.

В присутствии в остаточных топливах (мазутах) и моторных маслах гомогенизирующей гидрофильной присадки может быть предотвращена забивка топливных форсунок загрязнениями, а трущиеся поверхности будут омываться материалом более или менее равномерного состава. Реактивные же топлива не должны содержать второй (загрязняющей) фазы, поскольку присутствие воды, нерастворимых смол и загрязнений в них приведут к ухудшению застывания, прокачиваемости, термической стабильности и к другим дефектам топлива.

Наиболее сильный эмульгирующий эффект наблюдается в присутствии гидрофильной присадки в топливе, нагретом до температуры выше 100°C . Дополнительно образующиеся растворимые и нерастворимые в топливе продукты окисления вместе с гидрофильной присадкой в присутствии воды приводят к образованию необыкновенно прочных гелеобразных эмульсий, не разрушающихся даже при длительном спокойном отстаивании. При

этом слой топлива насыщается плохо отстаивающейся водой. Таким образом, кислородные соединения, образующиеся при нагреве топлива, резко усиливают эмульгирующую способность лиэфильных присадок.

Итак, эффективность присадок, предотвращающих образование осадков в реактивных топливах, должна также определяться их средством к воде.

Примером гидрофильной присадки является сополимер эфиров метакриловой кислоты с лауриновым спиртом и β -диэтилэтанол-амином, а также большое семейство близких по строению сополимерных присадок. Растворимость таких присадок в топливе недостаточная, поэтому их вводят в растворе бензола или толуола. Сополимеры эфиров метакриловой кислоты в качестве присадок образуют необыкновенно прочные, нерасслаивающиеся суспензии с загрязнениями и эмульсии с водой [17]. Для улучшения свойств сополимерных присадок рекомендуется добавлять к ним некоторые химические вещества, снижающие их эмульгирующую способность в топливах в присутствии воды [18—20]. Высокомолекулярные алифатические амины, используемые в качестве присадок в топливах, контактирующих с водой и другими загрязнениями, эмульсий и суспензий не образуют.

Иногда говорят о диспергирующих присадках, которые обеспечивают якобы уменьшение размера частиц осадка. Однако это неверно. Такие присадки не диспергируют уже образовавшиеся крупные частицы осадка или отложения, а предотвращают или ограничивают укрупнение частиц до недопустимых размеров. Однако по отношению к топливным системам, ранее загрязненным отложениями, подобные присадки, введенные с топливом, будут играть диспергирующую (моющую) роль до тех пор, пока система не будет очищена от загрязнений. Проникая в толщу более или менее плотно слежавшегося пористого слоя загрязнений, поверхностно-активная присадка будет обволакивать частицы загрязнений, расчлняя их тем самым на составляющие агрегаты, выносимые потоком топлива из системы. Это подтверждается усиленным засорением топливных фильтров (в первый короткий период времени) сразу после того, как в загрязненную систему начнет поступать топливо с присадкой. К таким присадкам можно отнести сополимеры эфиров метакриловой кислоты [17, 21].

О роли присадок, повышающих термическую стабильность топлив, можно судить по следующим экспериментальным данным.

Стандартное топливо ТС-1 нагревали 6 ч при 150 °С в контакте с кислородом воздуха и бронзой. После отделения на тонком фильтре твердой фазы (осадков и продуктов коррозии) продукты окисления были выделены хроматографически на активированной окиси алюминия и взвешены. То же было сделано после введения в топливо антиокислительных присадок — 0,05% 2,6-дигрет-бутил-4-метилфенола (ионол) [22], 0,01% *n*-оксидифениламина (ПОДФА) [23], а также присадок, предотвращающих уплот-

нение мономеров, 0,05% сополимера эфиров метакриловой кислоты с β -диэтилэтанол амином и лауриновым спиртом (FOA-2) [24, 25] и 0,05% алифатического амина C_{21} с третичным углеродным атомом в алкильной группе (0,05%) [18].

Полученные результаты приведены в табл. 94 [26].

ТАБЛИЦА 94

**Кислородные соединения и осадки в топливе ТС-1
(содержание общей серы 0,13%, меркаптановой —
0,003%)**

| Топливо и присадка | Осадок мг/100 мл | Растворимые кислородные соединения мг/100 мл |
|------------------------|---------------------|---|
| ТС-1: | | |
| без присадки | 7,0 | 289 |
| с ионолом | 9,5 | 69 |
| с ПОДФА | 6,7 | 84 |
| с FOA-2 | 1,2 | 257 |
| с алифатическим амином | 0,9 | 325 |

В топливе, не содержащем присадок, образуется много осадка, продуктов коррозии и растворимых смол. В присутствии антиокислительных присадок получается немного растворимых кислородных соединений, что свидетельствует о заторможенности процесса окисления. Осадок, состоящий в основном из продуктов коррозии, указывает на образование при повышенных температурах преимущественно кислых, крайне агрессивных по отношению к бронзе продуктов окисления. В присутствии присадок, улучшающих термическую стабильность топлив, в них после нагрева накапливается много растворимых кислородных соединений, но их уплотнение предотвращается.

Таким образом, ограничение при помощи присадок процесса окислительного уплотнения (но не автоокисления) приводит к улучшению весьма важного показателя качества топлив — их термической стабильности. Очевидно, что для улучшения термической стабильности топлив легче подобрать присадки, предотвращающие или ограничивающие процессы окислительного уплотнения, чем автоокисление в целом.

ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ

Известны депрессорные присадки, несколько понижающие температуру кристаллизации или застывания дизельных топлив, одновременно улучшая их прокачиваемость в условиях пониженных температур окружающей среды. Однако поскольку действие этих депрессорных присадок на топливо различного химического состава неодинаково, применение их практического значения пока не получило. Тем не менее выполненные в этом направле-

нии работы свидетельствуют о целесообразности их продолжения.

Депрессорные присадки, как и другие присадки к топливам, являются поверхностно-активными веществами, характеризующимися повышенным сродством к мелкодисперсной твердой фазе. Кристаллообразование в топливе начинается с появления мельчайших центров с частицами размерами, характерными для коллоидной системы, т. е. намного меньше 1 мк . Если в этот период в топливе имеется депрессорная присадка, то под ее влиянием будет предотвращен рост и развитие кристаллов или агрегатов, отрицательно влияющих на температуру застывания, нормальную прокачиваемость и фильтруемость топлива. При введении в топливо присадки, в зависимости от ее химической структуры и, следовательно, активности, начало формирования твердой фазы с неблагоприятным размером частиц отодвигается в область более низких температур. Поэтому присадку следует вводить в топливо до зарождения твердой фазы, т. е. при достаточно высоких температурах.

Приезденные представления о действии депрессорных присадок подтверждаются тем, что в их присутствии температура помутнения топлив изменяется незначительно, поскольку помутнение топлива определяется выделением мелкодисперсной второй фазы. Таким образом, депрессорные присадки препятствуют росту частиц твердой фазы до размеров, при которых заметно ухудшаются эксплуатационные свойства топлив при низких температурах. Однако такой эффект достижим лишь до определенной температуры, несколько меньшей первоначальной температуры застывания топлив.

Обычно в топливо вводят 0,5—1,0% депрессорных присадок. Естественно, эффективность таких присадок будет тем выше, чем меньше в топливах смол и неуглеводородных примесей, которые также представляют собой поверхностно-активные вещества, оказывающие известное влияние на эффективность депрессорных присадок и, во всяком случае, снижающие восприимчивость к ним топлива.

У хорошо очищенных от смол дизельных топлив с большим содержанием нормальных алканов в присутствии 1% присадки температура застывания может снизиться на 20—50 °С [27]. Эффективность депрессорных присадок в сильной мере зависит от химического состава топлива, в котором они растворены. Неодинаковый состав топлива — одно из основных препятствий на пути их подбора и применения.

Применение эффективных депрессорных присадок позволило бы существенно облегчить транспортирование, перекачку и заправку дизельных топлив при пониженных температурах. В настоящее время к наиболее эффективным депрессорным присадкам относят продукты конденсации хлорированного парафина с нафталином [28].

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Коррозия металлов в среднедистиллятных топливах может быть различного характера, в зависимости от состава металла и среды. Черные металлы в присутствии в топливе эмульсионной влаги будут разрушаться от коррозии электрохимического характера. Цветные металлы в этих условиях достаточно стойки. Агрессивные же примеси, содержащиеся в топливе, отрицательно влияют как на черные, так и на цветные металлы, особенно на медь и ее сплавы. К таким примесям относятся многие сернистые соединения (элементарная сера, сероводород, меркаптаны, дисульфиды), кислородные соединения (кислоты, особенно низкомолекулярные, оксикислоты). Окисляются металлы атмосферным и растворенным в топливе кислородом.

В зоне сгорания двигателя может происходить высокотемпературная коррозия металла, поскольку сернистые соединения топлив, независимо от их строения, сгорая до сернистого и серного ангидридов, в охлаждаемых участках системы образуют с конденсатом воды весьма агрессивные сернистую и серную кислоты. Серный и сернистый ангидриды через неплотности в зазорах поршневых колец дизельных двигателей могут проникать в картер, оказывая сульфлирующее действие на некоторые компоненты масла. Образующиеся при этом сульфокислоты, кислые серные эфиры, а также смолы масел весьма коррозионноактивны.

Для снижения коррозионной активности серосодержащих дизельных топлив рекомендуется применять нейтрализующие добавки, например такие, как аммиак или водные растворы углекислого аммония; они связывают образующиеся в зоне сгорания сернистый и серный ангидрид, одновременно предельно ограничивая образование последнего. Такие нейтрализующие добавки к сернистому (1,25% серы) дизельному топливу, подаваемые во всасывающую систему двигателя, снижали износ металла, предотвращали нагаро- и лакообразование, а также пригорание поршневых колец [29].

Коррозия металлов резко интенсифицируется с увеличением температуры. Чем топливо лучше очищено от неуглеводородных примесей и изолировано от кислорода воздуха, тем меньше его коррозионная активность.

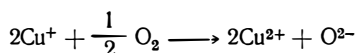
В условиях хранения топлива особенно агрессивна отстаивающаяся влага, в которой растворяются органические низкомолекулярные агрессивные соединения; на разделе фаз находят питательную среду и размножаются коррозионноактивные микроорганизмы.

Несмотря на отсутствие в стандартных топливах элементарной серы, сероводорода и ограниченное содержание меркаптанов, в процессе эксплуатации топлив элементарная сера и сероводород могут появляться вследствие распада сернистых соединений более сложного строения. В результате вторичных процессов может изменяться и содержание меркаптанов.

Черные и малолегированные стали в воде и во влажной среде корродируют. При этом образуются непрочные окисные и гидрокисные пленки, скалывающиеся с поверхности металла и загрязняющие топливо. Значительная часть загрязнений, извлекаемых из больших емкостей после длительного хранения в них топлива, состоит из окислов железа.

Окисные пленки образуются на черных и на цветных металлах в результате физической и химической адсорбции (хемосорбции) кислорода, содержащегося в воздухе и растворенного в топливе. Эта реакция протекает не только при низких, но и при высоких температурах, превышающих температуру кипения топлива. При физической адсорбции адсорбированные слои могут быть толщиной во много молекул; при этом кислород химически с поверхностью металла не связан. При химической адсорбции образуется слой нового химического вещества, удерживаемого на поверхности металла при помощи любого типа связей: ионных, ковалентных, координационных. Хемосорбированный слой кислорода может содержать от трех до четырех атомов кислорода на один атом поверхности металла, или около 0,35 мкг на 1 см². Активность металлов по отношению к хемосорбции кислорода возрастает в следующем порядке: Fe < Ni < Cu < Zn [30]. По другому источнику [31], железо хемосорбирует кислорода значительно больше, чем другие металлы. За хемосорбцией кислорода на некоторых металлах, особенно Cu и Fe, следует их быстрое окисление.

При хемосорбции кислорода изменяется валентность ближайших к нему ионов металла:



и создаются полупроводящие ионные пары Cu⁺/Cu²⁺, через которые осуществляется передача ионов.

Представляет интерес, что уже при комнатной температуре на меди кроме хемосорбции кислорода идет другой процесс — поглощение почти такого же количества кислорода. Поглощенный окисью меди кислород остается на 63% в активном состоянии.

Медь и ее сплавы поглощают также элементарную серу, что подтверждено исследованиями при помощи ее изотопа ³⁵S [32]. При 120—150 °C поверхность бронзы нацело выбирала из топлив элементарную серу (содержание которой составляло 0,002—0,006 вес. %) в течение короткого периода времени. В толщу металла проникало 50—95% элементарной серы и лишь 5—50% затрачивалось на образование на его поверхности сульфидной пленки. Емкость меди и ее сплавов по поглощению серы велика.

Таким образом, железо, медь и ее сплавы в обычных условиях и при повышенных температурах не только сорбируют и хемосорбируют, но и поглощают значительное количество кислорода и элементарной серы, расходуемых на образование окисных и суль-

фидных пленок металлов. Часть кислорода и серы проникает в кристаллическую решетку за счет диффузии ионов металла к поверхности с образованием дырок внутри кристалла.

Окисление металлов — одна из весьма распространенных форм коррозии. Кислород адсорбируется легко, практически всеми металлами, за исключением благородных. Уже при комнатной температуре наряду с образованием окислов металла на их поверхности идет хемосорбция кислорода. Теплота хемосорбции кислородных соединений к металлу весьма велика и находится на уровне теплоты окисления. При такой склонности к поглощению кислорода можно думать, что медь, ее сплавы и железо в условиях постоянного обмена могут служить источником активного кислорода, частично расходуемого на окисление наименее стабильных компонентов топлива.

В действительности же это не так. Исследования механизма катализа Cu^{18}O показали [33], что никакого обратного обмена между кислородом окиси меди и кислородом воздуха не происходит. Следовательно, поглощаемый металлической медью или ее сплавами кислород расходуется лишь на образование окислов металлов. По-видимому, аналогичную картину можно предположить и для элементарной серы, которая с медью и ее сплавами образует сульфиды.

В настоящее время большинство исследователей рассматривает пассивность металла как результат влияния адсорбционных процессов, при которых образуются монослои, состоящие из электрически заряженных частиц [34]. Отсюда относительная скорость антикоррозионного ингибирования зависит также от электронных свойств адсорбированного вещества на поверхности металла и, естественно, от характера и положения в молекуле ингибитора активных групп, ориентирующихся по отношению к поверхности металла [35].

Ингибиторы коррозии должны защитить поверхность металла от доступа кислорода, элементарной серы и других активных соединений, с которыми металл может вступать в химическое взаимодействие. Необходимо, чтобы хемосорбированная на металле пленка ингибитора была очень прочной и противостояла как гидравлическому (механическому) воздействию потока топлива, так и возможному химическому взаимодействию с агрессивными компонентами топлива при повышенной температуре.

Многочисленные данные подтверждают эффективность в качестве ингибиторов коррозии полярных соединений, например алифатических аминов с длинной цепью [36] и алифатических полиаминов и полиамидов. Их активность возрастает в присутствии некоторых ацетиленпроизводных [37].

К ингибиторам, защищающим металлическую поверхность от коррозии, относятся органические вещества, реагирующие с металлом или адсорбируемые его поверхностью. Механизм их действия представляют следующим образом. Химическое соединение.

являющееся ингибитором коррозии, обращено своим углеводородным радикалом к топливу, чем и определяется растворимость ингибитора в топливе, а активной полярной группой—к поверхности защищаемого металла. Из этих групп создается тонкая прочная пленка, предотвращающая контакт металла с агрессивными компонентами топлива [38]. Для защиты от атмосферной коррозии оборудования и емкостей, изготовленных из черных металлов, эффективны так называемые летучие ингибиторы. При этом внутренняя поверхность металла покрывается тонким слоем солей: дициклогексиламмонийнитритом, дициклогексиламмонийбензоатом (молекулярный вес соответственно 228 и 303), которые эффективны при температуре до 65 °С. Эффективными в таких же условиях ингибиторами являются нитрит натрия, лауриновая или стеариновая кислоты (молекулярный вес соответственно 200 и 284). Слой этих ингибиторов адсорбируется металлической поверхностью из их растворов [39]. Стальные изделия могут быть успешно защищены от коррозии бумагой, пропитанной ингибитором, в состав которого входит, например, 20—30% нитрита натрия, 5—10% глицерина, 0,5—0,6% карбоната натрия, 2—3% крахмала [40].

Как антикоррозионные ингибиторы эффективны высокомолекулярные алифатические амины в растворителях. Обычно это первичные и вторичные амины с 16—18 углеродными атомами в молекуле. Концентрация их в растворе, которым обрабатывается металл, 10^{-5} моль/л [41].

Алифатические амины с числом углеродных атомов в алкильной цепи 12—18, а также продукты их взаимодействия с высшими ненасыщенными жирными кислотами являются веществами, характеризующимися высоким осмотическим давлением. Такой ингибитор из раствора проникает через окислы в глубь поверхности металла, образуя пленку, предупреждающую контакт металла с агрессивной средой. В водном растворе такие амины должны находиться в виде эмульсии. Эмульгированию способствует добавление ненасыщенной монокарбоновой (например, олеиновой) кислоты. Алифатические амины эффективны для черных и цветных металлов в углеводородной и водной среде. Вводят амины в коррозионную среду в количестве 0,05% [42].

Высокомолекулярные первичные амины — *n*-гексадециламин и *n*-октадециламин — как вещества, образующие стойкие пленки на поверхности металлов, предлагается использовать также для защиты от коррозии паровых установок, что свидетельствует об универсальности присадки. При этом 2 г амина, введенного в паровую зону, достаточно для надежной защиты металла установки от кислородной и углекислотной коррозии [43]. Ингибиторами коррозии черных металлов, вызываемой парами сероводорода, являются азотистые гетероциклические соединения, гомологи пиридина, хинолинов, акридина и их смеси [44]. Смесь азотистых соединений такого типа, извлеченная из средних нефтяных дистиллятов,

также достаточно эффективна в качестве ингибитора коррозии черных металлов для сероводородной и солянокислой сред.

Процесс образования защитной пленки на металле под влиянием ингибитора коррозии носит сложный характер, поскольку он связан и с адсорбцией и с химическим взаимодействием. Предполагают, что при низких температурах преобладает адсорбция, а при высоких — хемосорбция [4]. Качество защитной пленки на металле и ее прочность зависят от температуры и состава топлива, металла и характера его поверхности, химического строения (поверхностной активности и сродства к металлу), а также от концентрации антикоррозионной присадки. Для дизельных топлив в качестве антикоррозионных присадок, ограничивающих разрушение металлов под влиянием **сернистых соединений**, предложены растворимые органические сульфонаты, преимущественно кальция, вводимые в топливо в виде раствора в масле [46]. Обычно, чтобы не чрезмерно увеличивать зольность топлива, вводят не более 0,01% такой присадки на сульфонат. Предложено много смесей сульфо-, нитро- и аминокоррозионных соединений в качестве эффективных антикоррозионных присадок к дизельным топливам [47]. В США антикоррозионные присадки вводят во все реактивные топлива военного назначения и в часть топлив, предназначенных для гражданской авиации [1].

Основным компонентом антикоррозионных присадок, наиболее зарекомендовавших себя для реактивных топлив, является диолеиновая кислота. Присадку вводят в топливо в количестве 0,002—0,005% [47а].

Эффективные присадки хорошо изолируют металлы от окружающей агрессивной среды. В присутствии металлов — меди, ее сплавов, железа, сплавов марганца и др. — эти присадки будут играть также некоторую антиокислительную роль, поскольку в результате их действия металлы не будут оказывать иницирующего влияния на распад гидроперекисей с образованием свободных радикалов. На такой основе создаются полифункциональные присадки.

ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ ПРИСАДКИ

Для топливных насосных агрегатов современных самолетов, отличающихся малыми зазорами прецизионных пар и напряженным режимом работы, смазочной средой является перекачиваемое топливо. Вязкость реактивных топлив не может быть высокой, поскольку ею определяется их прокачиваемость при низких температурах и распыл в зоне сгорания. За счет тепла, выделяющегося при работе насоса, использования топлива в качестве охлаждающего агента, аэродинамического нагрева самолета при сверхзвуковых скоростях вязкость нагретого топлива падает и вместе с этим ухудшаются его смазывающие свойства. В этом случае возникает необходимость улучшения противоизносных

свойств среднестиллятных топлив для обеспечения нормальной работы в их среде механизмов и максимального удлинения срока службы топливных насосов.

Начальный кратковременный износ механизмов, связанный с приработкой рабочих поверхностей трущихся пар, является положительным явлением. Однако последующий износ, в результате которого возникает местная деформация поверхности металла и изменение геометрических размеров деталей механизма, выходящее за пределы норм, — явление крайне опасное и недопустимое.

На трение и изнашивание деталей механизма огромное влияние оказывает температурный фактор. При некотором значении температуры на поверхности трения будет разрушаться пленка топлива, молекулы смазывающего вещества будут дезориентироваться, что приведет к значительной потере топливом его защитной роли по отношению к металлу. Следует иметь в виду, что среднemasсовая температура топлива в полости насоса не соответствует температуре, воздействию которой подвергается металл. Как известно, на пятнах контакта могут возникать очень высокие температуры.

Пленка смазки, роль которой в данном случае должно играть топливо, не устраняет нагрузку, приходящуюся на поверхность трущейся пары, а лишь выравнивает ее. При этом снижается сила трения, а следовательно, растягивающего напряжения, ответственного за усталостное разрушение металла [48]. Поверхностно-активные вещества, имеющие большее сродство к металлической поверхности, чем углеводороды, при надлежащем подборе могут значительно снизить деформацию металла, связанную с его износом. В основе такого эффекта лежат типичные закономерности, характерные для адсорбции поверхностно-активных веществ на жидких поверхностях раздела [49].

По эффективности действия в таком растворителе, как октан, полярные функциональные группы молекул поверхностно-активных соединений можно расположить в следующий ряд [50]: $\text{COOH} \approx \text{OH} > \text{N}^+\text{H}_2 \gg \text{S} \approx \text{COOR} > \text{Cl}$. На первом месте располагаются органические кислоты, к ним близки спирты и амины.

Адсорбируемые металлом слои поверхностно-активных веществ образуются либо за счет непосредственного поступления молекул таких веществ к внешней поверхности металла, либо за счет миграции этих молекул вдоль дефектов кристаллической структуры металла — границ блоков, зерен, полых ядер и др., которые, обладая избыточной свободной энергией, служат местами избирательной адсорбции поверхностно-активных веществ. Напомним, что самые гладкие металлические поверхности имеют неровности высотой 0,05—0,1 мк, а наиболее грубо обработанные — высотой 100—200 мк. Неровности располагаются по волнистой поверхности. Шаг волны 1000—10 000 мк [48]. С адсорбцией на поверхности металла поверхностно-активных веществ изменяется и ха-

ракетер поведения дефектов. С их деформацией происходит развитие свободной поверхности, на которой поверхностно-активные вещества играют роль пластифицирующего слоя, снижая предел текучести металла и облегчая сдвигообразование в этом слое. Далеко не все поверхностно-активные вещества могут выполнять столь положительную роль, которая зависит от степени срoдства активной группы молекулы к металлу, от температурной и механической прочности образующейся защитной пленки на поверхности трущегося тела. Огромное большинство химических соединений, обладающих полярностью, а следовательно, поверхностной активностью, не имеют этих качеств или ухудшают работу трущихся поверхностей.

Ребиндер и Епифанов [51] рассматривают износ как поверхностное диспергирование металла, происходящее в результате его многократной пластической деформации. Эта деформация приводит как к упрочнению металла, так и к его усталостному разрушению. Поверхностно-активные вещества, адсорбирующиеся или хемосорбирующиеся на границе трения, облегчают диспергирование металла на поверхностном слое, тем самым способствуя приработке его при высоких контактных давлениях. После периода приработки трущихся поверхностей гладкость металла значительно повышается, в результате чего снижается давление, поверхность становится более прочной и ее износ резко снижается. Противоизносные присадки должны ослаблять взаимодействие трущихся тел. Эффективность такой присадки будет в значительной мере определяться ее остаточным слоем на трущихся поверхностях, толщина которого зависит от химического строения присадки и растворяющей среды. Предполагают, что такие присадки создают или повышают расклинивающее давление и придают граничным слоям упругие свойства [52, 53].

Расклинивающее давление и механическое упрочнение граничного слоя, возрастающие с увеличением длины адсорбируемой молекулы, зависят от числа молекулярных связей на единицу толщины граничного слоя и от препятствий взаимному вращению молекул. Весьма важна растворимость присадки, в молекуле которой содержится полярная функциональная группа, в углеводородной топливной среде. Чрезмерно малый углеводородный радикал молекулы присадки не обеспечит надлежащей ее растворимости в топливе. С увеличением углеводородного радикала удельное влияние полярной группы будет уменьшаться, а вместе с этим будет снижаться и эффективность присадки. Практически оптимальным является углеводородный радикал, состоящий из 16—20 углеродных атомов. Соединения с таким радикалом имеют достаточно высокие температуры кипения и разложения.

В топливах присутствует значительное количество поверхностно-активных веществ — кислородных, сернистых и азотистых соединений различной полярности. Среди них имеются соединения, способные образовывать на металле прочную защитную

пленку, оказывающую пластифицирующее влияние на трущуюся металлическую пару. Необходимо изучить наиболее активные противоизносные компоненты поверхностно-активных веществ, присутствующие в топливе и заметно не ухудшающие его другие эксплуатационные качества.

Вследствие того что в гидрированных и гидроочищенных топливах поверхностно-активные вещества (сернистые, кислородные и азотистые соединения) практически полностью разрушаются, их противоизносные свойства намного ниже, чем у топлив, не подвергшихся гидрированию. Очищенные таким образом топлива следует применять в смеси с другими топливами, содержащими активные противоизносные вещества, или с достаточно эффективными присадками, в присутствии которых устранялся бы указанный дефект гидроочищенных (гидрированных) топлив.

Эффект действия на металл противоизносной пленки поверхностно-активного вещества определяется не мономолекулярным его слоем, как это представлялось многим, а ориентацией молекул, проникающих в поверхностный слой металла на глубину в десятки молекулярных слоев. Граничный слой вещества в зоне трущейся пары полимолекулярен [54].

Характер связи между противоизносным слоем и металлом определить очень сложно. По-видимому, он зависит от металла и химического строения вещества. Очевидно, возможна водородная связь, возникающая между функциональной группой поверхностно-активного вещества и металлом. Такой вид связи далеко не единственный. В целом эффективность противоизносных веществ будет определяться поверхностной энергией взаимодействия с металлом. Но отсюда вытекает важное обстоятельство. Большинство антиокислительных, антикоррозионных присадок, а также присадок, повышающих термическую стабильность топлив, могут оказаться эффективными в той или иной мере и как противоизносные присадки, поскольку все эти соединения обладают поверхностной активностью. Показано [55], например, что смесь фенолов, играющая роль антиокислителя в топливе, при сравнительно низких температурах оказалась одновременно эффективной противоизносной присадкой для топлива Т-2, приближая его по этому показателю к топливу ТС-1 без присадки. В определенном температурном интервале роль противоизносных присадок в топливе выполняли такие антиокислители, как α -нафтол, N,N' -дигетер-бутил-*n*-фенилендиамин, 2,6-ди-трет-бутилкрезол, *n*-оксидфениламин и др. Однако наиболее эффективны присадки, повышающие термическую стабильность топлив, поскольку они остаются работоспособными при сравнительно высоких температурах, что является важным условием для предотвращения или ограничения износа в трущейся паре. На практике это предположение хорошо подтверждается. Такие присадки, как высокомолекулярные алифатические амины и сополимеры эфиров метакриловой кислоты, улучшающие термическую стабильность топлив, оказа-

лись высокоэффективными противозносными присадками при повышенных температурах. Защищенная присадкой поверхность металла, особенно меди и ее сплавов, не будет оказывать каталитического активного влияния на инициирование крайне нежелательных, быстро развивающихся при повышенных температурах реакций окисления.

Таким образом, для области повышенных температур возможен подбор и использование полифункциональных топливных присадок.

«Несущая» способность полимолекулярного граничного слоя довольно высокая. По данным работы [54], она находится в пределах $20\text{—}30 \text{ кг/см}^2$. При нагреве и достижении определенной температуры толщина граничного слоя присадки быстро уменьшается.

Жирные монокарбоновые кислоты снижают трение при очень высоких контактных давлениях, достигающих показателя микротвердости металла. Лэнгмюр [56] установил, что для удаления мономолекулярного слоя жирных кислот с поверхности металла необходимо его нагреть в вакууме при 340°C , поскольку кислоты на поверхности металла образуют мыла [57]. Однако коррозия металлов, происходящая в результате их химического взаимодействия с кислотами, не позволяет рекомендовать последние в качестве противозносных присадок.

Образование в топливе твердой фазы за счет процессов окислительного уплотнения нестабильных компонентов и агрегирования ее с минеральными загрязнениями, продуктами коррозии и другими веществами с зольными элементами увеличивает износ работающих в топливной среде трущихся пар. В данном случае твердую фазу (термические осадки, загрязнения) можно рассматривать как абразив. Естественно, что присадки, улучшающие термическую стабильность топлив, т. е. предотвращающие образование твердой фазы, или способствующие освобождению топлив от загрязнений, будут играть также роль противозносных присадок. К таким присадкам будут относиться и алифатические высокомолекулярные амины, и сополимеры эфиров метакриловой кислоты, которые следует в связи с этим рассматривать как полифункциональные присадки.

ПРИСАДКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ ЧИСТОТУ ТОПЛИВА {КОАГУЛИРУЮЩИЕ}

Весьма большие требования предъявляются к чистоте современных топлив. Во всех ГОСТ предусмотрено отсутствие в топливах видимых невооруженным глазом механических примесей и нерастворенной воды. Частицы загрязнений размером более 20 мк отстаиваются или отделяются на серийных фильтрах. Чем мельче частицы, тем больше их в топливе. Особенно много частиц размером менее 5 мк . Ускорить их агрегирование можно добавлением

в топливо весьма малых количеств поверхностно-активной присадки. Однако частицы должны укрупняться лишь до таких размеров, при которых их можно выводить из топлива обычными средствами, т. е. до размеров, близких к 15—20 мк. После очистки отстаиванием и фильтрацией в топливе сохраняется значительная часть присадки, благодаря чему новые порции мелкодисперсной фазы будут также быстро коагулировать, и, таким образом, топливо будет защищено от загрязнений в течение всего периода его хранения.

Процессы агрегирования мелкодисперсной фазы, по-видимому, имеют и сорбционный, и хемосорбционный характер.

В результате добавления коагулирующей присадки топливо окажется свободным от любых загрязнений, в том числе от эмульсионной воды, смол, почвенных загрязнений, продуктов износа и коррозии и, следовательно, всех компонентов, которые являются исходным материалом загрязнений. Эффективная присадка должна иметь некоторые специфические особенности. Присадка должна быть лиофильной по отношению к загрязняющим компонентам и в известной мере лиофобной к углеводородам топлива. При этом она будет плохо растворяться в топливах, но будет препятствовать образованию в них стойких эмульсий и суспензий. Минимальная растворимость в топливе коагулирующей присадки вполне приемлема, поскольку ее вводят в небольших количествах (0,001—0,005 вес. %). При помощи коагулирующих присадок может быть достигнута высокая чистота топлива. В качестве примера коагулирующей очищающей топливо присадки может быть назван октадециламид- γ -бутиролактон [58].

Однако при температуре ниже -35 — -40 °С он выпадает из топлива. Весьма эффективны в качестве коагулирующих присадок, очищающих топлива от микрзагрязнений, сульфенамидные производные 2-бензотиазола. Их растворимость в топливе выше, чем октадециламид- γ -бутиролактона. В концентрации 0,001—0,005 % они остаются растворенными в топливе и при температуре ниже -60 °С [59].

ПРИСАДКИ, ПРЕДОТВРАЩАЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ В ТОПЛИВАХ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА

Растворимость воды в топливах изменяется с их температурой, которая находится в непосредственной зависимости от температуры и влажности окружающей среды и ее изменений при смене времени суток и сезонов, а также в зависимости от климатических поясов. Чем выше температура топлива, тем больше в нем гигроскопичной (растворенной) воды, чем ниже, — тем меньше растворимость воды, а избыток ее выделяется в виде мельчайших капелек, которые затем укрупняются и отстаиваются (см. гл. XI). Если избыточная конденсированная вода выделяется при охлаждении топлива до температуры ниже температуры кристаллизации

воды, то в топливе и на поверхности емкости в надтопливном пространстве могут образоваться кристаллы льда, имеющие тонкую веретенообразную форму. Такие кристаллы образуются также в топливе при резком потеплении воздуха, когда содержащиеся в нем пары воды будут соприкасаться с холодным топливом, имеющим температуру более низкую, чем воздух.

В целом кристаллообразованию способствуют резкие и значительные изменения относительной влажности и температуры воздуха, а следовательно, насыщения водой и температуры топлива. Кристаллы образуются легче в более вязких дистиллятах (керосин, дизельное топливо) вследствие больших затруднений диффузионного характера, возникающих при эвакуации паров влаги из тощии топлива.

Образование кристаллов из воды представляет особую опасность для авиационного топлива, которое может быстро охладиться при наборе самолетом высоты не только в зимний, но и в летний период. На самолете при прохождении топлива через топливную систему на фильтре будут задерживаться и тем самым засорять его рабочее сечение кристаллы льда, что приведет к произвольному снижению количества топлива, поступающего в зону сгорания. Однако в топливо могут быть введены присадки, предотвращающие образование кристаллов льда. Такими присадками должны быть химические соединения, образующие с водой низкозамораживающие смеси, хорошо растворяющиеся в углеводородной среде при любой скорости охлаждения до температуры -60°C . Присадки, предотвращающие образование кристаллов льда в топливе, обычно характеризуются наличием гидроксильных групп в структуре, отличающихся большим сродством к воде, и углеводородных радикалов достаточной длины для обеспечения растворимости присадки и ее комплекса с водой в топливе, а также предотвращения расслаиваемости смеси в диапазоне эксплуатационных температур.

К таким наиболее эффективным присадкам относится монометилловый эфир этиленгликоля [60] и моноэтиловый эфир этиленгликоля [61]. При добавлении к реактивному топливу до 0,3 вес. % присадки образование и выпадение кристаллов льда за счет воды, растворенной в топливе, при охлаждении системы до -60°C исключается. Присадки обладают также некоторыми биоцидными свойствами [62]. Для повышения маслянистости к монометилловому эфиру этиленгликоля добавляют до 10% глицерина.

С целью предотвращения образования кристаллов льда в дизельных топливах при низких температурах в качестве присадок предложены вещества, по химическому строению близкие к присадкам такого же назначения для реактивных топлив. К их числу относятся следующие:

простые эфиры гликоля типа $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, где R — алкил с 1—4 С-атомами; $n = 1-5$;

алкилдиолы с 4—21 С-атомами в боковых цепях;

простые эфиры типа $R-O-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-O-R'$, где R и R' — алкильные группы с 1—4 С-атомами; x и y равны 1—4;

эфиры-эстеры типа $R-O-(CH_2)_n-O-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown R \end{matrix}$, где R и R' — алкильные группы с 1—4 С-атомами; $n=1-4$.

Такие присадки вводят в дизельные топлива в количестве 0,001—3,0 объемн. % [63].

ПРИСАДКИ, УЛУЧШАЮЩИЕ СГОРАНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Некоторое запаздывание воспламенения и последующее сгорание увеличенного топливного заряда с чрезмерно большой скоростью может оказаться причиной жесткой работы дизеля, возникновения стуков в двигателе, что при нормальной эксплуатации недопустимо. Объясняются эти явления тем, что топливо не успевает в известных условиях пройти необходимую для двигателя с воспламенением от сжатия подготовку, заключающуюся в предварительном окислении, которое сопровождается накоплением перекисей, инициирующих процессы самовоспламенения. Отсюда следует, что интенсивность окисления, период задержки воспламенения и температура самовоспламенения дизельного топлива зависят от его химического состава. Алканы и алкены нормального строения окисляются с большей скоростью и при более низких температурах, чем ароматические углеводороды, образуя более устойчивые в растворе углеводородов перекиси и поэтому накапливающиеся в достаточно высокой концентрации.

Присутствие алканов и алкенов нормального строения, не ухудшающих другие качественные характеристики дизельных топлив, весьма желательно, поскольку они обеспечивают более короткий индукционный период при окислении топлив в двигателе, а продукты окисления (гидроперекиси) — более низкую температуру самовоспламенения, легкий запуск и мягкую работу двигателя.

Склонность дизельного топлива к самовоспламенению принято выражать цетановым числом, определяемым на специальной моторной установке. Цетановое число характеризует эквивалентность дизельного топлива по скорости воспламенения со смесью, состоящей из n -цетана и α -метилнафталина, для которой это цетановое число отвечает процентному содержанию n -цетана.

Цетановое число будет возрастать с содержанием в дизельном топливе нормальных алканов и уменьшаться с увеличением содержания ароматических углеводородов. Цетановое число современных дизельных топлив находится в пределах 45—50. Для каждого типа двигателей подбирается топливо с оптимальным цетановым числом.

Получение дизельных топлив, отвечающих по скорости воспламенения современным требованиям, встречает известные трудности.

В зависимости от месторождения перерабатываемых нефтей дизельные дистилляты получают различного химического состава. Исправление его в желаемом направлении обычно связано с увеличением стоимости и уменьшением ресурсов топлива. Естественно поэтому попытки улучшить огневые качества дизельных топлив и, следовательно, увеличить их цетановое число введением присадок. Такие присадки должны инициировать процесс окисления в двигателе топлива в жидкой фазе до образования паровоздушной смеси или, иными словами, способствовать ускоренному образованию и накоплению гидроперекисей, обеспечивающих мягкий и равномерный процесс горения в цилиндре двигателя. Эффективные присадки должны были бы инициировать окисление цикланов и ароматических углеводородов дизельных топлив, в которых их содержится значительное количество. Введение таких присадок позволило бы расширить сырьевую базу для получения удовлетворительных дизельных топлив. В системе двигателя присадки ускоряли бы процессы предварительного окисления углеводородов топлив, понижали бы температуру их самовоспламенения, улучшали бы процесс сгорания и, следовательно, облегчали запуск двигателя. В качестве таких присадок эффективными оказались органические нитраты, гидроперекиси и др.

Однако для достижения заметного эффекта (увеличения цетанового числа на 10—20 единиц) необходимо добавление значительного количества присадки (0,5—2 вес. %). Кроме того, действие этих присадок оказалось недостаточно стабильным и ослабевало при хранении топлива [27]. Эффективность присадок в значительной мере зависела от химического состава топлива, что сильно препятствовало их использованию. Стабильность некоторых эффективных присадок в топливе оказалась недостаточной, что обусловлено их химическим строением. В присутствии нитратов и гидроперекисей наблюдается несколько повышенная коксуемость и пониженная стабильность топлив. В крекинг-дистиллятах присадки менее эффективны, чем в дистиллятах прямой перегонки.

При введении в топливо присадок, повышающих цетановое число, дымность выхлопа, износ и отложения в двигателе меньше, чем при использовании топлив без присадок.

Работы с присадками, повышающими цетановое число дизельных топлив, проводятся давно; однако указанные недостатки препятствуют их широкому применению. В настоящее время наиболее эффективными присадками являются изопропилнитрат и амилнитрат [64].

Л и т е р а т у р а

1. Chem. Week, **95**, 71 (1964).
2. Wallace Th. J., Adv. Petrol. Chem. Ref., **9**, 353 (1964).
3. Kern W., Willersin H., Angew. Chem., **67**, № 19—20, 573 (1955).
4. Watson R. W., Tom T. B., Ind. Eng. Chem., **41**, № 6, 918 (1949).

5. Mendelsohn M., Arnett E. M., Freiser H., J. Phys. Chem., **64**, 660 (1960).
6. Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М., Усп. хим., **26**, № 4, 416 (1957).
7. Башкиров А. Н., Чертков Я. Б., ДАН СССР, **78**, № 3, 473 (1951).
8. Ингольд К., Усп. хим., **33**, № 9, 1107 (1964).
9. Денисов Е. Т., Александров А. Л., Щередин В. П., Изв. АН СССР, Сер. хим., **9**, 1583 (1964).
10. Bolland J. L., ten Haave P., Trans. Farad. Soc., **43**, 201 (1947).
11. Ingold K. U., J. Inst. Petrol., **45**, № 428, 244 (1959).
12. Ingold K. U., Paddington I. E., Ind. Eng. Chem., **51**, № 10, 1319 (1959).
13. Антоновский В. А., Мальц Б. И., Голышева Г. П., Терентьев В. А., Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
14. Иванов К. И., Вилианская Е. Д., ДАН СССР, **102**, № 3, 551 (1955).
15. Лузевринк Т. Р., Майнор Х. Б., Никсон А. К., Стеклер Б. М., Труды V Международного нефтяного конгресса, т. IV, Гостоптехиздат, 1961, стр. 178.
16. Gilks J. H., J. Inst. Petrol., **50**, № 491, 309 (1964).
17. Petrol. Eng., **39**, № 2, C-68 (1958).
18. Пат. США 2974025, 7/III 1961 г.
19. Брит. пат. 842990, 4/VIII 1960 г.; С. А., **55**, № 9, 8847 (1961).
20. Брит. пат. 842991, 4/VIII 1960 г.; С. А., **55**, № 9, 8848 (1961).
21. Petrol. Proc., 516 (IV, 1955).
22. Чертков Я. Б., Большаков Г. Ф., Гулин Е. И., Топливо для реактивных двигателей, изд. «Недра», 1964.
23. ГОСТ 1012—54, Нефтепродукты и продукты переработки твердых топлив, Стандартиз, 1963.
24. Пат. США 2737496, 6/III 1956 г.
25. Petrol. Week, **49** (27/VI 1958).
26. Чертков Я. Б., Игнатов В. М., Химия и технология топлив и масел, № 6, 53 (1966).
27. Лосиков Б. В., Пучков Н. Г., Энглин Б. А., Основы применения нефтепродуктов, Гостоптехиздат, 1955.
28. Nottes E., Erdöl u. Kohle, **13**, № 7, 472 (1960).
29. Лосиков Б. В., Смирнов М. С., Александрова Л. А. и др., в сб. «Присадки к маслам и топливам», Гостоптехиздат, 1961, стр. 381.
30. Треллел Б., Хемосорбция, Издатинлит, 1958.
31. Schwabe K., Weissmantel Ch., Monatsberichte der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, **5**, № 1, 23 (1963).
32. Чертков Я. Б., Говоров А. Г., в сб. «Эксплуатационные свойства реактивных топлив при повышенных температурах», ГОСИНТИ, 1959, стр. 64.
33. Туровский Г. Я., Вайнштейн Ф. М., ДАН СССР, **78**, № 6, 1173 (1951).
34. Красильников А. И., ЖФХ, **35**, 2524 (1961).
35. Donahue F. M., Nobe Ker., J. Electrochem. Soc., **112**, № 9, 886 (1965).
36. Mann C. H., Ind. Eng. Chem., **28**, № 1, 159 (1936).
37. Nottes E. G., Erdöl u. Kohle, **15**, № 7, 538 (1932).
38. Hafsten R. J., Walston K. R., Petrol. Ref., **34**, № 5, 163 (1955).
39. Вакер Н. Р., Ind. Eng. Chem., **43**, № 12, 2592 (1954).
40. Иванов Б. Г., Палий Т. Л., Леонтович В. П., в сб. «Защита металла от коррозии», Куйбышев, 1965, стр. 102.
41. Fujii Seiichi, Aghataki Kunitsugu, Ann. Univ. Ferrara, **5**, № 3, 215 (1961).
42. Яп. пат. 6671, 20/IX 1955 г.; РЖХим, **21**, 70577П (1956).
43. Johnson L., Svensk papperstidn., **61**, № 11, 360 (1958), РЖХим, **2**, 5094 (1959).
44. Mayor J., Ind. Petrole, **26**, Num. Spec. annuel, 160 (1957).
45. Заславский Ю. С., Крейн С. Э., Шнеерова Р. Н., ЖФХ, **29**, № 10, 1815 (1955).

46. Рожков И. В., Чуршукоев Е. С., Энглин Б. А., Саблина З. А., Химия и технология топлив и масел, № 2, 60 (1962).
47. Шехтер Ю. Н., Евстратова Н. И., Черепнина В. Н., Химия и технология топлив и масел, № 1, 2, 47 (1964).
- 47а. Block A. P., Danpen E. A. M. F., Verjaal A. J., J. Inst. Petrol., 51, № 502, 348 (1965).
48. Крагельский И. В., Трение и износ, Машгиз, 1962.
49. Таубман А. Б., ДАН СССР, 74, № 4, 759 (1950).
50. Корбут В. М., Вейлер С. Я., Лихтман В. И., Ребиндер П. А., в сб. «Физико-химические закономерности действия смазок при обработке металлов давлением», изд. АН СССР, 1963.
51. Ребиндер П. А., Епифанов Г. И., в сб. «Развитие теории трения и изнашивания», изд. АН СССР, 1957.
52. Дерягин Б. В., Кусаков М. М., Изв. АН СССР, ОХН, 5, 471 (1936).
53. Дерягин Б. В., Кусаков М. М., ЖФХ, 26, 586 (1952).
54. Фукс Г. И., Труды научно-технического совещания «Присадки к маслам и топливам», Госпотехиздат, 1961, стр. 228.
55. Кичкин Г. И., Рожков И. В., Виленкин А. В., Корнилова Е. Н., Химия и технология топлив и масел, № 6, 60 (1963).
56. Langmuir I., J. Phys. Chem., 8, 273 (1933).
57. Боуден Ф. П., Тейбор Д., в сб. «Трение и граничная смазка», Издатель, 1953.
58. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Шагин В. М., Авт. свид. 173363, 7/II 1963 г.; Бюлл. изобр. и товарных знаков, № 15, 61 (1965).
59. Чертков Я. Б., Зрелов В. Н., Шагин В. М. и др., Авт. свид. 183859, 2/XI 1963 г.; Изобретения, промышл. образцы и товарн. знаки, № 14, 55 (1966).
60. Hitzman D. O., Develop. Ind. Microbiol., 6, 105 (1964).
61. Энглин Б. А., Рожков И. В., Туголуков В. М., Сакодынская Т. П., Химия и технология топлив и масел, № 12, 50 (1963).
62. Chem. Week, 95, 171 (1964).
63. Брит. пат. 948543, 5/II 1964 г.; С., 40, 13701, 2646 (1966).
64. Забрянский Е. И., Зарубин А. П., Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив, Изд. «Химия», 1965.

СГОРАНИЕ ТОПЛИВ

Углеводородные топлива отличаются высокой скоростью и полнотой сгорания. Благодаря этому двигатель получает для своей работы тепловой заряд большой плотности в весьма короткий отрезок времени. При хорошо организованном процессе полнота сгорания углеводородных топлив достигает 98% и более. Количество выделяющегося при сгорании углеводородных топлив тепла намного больше, чем при сгорании равного количества такого «классического» топлива, как уголь.

Из-за скоротечности процесса организация сгорания углеводородных топлив с лучшим отбором и использованием выделяющегося тепла представляет трудную задачу.

Изучение теории и практики горения различных топлив позволило достигнуть значительных успехов. Выяснены и подвергнуты математической обработке некоторые закономерности горения. Однако до настоящего времени все еще практически невозможно полностью моделировать или расчленить на более простые составляющие столь сложное явление, как горение топлив.

Процесс горения углеводородов представляет собою их окисление кислородом воздуха, протекающее с очень большой скоростью, до конечных продуктов реакции — в основном воды и углекислого газа. Среди продуктов неполного сгорания могут быть очень малые количества CO , H_2 , CH_4 и твердые частицы, состоящие почти нацело из углерода. Температура горения углеводородо-воздушных смесей превышает 2000°C .

Начальное воспламенение рабочей смеси происходит за счет постороннего источника (электрическая искра, раскаленные детали двигателя). Температура источника может достигать 1000°C .

Различают диффузионно-цепное и тепловое распространение пламени в условиях стационарного горения. В зоне горения, где температура достигает нескольких тысяч градусов, основную роль приобретают процессы передачи тепла из зоны горения к свежей порции рабочей смеси путем теплопроводности и диффузии. Поскольку такой механизм распространения пламени имеет преимущественно тепловой характер, главным фактором, ускоряющим реакцию, является температура.

Началу горения впрыскиваемого и распыленного топлива предшествует его испарение с поверхности капель. Лишь после этого образовавшиеся пары топлива смешиваются с воздухом и сгорают. Таким образом сгорают гомогенные газовые смеси.

Как и во всякой химической реакции скорость горения определяется изменением во времени концентрации реагирующих веществ или образующихся продуктов реакции. Она зависит от химических и физических свойств реагирующих веществ, а также от условий протекания реакции (теплота сгорания, теплота парообразования, удельная теплоемкость паров топлива, температура, объем и поверхность реакционного пространства, давление и др.).

Радикалы являются первичными активными частицами, вызывающими развитие разветвленных цепных реакций в зоне горения. Они легко вступают в соединение с кислородом, а также с исходными или промежуточными продуктами без какой-либо дополнительной активации. Саморазогрев реагирующей смеси приводит к прогрессивному самоускорению реакции горения. Самовоспламенение и воспламенение рабочей смеси характеризуются переходом от относительно медленного развития предпламенных реакций окисления к весьма быстрому химическому процессу, сопровождающемуся возникновением пламени и сгоранием углеводородов почти полностью до конечных продуктов их окисления.

В двигателях с воспламенением от сжатия (дизелях) саморазогрев и воспламенение рабочей смеси происходят за счет нарушения равновесия между скоростью тепловыделения при реакции окисления и теплоотводом из реагирующей системы в окружающую среду. Воспламенение, происходящее из-за нарушения теплового баланса, иногда называют тепловым взрывом или тепловым самовоспламенением. Для дизельных топлив, самовоспламенение которых имеет тепловой характер, важнейшей характеристикой является длительность задержки воспламенения или воспламеняемость (цетановые числа).

Воспламенение от накаленной поверхности или постороннего источника (искры) имеет много общего с цепочно-тепловым самовоспламенением в объеме. Оно также происходит в результате прогрессивного самоускорения предпламенных реакций, хотя реакции развиваются в основном в наиболее нагретых слоях вблизи горячей поверхности. При этом характер воспламенения точечный, а не ударной волны.

Максимальные значения нормальной скорости распространения пламени, используемые в двигателях с углеводородными топливами в смеси с воздухом, колеблются в пределах 35—55 см/сек при атмосферном давлении и температуре 20 °С. Наименьшими значениями скорости сгорания в сравнимых условиях характеризуются алканы, наивысшими — диолефины и ацетиленовые углеводороды. Цикланы и ароматические углеводороды занимают промежуточное место [1]. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле это различие в известной мере нивелируется.

Горение и распространение ламинарного потока пламени для углеводородно-воздушной смеси возможно лишь в следующих известных концентрационных пределах (при атмосферном давлении и температуре 20 °С):

| | | | |
|----------------|------------------------|-------------------------|--------------------|
| Верхний предел | $\alpha_{\text{мин.}}$ | | 0,25—0,37 |
| Нижний | » | $\alpha_{\text{макс.}}$ | 1,65—1,8 |

Скорость сгорания топлива сильно возрастает, если горючая смесь находится в интенсивно вихревом (турбулентном) движении. Соответственно интенсивность турбулентного теплообмена может быть значительно выше, чем при молекулярной диффузии.

Скорость распространения турбулентного пламени возрастает прямо пропорционально увеличению скорости реакции окисления углеводородов, а следовательно, температуре горения. Предпринимаются многочисленные попытки повлиять на скорость горения подбором топлива определенного химического состава, а также введением иницирующих горение присадок.

В случае организации процесса горения методом распыливания топлива при помощи форсунок, скорость сгорания будет определяться в значительной мере скоростями испарения капель и диффузионного смешения образующихся паров топлива с воздухом.

Итак, на скорость и полноту сгорания влияют многие факторы, из которых весьма важными являются химическая природа топлива, равномерность состава и распределения в камере сгорания рабочей смеси (топливо—воздух). Для двигателей внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия не менее важное значение имеет акт самовоспламенения жидких распыленных топлив в цилиндре. Между началом впрыска дизельного топлива и началом его горения имеется всегда известный разрыв во времени, что рассматривается как запаздывание самовоспламенения, характеризующее качество топлива с точки зрения воспламеняемости, а следовательно, запуска и процесса горения.

Скорость сгорания распыленного жидкого топлива в двигателе зависит не только от химической реакции окисления, но и от чисто физических процессов, к которым в первую очередь относятся испарение и диффузия. Франк-Каменецкий [2] считает, что при гетерогенном процессе горения жидкого распыленного топлива всегда могут быть выделены две предельные области: кинетическая и диффузионная. Области же высоких температур, где скорость химической реакции чрезвычайно велика, суммарная скорость гетерогенной реакции будет определяться только скоростью диффузии паров топлива и кислорода воздуха. Диффузия осложняется конвекционными потоками, вызванными разностью температур в различных участках камеры сгорания и вихревыми движениями воздуха.

После испарения капелек топлива на дальнейшее нагревание паров топлива и скорость химических реакций влияют темпера-

тура, концентрация, физические и химические свойства реагирующих веществ — топлива и кислорода. При впрыске топлива через форсунку в нагретый воздух капельки топлива успевают при большой величине запаздывания самовоспламенения полностью испариться. Сгорает лишь испарившееся топливо.

Скорость испарения капель топлива при прочих равных условиях прямо пропорциональна, а длительность испарения обратно пропорциональна давлению его насыщенных паров. Отсюда период задержки самовоспламенения в области высоких температур будет также обратно пропорционален давлению насыщенного пара [3]. Таким образом, запаздывание самовоспламенения топлива как бы полностью зависит от физических характеристик. Однако имеются и другие взгляды [4]. При сгорании газойля и тяжелого топлива, несмотря на значительное различие их фракционного состава, получаются примерно одинаковые периоды задержки самовоспламенения. У керосина, несмотря на большое содержание легких фракций, наблюдается значительное увеличение периода задержки самовоспламенения, а затем резко выраженное взрывное сгорание. Это позволяет утверждать, что продолжительность периода задержки воспламенения при начальных температурах и давлениях, которые наблюдаются в дизельных двигателях с самовоспла-

менением от сжатия, определяется не только физическими процессами испарения и смесеобразования, но и химическими процессами, отражающими начальное развитие цепи реакций. Топлива с большим цетановым числом имеют меньший период задержки самовоспламенения. Это подтверждает значительную роль химического состава топлива в организации процесса горения.

Соколик [5] полагает, что при сгорании топлив имеются области, где лимитирует не только испа-

рение, но и химическая реакция, а температурный коэффициент химической реакции может совпадать с температурным коэффициентом процесса испарения.

В отличие от двигателя с искровым зажиганием, где образуется один фронт (очаг) пламени, в двигателе с воспламенением от сжатия образуется много фронтов (очагов) пламени от нескольких точек воспламенения в ограниченных объемах.

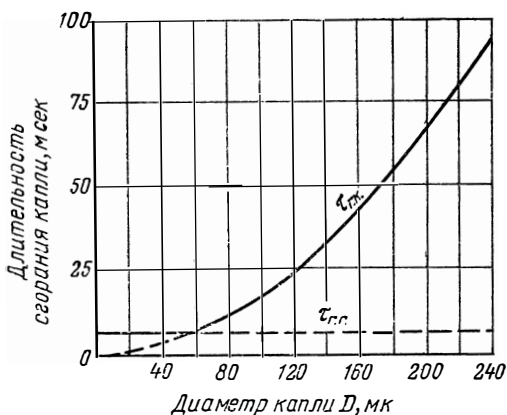


Рис. 67. Длительность сгорания капли керосина $\tau_{г.к}$ разного диаметра D . $\tau_{г.г}$ — горение гомогенной газовой смеси при скорости потока $V=33$ м/сек.

В диффузионной области горение [6] лимитируется периодом испарения топлива. На рис. 67 показана длительность полного сгорания капле керосина при константе скорости сгорания распыленного керосина в турбулентном потоке $K=0,0059 \text{ см}^2/\text{сек}$ (начальная температура 20°C , давление атмосферное) [7]. Как видно из рисунка, при достаточно мелких каплях длительность их сгорания соизмерима с длительностью горения гомогенной смеси в турбулентном факеле пламени и может быть даже меньше. В турбулентном потоке скорость испарения таких капель может быть больше скорости сгорания паров.

Однородность распыливания топлива влияет не только на период задержки воспламенения, но и на последующие процессы горения в двигателе.

Считают, что эффективные присадки сокращают период задержки воспламенения, т. е. влияют лишь на начальную фазу сгорания, имеющую подготовительный характер. Присадки как бы активизируют процесс сгорания топлива.

В области низких температур рождению горячего пламени предшествуют несколько подготовительных стадий, в том числе образование холодного пламени. В области высоких температур горячее пламя возникает как результат непрерывного самоускорения реакции посредством вырожденных цепных разветвлений, перерастающих в тепловой взрыв [8—10]. Для развития этих процессов необходимо соблюдение соответствующих концентрационных пределов реагирующих веществ, в том числе кислорода воздуха.

Многие исследователи изучали процессы окисления топлив в двигателе в период, предшествующий холоднопламенному горению и затем их самовоспламенению. Установлено [11], что при окислении топлива в двигателе с выключенным зажиганием, т. е. в отсутствие пламени, образуется весь ассортимент продуктов окисления углеводородов, в том числе значительное количество перекисей, альдегидов, кетонов, кислот. Цетановые числа косвенно характеризуют окислительную деструкцию углеводородов и скорость их окисления. В предпламенных реакциях первичным является окислительная деструкция углеводородов, протекающая под влиянием тепла сжатого воздушного заряда. Температура в зоне сгорания определяется не только сжатием, но и экзотермичностью окислительных реакций [12].

Горению предшествует глубокое деструктивное окисление углеводородов и других органических составляющих топлива преимущественно в паровой фазе, как естественный подготовительный этап к последующему окислению, развивающемуся с несравненно большими скоростями, характерными для горения.

Для эффективной организации процесса горения топлив весьма большую роль играет подготовка топливо-воздушной смеси. Это особенно важно для воздушнореактивных двигателей. Сюда относятся правильные распыл и каплеобразование топлива в первичной зоне сгорания. Весьма важно найти пути для увеличения ско-

рости сгорания и облегчения воспламенения топливных смесей, особенно в высотных системах, работающих в атмосфере с пониженным давлением. Использование для этой цели присадок затруднено. Их эффективность зависит от условий испытаний и от состава рабочей смеси (наличия бедной или богатой смеси). Эффективными промоторами, облегчающими воспламенение керосина при пониженном давлении, оказались производные бора, в частности $(\text{BN}_4)_3\text{Al}$ и $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [13].

Для создания лучших условий процесса сгорания в двигателе необходимо тщательное распыливание топлива.

Углеводородная капля диаметром до 45 мк будет оставаться устойчивой в воздушном потоке до значительной относительной скорости ~ 60 м/сек [14]. Слияние капель может произойти в том случае, если расстояние между ними окажется менее 10 диаметров капли. Вязкость, поверхностное натяжение, плотность топлива и воздушного потока оказывают большое влияние на характер каплеобразования в зоне сгорания двигателя.

Испарение капель и перемешивание паров топлива с воздухом завершаются молекулярной и турбулентной диффузией. Молекулярная диффузия происходит достаточно быстро лишь на коротких расстояниях. Более быстрое образование равномерного топливо-воздушного потока обеспечивает турбулентная диффузия. В реактивном двигателе топливо впрыскивается в воздушный поток, турбулентный характер которого определяет хорошее перемешивание. При этом для нормального горения весьма важно сохранить оптимальное соотношение топливо:воздух. Трудно организовать горение, если до загорания с топливом перемещается более чем двойное стехиометрическое количество воздуха. Оптимальный состав рабочей смеси достигается при хорошем перемешивании воздуха с топливом.

В реактивных двигателях длительность испарения и горения топлива составляет менее 0,01 сек. Испарение капель топлива заканчивается при температуре до 370 °С. Окружающее каплю топлива пламя, в зависимости от концентрации кислорода, химического состава топлива и размера капли, может быть бесцветным или светящимся. Ароматические углеводороды и смолы дают более светящееся пламя, чем алканы.

Интересно, что в сравнимых условиях наибольшей температурой газа в момент воспламенения характеризовался бензол (583 °С); для изоалканов (2,2- и 2,3-диметилбутана) эта температура намного ниже (443—446 °С) [15].

Интенсивность свечения пламени оценивается как радирующая способность топлива. Повышенная радирующая способность топлива представляет известную опасность для нормальной эксплуатации двигателя. В зоне усиленной радиации пламени возникают повышенные температуры, местный перегрев, коробление и, наконец, возможен прогар стенки камеры сгорания. Радирующая способность топлива в значительной степени зависит от его

химического состава. Замечено, что при постоянной мощности двигателя температура стенки камеры сгорания снижается пропорционально увеличению в составе топлива содержания водорода. Эта особенность обнаруживается тем резче, чем больше мощность двигателя. При сгорании наивысшую температуру стенкам газотурбинного двигателя за счет радиации будут сообщать ароматические углеводороды, имеющие наименьшее относительное содержание водорода. Самыми благоприятными в этом отношении будут алканы, характеризующиеся наибольшим относительным содержанием водорода. Цикланы займут промежуточное место

Считают, что в реактивном двигателе источником радирующего пламени, повышающего температуру стенки камеры сгорания, является горение не непосредственно углеводородов, а продуктов их глубокой деструкции — микрочастиц углерода. Степень радиации пламени углеводородов определяется их химической структурой и отношением в рабочей смеси топлива к воздуху.

Радирующая способность топлива оценивается либо высотой некопящего пламени, либо числом излучения. В 1960 г. в США в спецификации на реактивные топлива [16] внесен показатель излучения — люминометрическое число (метод ASTM Д 1740—60). Это число определяется по температуре пламени при постоянной интенсивности его излучения в зелено-желтой полосе видимого спектра (2800—7000 Å), фиксируемого фотоэлементом люминометра. Люминометрическое число, или число излучения (ЧИ), находят из уравнения:

$$\text{ЧИ} = \frac{t_{\text{топл}} - t_{\text{тетр.}}}{t_{\text{изоокт.}} - t_{\text{тетр.}}} \cdot 100$$

где t — температура пламени соответственно испытуемого топлива, тетралина, изооктана при постоянной интенсивности излучения пламени тетралина в точке дымления.

Для товарных сортов реактивных топлив США типа керосина число излучения колеблется в пределах 45—58, а для топлива широкого фракционного состава JP-4 достигает 70—80 [17].

Люминометрическое число, характеризующее радирующую способность пламени при сгорании топливной смеси, является усовершенствованием показателя «высота некопящего пламени». Устройство люминометра описано в работе [18]. Между максимальной высотой некопящего пламени и числом излучения для углеводородов существует линейная зависимость. По высоте некопящего пламени и числу излучения на первом месте стоят нормальные алканы, затем алканы изомерного строения, моно- и бицикланы, алкены и ароматические углеводороды.

В гомологическом ряду углеводородов число излучения убывает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле. Люминометрическое число циклопентанов ниже, чем соответствующих циклогексанов. Так, люминометрическое число циклогексана 130 этилциклогексана 104, этилциклопентана 91, пропициклопентана

87, изопропилциклопентана 74, 2-циклопентилбутана 75, 2-циклопентилгептана 90.

Ниже приведены значения люминометрического числа для углеводородов различного строения [19]:

Алканы

| | |
|--------------------------------|-----|
| <i>n</i> -Октан | 205 |
| <i>n</i> -Нонан | 190 |
| <i>n</i> -Декан | 175 |
| <i>n</i> -Ундекан | 159 |
| <i>n</i> -Додекан | 158 |
| <i>n</i> -Тридекан | 148 |
| <i>n</i> -Тетрадекан | 148 |
| <i>n</i> -Пентадекан | 145 |
| <i>n</i> -Гексадекан | 135 |
| 3-Метилгептан | 163 |
| 4-Метилоктан | 162 |
| 5-Метилундекан | 138 |
| 2,2-Диметилгексан | 128 |
| 2,4-Диметилгексан | 134 |
| 2,5-Диметилгексан | 129 |
| 2,6-Диметилгептан | 127 |
| 2,2,3-Триметилпентан | 104 |
| 2,2,4-Триметилпентан | 100 |
| 2,3,4-Триметилпентан | 120 |
| 2,2,4-Триметилгексан | 103 |
| 2,4,8-Триметилнонан | 105 |

Цикланы

| | |
|---|-----|
| <i>n</i> -Пропилциклопентан | 87 |
| Изопропилциклопентан | 74 |
| 2-Циклопентилбутан | 75 |
| 2-Циклопентилгептан | 90 |
| 1,2,4-Триметилциклопентан | 62 |
| Циклогексан | 130 |
| Метилциклогексан | 100 |
| Этилциклогексан | 104 |
| <i>n</i> -Пропилциклогексан | 97 |
| Изопропилциклогексан | 87 |
| <i>втор</i> -Бутилциклогексан | 89 |
| <i>трет</i> -Бутилциклогексан | 76 |
| 1,2-Диметилциклогексан (<i>транс</i>) | 84 |
| 1,4-Диметилциклогексан (<i>транс</i>) | 87 |
| 1,2-Диметилциклогексан (<i>цис</i>) | 83 |

| | |
|---|----|
| 1,3-Диметилциклогексан (<i>цис</i>) | 80 |
| 1,4-Диметилциклогексан (<i>цис</i>) | 85 |
| 1,1,3-Триметилциклогексан | 72 |
| Декалин (<i>цис</i>) | 49 |
| » (<i>транс</i>) | 52 |
| Циклогексилциклогексан | 67 |

Алкены, циклены

| | |
|--|-----|
| 1-Октен | 110 |
| 1-Децен | 105 |
| 1-Тетрадецен | 105 |
| 2,6-Диметил-3-гептен | 67 |
| 2-этил-1-гексен | 82 |
| Циклогексен | 71 |
| 3,5,5-Триметил-1-циклогексен | 29 |

Ароматические углеводороды

| | |
|------------------------------------|-----|
| Бензол | 11 |
| Толуол | 3 |
| Этилбензол | 2 |
| <i>n</i> -Пропилбензол | 11 |
| Изопропилбензол | 9 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | 15 |
| <i>втор</i> -Бутилбензол | 15 |
| <i>трет</i> -Бутилбензол | 11 |
| 1,2-Диметилбензол | 0 |
| 1,3-Диметилбензол | 1 |
| 1,4-Диметилбензол | 2 |
| 1,2,4-Триметилбензол | -5 |
| 1,3,5-Триметилбензол | -3 |
| 1,3-Диэтилбензол | 4 |
| 1,4-Диэтилбензол | 4 |
| Смесь триэтилбензолов | 5 |
| 1,4-Диизопропилбензол | 10 |
| Циклогексилбензол | 6 |
| Тетралин | 0 |
| 1-Метилнафталин | -14 |

На рис. 68 показано изменение температуры стенки камеры сгорания газотурбинных двигателей мощностью 160 и 20 л. с. (к. п. д. соответственно 7,9—9,8 и 17—18,7%), установленное после испытания 16 топлив различного состава, которые выкипали в пределах от 26—195 до 137—357 °С и содержали ароматических углеводородов 0,4—40,5 объемн. %; алкенов 0—39,6 объемн. %, углерода 85,7—87,6 вес. %; водорода 12—14,6 вес. %; серы 0,002—0,63 вес. % [20].

На рис. 69 приведена люминометрическая характеристика этих топлив в зависимости от содержания в них водорода [20].

Совершенно очевидна связь люцинометрического числа топлива, отражающего радирующую активность пламени, с химическим строением углеводородов топлива. Местный перегрев стенки камеры сгорания, ее коррозия и даже прогар возможны не только под влиянием повышенной радиации пламени, но и под влиянием отложения нагаров, теплопроводность которых мала и приближается по значению к теплопроводности окислов железа, алюминия и других металлов.

В зонах горения, где устанавливается пониженная концентрация кислорода или скапливается перебогатенная топливом смесь, часть топлива будет подвергаться термическому распаду с образованием продуктов неполного сгорания. Эти продукты представляют собою сильно обуглероженные вещества (95—98% углерода). К ним относятся нагары и сажистые отложения. В зависимости от скорости, давления и турбулентности газового потока в зоне образования нагаров они могут иметь рыхлую, пористую и весьма уплотненную структуру, быть сажистыми или иметь блестящую твердую поверхность. Конструкция огневой системы двигателя существенно влияет на количество и характер нагаров, а также на место их скопления.

Как было указано выше, нагары, отлагаясь на

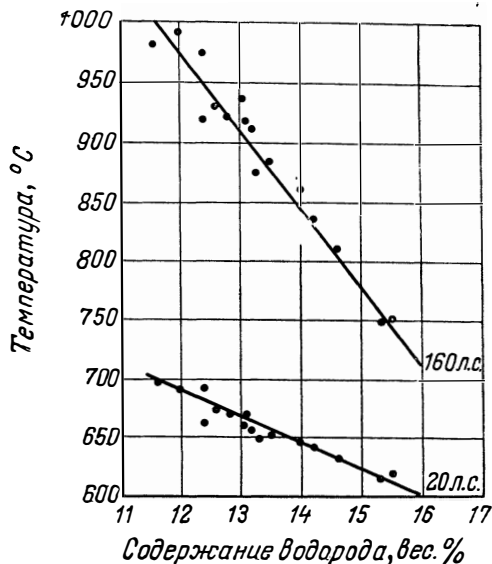


Рис. 68. Изменение средней температуры стенки камеры в зависимости от содержания водорода в топливе.

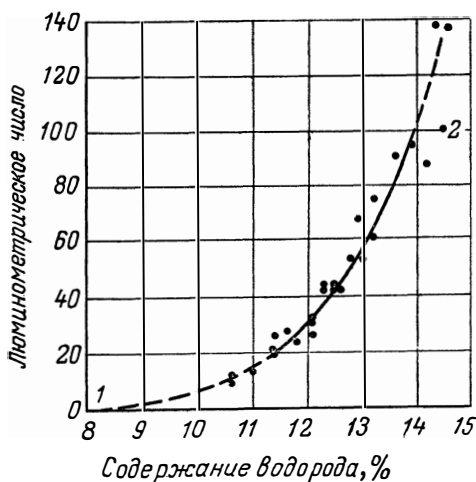


Рис. 69. Изменение люцинометрического числа топлив в зависимости от содержания водорода:

1 — ЧИ тетралина равно нулю; 2 — ЧИ изооктана равно 100.

стенках камеры сгорания, вследствие своей низкой теплопроводности приводят к недопустимому местному перегреву поверхности; отлагаясь на топливной форсунке, они изменяют характер подачи и распределения топлива в зоне сгорания. Частицы нагара могут устремляться вместе с газовым потоком со стенок жаровых труб реактивного двигателя на лопатки турбины, вызывая их эрозию. Все это сильно усложняет работу двигателя.

В табл. 95 приведены данные об относительном количестве нагара, образующегося в сравнимых условиях в двигателе с впрыском и с испарением. При этом количество нагара, полученное при испытании топлива JP-1 (типа Т-1), условно принято равным единице [21].

ТАБЛИЦА 95

Относительное количество нагара, отлагающегося в двигателях

| Топливо | Двигатель с впрыском | Двигатель с испарением |
|---------------------|----------------------|------------------------|
| JP-4 | 0,2 | 0,4 |
| JP-1 | 1,0 | 1,0 |
| Дизельное | 1,7 | 4,4 |

Характеристика испытанных топлив приведена в табл. 96.

Данные табл. 96 показывают, что количество нагара увеличивается с увеличением содержания в топливе ароматических угле-

ТАБЛИЦА 96

Характеристика топлива

| Показатели | Топливо | | |
|--------------------------------------|---------|-------|-----------|
| | JP-4 | JP-1 | дизельное |
| Плотность ρ_{16}^{16} | 0,761 | 0,822 | 0,839 |
| Фракционный состав, °С: | | | |
| н. к. | 59 | 158 | 214 |
| 50% | 145 | 193 | 271 |
| к. к. | 248 | 267 | 325 |
| Выкипает до 204 °С, объемн. % | 86 | 62 | 0 |
| Содержание, %: | | | |
| ароматических углеводородов | 10 | 18 | 19 |
| алкенов | — | 1,0 | 2,5 |
| Отношение С : Н | 5,90 | 6,35 | 6,41 |
| Высота некоптящего пламени, мм | 30 | 19 | 20 |
| Индекс нагарообразования | 66 | 45 | 20 |

водородов. Однако речь идет не о всех ароматических углеводородах, а лишь о выкипающих при температуре выше 200 °С, что подтверждается данными, приведенными в табл. 97.

Нагарообразование в двигателе с исгарением после пробегов в течение 3 ч.

| Топливные смеси | Содержание ароматических углеводородов % | | Вес нагара ² |
|-----------------|--|-------------------------------|-------------------------|
| | общее | во фракции кипящей выше 204°С | |
| 1 | 3 | 2 | 0,36 |
| 2 | 19 | 2 | 1,11 |
| 3 | 27 | 4 | 1,71 |
| 4 | 26 | 9 | 4,65 |
| 5 | 16 | 11 | 2,40 |
| 6 | 22 | 19 | 3,66 |

Однако содержание ароматических углеводородов во фракции, кипящей выше 204°С, по-видимому, также не может служить окончательным критерием для оценки нагарообразующей способности топлива. Следует считать, что кроме теплового режима двигателя в первую очередь на нагарообразование влияют, особенно в начальный период работы, полициклические углеводороды с наименьшим количеством боковых цепей, а также смолы, являющиеся наиболее высокомолекулярными соединениями, содержащими в углеводородном радикале ароматические кольца и кольца гетероциклической структуры.

Термический распад топлива протекает через стадию образования продуктов пиролиза (полициклических ароматических структур) и последующего их окисления. Это подтверждается присутствием в составе нагаров и сажистых отложений некоторого количества кислорода, которого обычно больше, чем водорода.

Саже- и нагарообразование происходят, по-видимому, за счет агрегирования образовавшихся в газовом потоке элементарных частиц углерода.

Следует упомянуть, что процесс непосредственного сажеобразования в углеводородных пламенах некоторые исследователи объясняют капельной теорией сгорания [22]. Свободные углеводородные радикалы в процессе гидрогенизации и конденсации образуют вначале простые, затем более сложные высокомолекулярные полициклические ароматические соединения с низким давлением насыщенных паров даже в условиях пламени. Такие полициклические соединения формируются внутри капли топлива в виде ядра, которое по мере испарения оболочки дегидрируется с образованием сажевой частицы.

С увеличением ресурса работы авиационного двигателя проблема нагарообразования приобретает более острый характер.

Был исследован состав нагаров, снятых с форсунки и завихрителя двигателя после 100 ч работы на топливе ТС-1, с форсунки и стенок жаровой трубы камеры сгорания двигателя после 200 ч работы на топливе Т-2 и с жаровой трубы камеры сгорания двигателя после 300 ч работы на топливе Т-1 [23]. Все двигатели работали в течение гарантийного ресурса в эксплуатационных условиях на самолетах. Топливные форсунки и завихрители нагревались при рабочем режиме в среднем до 250—340°С, температура стенок камеры сгорания в зоне отложения нагара со-

ставляла 250—400 °С, а температура газов перед турбиной для этих двигателей 500—720 °С. Характер нагаров по твердости был различным. На 72—92% нагары состояли из углерода. Зольных элементов, главным образом железа, кремния и алюминия, оказалось 0,25—2,8%. Наибольшее их количество (а также других металлов) содержалось в топливах, полученных из восточных сернистых нефтей. С увеличением содержания серы в топливах зольность нагаров возрастала. Кислорода в нагарах содержалось 4,5—22,5%; содержание его перед турбиной увеличивалось с повышением температуры.

Экстрагированием хлороформом из нагаров выделена беззольная органическая часть (6—7,5%), содержащая 80—84% углерода, 9,9—10,0% водорода, 2—6% кислорода, 0,6—1,43% серы (при максимальном содержании ее в топливах 0,16%), 0,6—1,44% азота. Содержание в нагарах кислорода и состав извлеченных из них смол дают основание считать, что нагары представляют собою продукты пиролиза, и затем обуглероживания глубоко окисленных органических компонентов, составляющих топливо. Зола и зольные элементы, находящиеся в составе нагаров, являются продуктами высокотемпературной коррозии металлов и почвенной пыли. Все это подтверждает, что процессы глубокого окислительного уплотнения органических соединений топлива при 250—400 °С являются важным источником образования нагара. По-видимому, по такому же механизму образуются нагары и возникает дымление в дизельных двигателях.

При помощи бумажной хроматографии было обнаружено присутствие в атмосфере, загрязненной продуктами неполного сгорания дизельных топлив, более 90 соединений, среди которых оказались полициклические ароматические углеводороды, фенол- и карбоксилпроизводные [24].

Главная причина падения мощности дизельных двигателей и появления дымления — нагарообразование на распылителях форсунок. Мощность двигателя восстанавливается после очистки распылителей. Применение дизельных топлив, имеющих высокую термическую стабильность, позволяет избежать нагароотложения на распылителях форсунок. Таким образом, термическая стабильность дизельных топлив при их эксплуатации также приобретает большое значение, как и для реактивных топлив, хотя в несколько ином аспекте.

Термическая стабильность дизельных топлив может быть оценена методом № 3462 ASTM (Федерального стандарта США), по которому испытуемый продукт распыливают на алюминиевую пластинку, нагретую до 260 °С. Испытание длится три дня по 7,5 ч с ежедневной сменой топлива. Термическую стабильность оценивают по привесу (в г) пластинок за счет накопления на них отложений [25]. Гидроочищенное дизельное топливо характеризуется более высокой термической стабильностью, чем топлива прямой перегонки. Срок службы форсунок при работе на гидро-

очищенном топливе в 2—3 раза больше, чем при работе на топливе прямой перегонки. Кроме того, в первом случае уменьшается дымление и увеличивается мощность двигателя, а следовательно, снижаются эксплуатационные расходы.

Для газотурбинных двигателей, работающих на дистиллятных дизельных топливах, образование нагара обусловлено не только присутствием ароматических углеводородов, но и повышенным содержанием сернистых соединений. Исследования на лабораторной камере сгорания показали, что содержание серы в дизельном топливе до 0,77% оказывает небольшое влияние на количество нагара, образующегося в конце сгорания, намного меньшее, чем изменение содержания ароматических углеводородов с 6,45 до 23,6%. Однако дальнейшее увеличение содержания сернистых соединений ведет к увеличению плотности нагара и содержания в нем серы. В целом же испытание промышленных газовых турбин позволило сделать вывод о том, что изменение в дизельном топливе серы до 0,9% и ароматических углеводородов до 25% не вызывает значительного увеличения отложений нагара на форсунках и в камере сгорания [26].

Большое внимание уделяется изысканию присадок к топливам, предотвращающих дымление, нагаро- и сажеобразование в зоне сгорания двигателя. Обычно к числу таких присадок относятся металлоорганические соединения, содержащие тяжелые металлы переменной валентности (Cu, Fe, Cr и др.), которые увеличивают скорость и глубину окисления углеводородов при их сгорании. Несмотря на ведущиеся работы, такие присадки пока не получили практического применения.

Литература

1. Воинов А. Н., Процессы сгорания в быстроходных поршневых двигателях изд. «Машиностроение», 1965.
2. Франк-Каменецкий Д. А., Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, 1947.
3. Сербинов А. И., Труды Научно-технического совещания, «Сгорание в транспортных поршневых двигателях», Изд. АН СССР, 1951, стр. 267.
4. Кошкин В. К., Труды научно-технического совещания «Сгорание в транспортных поршневых двигателях», Изд. АН СССР, 1951, стр. 267.
5. Соколик В. Я., Труды научно-технического совещания, «Сгорание в транспортных поршневых двигателях», Изд. АН СССР, 1951, стр. 302.
6. Воль К., Шипман К. У., в сб. «Процессы горения», Физматгиз, 1961, стр. 306.
7. Басевич В. Я., в сб. «Сгорание и смесеобразование в дизелях», кн. 1, изд. АН СССР, 1958, стр. 8.
8. Семенов Н. Н., Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
9. Соколик А. С., Труды конференции по поршневым двигателям, Изд. АН СССР, 1956.
10. Басевич В. Я., Соколик А. С., Труды конференции по поршневым двигателям, Изд. АН СССР, 1956.
11. Retaillian E., Richards M., Jones C., Am. Scient., 39, 656 (1951).
12. Бычкова М. К., Гаврилов Б. Г., Гулин Е. И., Лесников А. П., ЖПХ, 35, № 4, 892, 1962.
13. Guinet M., Rech. aeronaut., № 67, 43 (1958).
14. Лонгвелл Д. П., Процессы горения, Госфизматиздат, 1961, гл. X.

15. Affens W. A., Johnson J. E., Carhart H. W., J. Chem. Eng. Data, 6, № 4, 613 (1961).
16. Luminometer number of aviation turbine Fuel, ASTM, D-1660-59T.
17. Davies R. G., Canad. Aeronaut. J., 6, 8 (1960).
18. Wurster C. F., Smith J. O., J. Chem. Eng. Data, 6, № 4, 626 (1961).
19. Bachman K. C., J. Chem. Eng. Data, 6, № 4, 631 (1961).
20. Herbst W. A., SAE Preprints, s. a., № 938A 1—10 (1965).
21. Kuhbach C. M., Ritcheske W. F., Strauss K. H., SAE Journ., 63, № 8, 64 (1955).
22. Sweitrer C. W., Heller G. L., Rubber World, 134, № 6, 855 (1956).
23. Маринченко Н. И., Чертков Я. Б., Пискунов В. А., Химия и технология топлив и масел, № 1, 51 (1964).
24. Tebbens B. D., Thomas J. F., Sanborn E. N., Mukai M., A. M. A. Arch. ind. Health., 13, 567 (V, 1956), 17, 152 (II, 1958); C., № 11, 3686 (1959).
25. Irish G. E., Mattson R. W., SAE Preprints, s. a., № 890B (1965).
26. Фатьянов А. Д., Микулин Ю. В., Александрова Л. А., Химия и технология топлив и масел, № 4, 56 (1962).

АССОРТИМЕНТ И КАЧЕСТВО ДИЗЕЛЬНЫХ И РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

ДИЗЕЛЬНЫЕ И РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА ПОСЛЕВОЕННОГО ПЕРИОДА

Сопоставляя технические условия, принятые в разное время, на дизельные и реактивные топлива, можно получить представление об изменении ассортимента товарных продуктов и об улучшении их качества в послевоенный период. Наибольший интерес представляют соответствующие данные для Советского Союза и США как самых крупных потребителей топлив.

На качестве и ассортименте топлив Советского Союза отразилось освоение восточных нефтяных месторождений, занявших впоследствии среди остальных месторождений СССР доминирующее место.

Переработка восточных сернистых нефтей позволила расширить ассортимент товарных нефтепродуктов. Ассортимент и качество дизельных и реактивных топлив Советского Союза определялись сырьевыми источниками или месторождениями нефтей. В начальный период освоения технологии переработки сернистых нефтей такая зависимость была оправдана. В настоящее время эта тенденция вызывает затруднения, поскольку в силу установившейся традиции продукты, получаемые из нефтей новых месторождений, должны проходить обязательные сложные и длительные испытания, несмотря на то, что их характеристика полностью отвечает требованиям стандартов. По-видимому, на уровне современной технологии переработки нефти, экономичнее и целесообразнее оценивать качество топлив лишь по их непосредственной эксплуатационной характеристике, независимо от происхождения сырья, из которого они получены.

За последние 24 года в Советском Союзе ассортимент дизельных топлив, предназначенных для быстроходных двигателей, представляющих продукты прямой перегонки нефтей или эти же продукты с небольшой примесью газойлевых фракций каталитического крекинга, увеличился более чем вдвое. В отличие от ГОСТ 1942 г. [1] качество современных дизельных топлив дополнительно регламентируется по цетановому числу и подробному фракционному составу [2]. Наполовину уменьшено предельное кислотное число, значительно снижен допустимый предел зольности и содержания серы в топливе, получаемом из сернистых нефтей. Начали контролировать содержание в топливе меркаптановой серы.

Дизельные топлива с примесью газойля каталитического крекинга дополнительно контролируют по иодному числу и фактическим смолам. Снижено предельно допустимое количество кокса для прямых топлив.

Таким образом, в настоящее время качество дизельных топлив контролируют при помощи значительно большего числа параметров, чем это было предусмотрено техническими условиями 1942 г. Более глубокий контроль качества обеспечивает лучшие огневые свойства товарных топлив, большую их стабильность при хранении, меньшую коррозионную активность, более высокую чистоту. Все эти характеристики отражают повышенные требования к качеству топлив для современных двигателей.

В настоящее время допускаемое ГОСТ содержание в дизельных топливах серы все еще велико: общей серы — до 1%, меркаптановой — до 0,01%.

Дальнейшее улучшение качества дизельных топлив будет достигнуто за счет снижения содержания сернистых, кислородных и азотистых соединений. Эти изменения позволят улучшить работу дизельных двигателей, увеличить межремонтный и общий период их эксплуатации.

За последние 10—15 лет ассортимент реактивных топлив Советского Союза также расширился. Маркировка их, так же как и дизельных топлив, основана на происхождении сырья, из которого получают топлива. Однако совершенно очевидно, что классификация современных реактивных топлив должна быть основана не на происхождении сырья, а на эксплуатационной характеристике качества товарного продукта.

За указанный период технические требования к качеству реактивных топлив претерпели изменения, которые способствовали уменьшению их коррозионной активности и повышению общей и термической стабильности. Снижен допускаемый верхний предел кислотности, фактических смол, зольности, отменен ненужный показатель «температура помутнения». Несколько снижено допустимое содержание ароматических углеводородов. Эти изменения в равной мере касаются топлив марок Т-1, ТС-1 и Т-2. Для топлив, получаемых из сернистых нефтей (ТС-1 и Т-2), вдвое снижено допустимое содержание меркаптановой серы (не более 0,005% вместо 0,01%), контролируется отсутствие сероводорода и элементарной серы [2, 3].

В США дизельные топлива классифицируются по их эксплуатационному назначению, независимо от используемого для их получения сырья. Число сортов топлива ограничено — их всего три: дистиллятное для быстроходных двигателей 1-D с изменяющейся скоростью, дистиллятное для дизелей 2-D промышленного назначения и топливо для двигателей 4-D с малой и средней скоростью. За последние 8—10 лет [4, 5] технические требования (табл. 98) к качеству дизельных топлив в США практически не изменялись.

Технические требования к качеству дизельных топлив в США [ASTM Д 975-60Т] [5]

| Показатели | 1-Д | 2-Д | 4-Д |
|---|-------|-------|------|
| Температура вспышки, °С, не ниже | 37,8 | 51,7 | 54,5 |
| Цетановое число, не менее | 40 | 40 | 30 |
| Вязкость кинематическая при 37,8 °С, <i>сст</i> : | | | |
| не ниже | 1,4 | 2,0 | 5,8 |
| не выше | 2,5 | 5,8 | 26,4 |
| Перегоняется 90 объемн. %, при температуре, °С: | | | |
| не ниже | — | 282,2 | — |
| не выше | 287,8 | 357,2 | — |
| Содержание: | | | |
| серы, % не более | 0,50 | 1,0 | 2,0 |
| зола, % не более | 0,01 | 0,02 | 0,10 |
| кокса 10%-ного остатка, %, не более | 0,15 | 0,35 | — |
| воды и загрязнений, % объемн., не более | Следы | 0,10 | 0,50 |
| Испытание на медную пластинку, не выше | № 3 | № 3 | — |

В Советском Союзе ассортимент дизельных топлив намного больше, чем в США, а требования к их качеству жестче — контролируют качество по большему числу показателей. Это различие в известной мере обусловлено более сложными климатическими условиями нашей страны.

С 1958 г. качество реактивных топлив США, предназначенных для гражданской авиации, регламентируется спецификацией ASTM (1655—58Т) [4]. В 1961 г. в технические условия были введены показатели, более широко характеризующие огневые свойства топлив: пределы содержания нафталинов и люминометрические числа [6]. В остальном требования спецификаций на топлива гражданского назначения (табл. 99) не изменились.

В США установлено три сорта реактивных топлив: А — керосин с высокой температурой вспышки; А=1 — аналогичный сорту А, но с улучшенной низкотемпературной характеристикой; В — топливо широкого фракционного состава (бензино-лигроино-керосиновая фракция).

Английские реактивные топлива по характеристике весьма близки к топливам США и известны под названиями: Avtur=40 (сорт А); Avtur=50 (сорт А=1); Avtag (сорт В).

В США реактивные топлива военного назначения изготавливают по военным спецификациям. Наиболее распространенное в военной авиации топливо марки JP-4 (Mil-J-5624) отвечает топливу сорта В, за исключением температуры начала кристаллизации. Для топлива сорта В значение этой величины должно быть не выше —51 °С, а для топлива марки JP=4 не выше —60 °С.

В США допустимые температуры начала кристаллизации реактивных топлив, предназначенных для транспортной авиации, зна-

Технические требования к качеству топлив для реактивных двигателей транспортной авиации США (ASTM Д1655-64Т) [5]

| Показатели | Сорт топлива | | |
|---|--------------|--------|--------|
| | А | А-1 | В |
| Плотность, $г/см^3$: | | | |
| не менее | 0,7753 | 0,7753 | 0,7507 |
| не более | 0,8299 | 0,8299 | 0,8017 |
| Фракционный состав, °С: | | | |
| 1С% | 204,4 | 204,4 | — |
| 20% | — | — | 143,3 |
| 50% | 232,2 | 232,2 | 187,8 |
| 90% | — | — | 243,3 |
| к. к. | 287,8 | 287,8 | — |
| остаток и потери, % не более | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Давление насыщенных паров, <i>мм рт. ст.</i> , не более | — | — | 155 |
| Температура, °С: | | | |
| вспышки в закрытом тигле | | | |
| не ниже | 43,3 | 43,3 | — |
| не выше | 65,6 | 65,6 | — |
| начала кристаллизации, не выше | —40 | —50 | —51 |
| потери подвижности, не выше | —40 | — | — |
| Вязкость кинематическая при —34,4 °С, <i>сст</i> , не более | 15 | 15 | — |
| Теплота сгорания низшая, <i>ккал/кг</i> , не менее | 10223 | 10223 | 10223 |
| Испытание на медную пластинку: | | | |
| в течение 3 ч при 50 °С, не более | № 1 | № 1 | — |
| » 2 ч при 100 °С » | — | — | № 1 |
| Общая кислотность, <i>мг КОН</i> на 1 г, не более | 0,1 | 0,1 | — |
| Содержание серы, %, не более: | | | |
| общей | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| меркаптановой | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Эмульгирование с водой, изменение объема, <i>мл</i> , не более | ±1 | ±1 | ±1 |
| Смоли, <i>мг</i> на 100 <i>мл</i> , не более: | | | |
| фактические | 7 | 7 | 7 |
| определенные методом окисления 16 ч | 14 | 14 | 14 |
| Термическая стабильность при 148,9 °С (температура подогревателя) и 204,4 °С (температура фильтра): | | | |
| перепад давления на фильтре, <i>мм рт. ст.</i> , не более | 300 | 300 | 300 |
| отложения в подогревателе, баллы, не более | 3 | 3 | 3 |
| Содержание углеводов, объемн. %, не более: | | | |
| ароматических | 20 | 20 | 20 |
| олефиновых | — | — | 5 |

| Показатели | Сорт топлива | | |
|---|--------------|-----|----|
| | А | А-1 | В |
| Огневые свойства*: | | | |
| 1) люминометрическое число, не менее | 45 | 45 | 50 |
| 2) высота некопящего пламени, мм, не менее | 25 | 25 | — |
| 3) высота некопящего пламени (испытание на горение на установке в течение 16 ч), мм, не менее | 20 | 20 | — |
| 4) а. высота некопящего пламени, мм, не менее | 20 | 20 | — |
| б. содержание нафталинов, %, не более | 3 | 3 | — |
| Индекс летучести и высоты некопящего пламени (SVI)**, не менее | — | — | 54 |
| Присадки | — | *** | — |

* Огневые свойства можно оценивать по одному из методов а. б. в. г.

** Smoke volatility index (SVI) — высота некопящего пламени (в мм) + 0,42% объема топлива, выкипающего при температуре ниже 204,4 °С.

*** Введение присадок разрешается. Вводят присадки антиокислительные противокоррозионные, деактиваторы металлов и присадки, предотвращающие образование кристаллов льда; количество и тип присадок объявляет поставщик топлива после согласования с потребителем.

чительно выше, чем в Советском Союзе. Это связано со стремлением получить возможно больший выход товарной продукции и уменьшить ее стоимость. При снижении температуры начала кристаллизации топлива с —40 до —50 °С стоимость его увеличивается на 50% [7]. Этим же объясняется применение топлива расширенного фракционного состава типа марки JP-4.

Спецификации США на топлива основаны на получении максимально возможного выхода их от перерабатываемого сырья независимо от его происхождения. Между тем, судя по данным, приведенным в литературе, применяемые в США реактивные топлива по качественной характеристике намного превышают требования, предусмотренные в спецификациях [8; 9]. Для примера в табл. 100 приводится характеристика товарных партий топлива JP-4 [10].

Как видно из табл. 100, наиболее полно требованиям спецификации (см. табл. 99) отвечает топливо JP=4, являющееся эталонным.

Из данных о содержании серы в топливах JP-4 (см. табл. 100) можно заключить, что при получении реактивных топлив гидроочищенный дистиллят используется не только в чистом виде, но и как компонент в смеси с продуктами прямой перегонки нефти.

Требования к качеству реактивных топлив в Советском Союзе и США в общем по объему показателей и по допустимым пределам близки, однако имеются и различия. В ГОСТ на советские

**Характеристика качества товарных партий
реактивного топлива США JP-4 (сорт В)**

| Партии топлива | Фракционный состав °С | | | Фактиче- ские смолы при 204 °С мг/100 мл | Содержание серы, вес. % | | Углеводородный состав, получен- ный хроматографически на сили- кагеле, объемн. % | | | Термическая стабильность при 149 °С, 2,5 ч. Перепад давлений на фильтре при прокачке мм рт. ст. | Примечание |
|-------------------|--------------------------|-----|-----|---|-------------------------|---------------|--|---------|--------------------|--|-----------------------------|
| | н. к. | 50% | к к | | общей | меркаптановой | алка- ны | алкены | аромати- ческие | | |
| Эталонное | 63 | 174 | 269 | 3 | 0,28 | 0,0008 | 89 | 6 | 25 | 2060 | Забивка фильтра за 0,5 ч |
| 1 | 65 | 189 | 243 | 3 | 0,19 | Менее 0,0001 | 87 | Менее 1 | 12 | 103 | |
| 2 | 60 | 143 | 261 | 6 | 0,22 | Отсутствие | 86 | 0,4 | 14 | 207 | |
| 3 | 59 | 191 | 222 | 7 | Отсутствие | | 86 | 0,5 | 13 | 155 | |
| 4 | 53 | 109 | 249 | 1 | 0,06 | 0,0003 | 84 | Менее 1 | 15 | 573 | |
| 5 | 67 | 137 | 262 | 2 | 0,12 | Менее 0,0001 | 89 | Менее 1 | 10 | 928 | |
| 6 | 53 | 141 | 247 | 1 | 0,12 | 0,0001 | 86 | 1 | 13 | 1034 | |
| 7 | 62 | 137 | 259 | 1 | Отсутствие | | 88 | 0,8 | 11 | 1168 | |
| 8 | 59 | 146 | 265 | 2 | 0,08 | Менее 0,0001 | 86 | 2,0 | 12 | 2060 | |

реактивные топлива предусматривается отсутствие сероводорода, элементарной серы, нормируется количество золы, допускается меньшее содержание серы, по сравнению с требованиями спецификаций США, несколько большее содержание меркаптановой серы, меньше фактических смол, установлены более низкие пределы для температуры вспышки. В Советком Союзе температура начала кристаллизации всех реактивных топлив, независимо от их назначения, должна быть не выше -60°C .

В спецификациях США жестко нормируется термическая стабильность топлив всех марок, уделяется большее внимание показателям, характеризующим огневые свойства, в том числе содержанию бициклических ароматических углеводородов. Допускается применение присадок, улучшающих антиокислительные и антикоррозионные свойства, тщательнее контролируется чистота топлив и их способность образывать эмульсии с водой.

Товарные партии топлив США имеют большой «запас» качества в сравнении с требованиями спецификации; в то же время они сильно различаются между собой. Во всех товарных топливах практически отсутствуют меркаптаны. Из части топлив, которые имеют достаточно большое содержание общей серы (партии 1, 2, 5, 6), меркаптаны удалены селективно. Партии 3, 7 — продукты гидроочистки. Все партии содержат мало ароматических углеводородов (допустимый предел 25%). Термическая стабильность эталонного топлива намного хуже, чем товарных топлив. Термическая стабильность товарных топлив сильно колеблется. Она тем ниже, чем больше в топливе ненасыщенных соединений. Отрицательное влияние ненасыщенных соединений заметно сказывается при изменении их концентрации уже на 1—2 объемн. %. Термическая стабильность топлив зависит также от сернистых соединений, однако не столько от их абсолютного содержания, сколько от химического состава. Лучшее качество топлив достигается при удалении агрессивных сернистых соединений (меркаптанов) и снижении содержания ненасыщенных соединений.

Улучшение качества наблюдается не только при полном удалении (партия 3), но и при сохранении некоторого количества неактивных сернистых соединений (партии 1, 2) стабильного состава.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РЕАКТИВНЫЕ И ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

Одно из условий технического совершенствования двигателей (достижения больших мощностей, удлинения периода эксплуатации, создания транспортных машин с большой скоростью и способностью преодоления больших расстояний) — соответствующее улучшение качества топлив.

Переоснащение современного парка авиационных двигателей и дизелей происходит одновременно с освоением производства но-

вых сортов топлив, обеспеченных доступным сырьем и приемлемой стоимости.

Новые сорта топлив следует вырабатывать на основе продуктов, выпускаемых промышленностью.

Необходимо последовательно переходить к получению усовершенствованных сортов, правильно учитывая сырьевые и технологические возможности, а также эксплуатационные характеристики получаемых продуктов.

Несмотря на различные условия эксплуатации топлив и различные требования, предъявляемые к их качеству, можно наметить следующие общие пути совершенствования авиационных и дизельных топлив:

1. Снижение содержания сернистых и других органических неуглеводородных примесей, а также соединений, наименее стабильных в данных условиях эксплуатации.

2. Снижение коррозионной активности и улучшение противозносных свойств топлив.

3. Радикальная очистка топлив от загрязнений и воды и сохранение в очищенном состоянии вплоть до поступления в зону сгорания.

4. Подбор компонентов топлива, обеспечивающих минимальную склонность его к термическому распаду при повышенной температуре в присутствии кислорода воздуха.

5. Подбор углеводородного состава топлив, возможно полнее отвечающего по теплофизическим характеристикам условиям эксплуатации двигателя.

6. Обеспечение химического состава топлив, обуславливающего удовлетворительные их огневые качества — устойчивое горение и поджиг в возможно более широких пределах давления воздуха, в том числе при пониженном давлении в камере сгорания, что особенно важно для авиационных двигателей. Топливо должно характеризоваться наименьшей склонностью к нагарообразованию, дымлению, горению радирующим пламенем. Для дизельных топлив важен возможно меньший период задержки воспламенения (благоприятная цетановая характеристика).

7. Создание топлива, возможно более эффективного при использовании его в качестве охлаждающей жидкости (чистота, стабильность, высокая теплоемкость и теплопроводность).

Необходимо стремиться максимально унифицировать сорта топлив, что снизит их стоимость. Подбор топлив для перспективной авиации с реактивными двигателями значительно сложнее, чем для перспективных транспортных машин с дизельными двигателями.

Подготовка топлив, качество которых удовлетворило бы требованиям перспективной авиации, основана на современных весьма эффективных процессах переработки нефти, в первую очередь на гидроочистке. В настоящее время в США мощность установок гидроочистки нефтяных дистиллятов составляет 4,8 млн. т/год [11].

Процессы, связанные с облагораживанием качества нефтепродуктов (гидрирование, гидроочистка, гидрокрекинг) занимают все большее место. Именно переработка нефтей при помощи этих процессов, в том числе высокосернистых, позволит получать дизельные и реактивные топлива высокого качества.

Расширяется применение различных высокоэффективных присадок, общая выработка которых в настоящее время в США достигает 500 тыс. т/год.

Неуглеводородные органические соединения удаляют из топлив независимо от степени их вредности. Между тем химическая структура этих соединений крайне различна. В связи с этим часть их может ухудшать качество топлив, другая часть — быть малоактивной или оказывать на топливо антиокислительное, противоизносное, антикоррозионное защитное действие. Если это так, то исчерпывающее удаление сернистых, азотистых и кислородных соединений часто не будет полезным. В этом случае правильнее было бы выводить из топлива возможно более простыми методами неуглеводородные примеси, ухудшающие качество топлив в конкретных условиях эксплуатации двигателя. Еще лучше было бы выделять из топлива неразрушенные неуглеводородные соединения, чтобы затем использовать их в качестве нового источника химического сырья. Очищенные таким образом топливные дистилляты будут содержать инертные или даже полезные примеси [12]. Подобная очистка может оказаться дешевле обработки топливных дистиллятов водородом. Топлива с остаточными стабильными сернистыми, азотистыми или кислородными соединениями можно будет применять либо самостоятельно, либо в смеси с гидроочищенными дистиллятами и, возможно, с соответствующими присадками.

Дизельные топлива высокого качества должны получаться компаундированием на основе гидроочищенных дистиллятов, фракций, из которых дешевыми и доступными методами извлечена наименее стабильная часть сернистых соединений, и применением эффективных полифункциональных присадок.

Такой путь производства приведет к увеличению ресурсов, улучшению качества и снижению стоимости получения дизельных топлив. В результате введения присадок сернистые дизельные топлива по своим эксплуатационным качествам могут быть приближены к малосернистым. Добавляемая к дизельному маслу присадка ЦИАТИМ-339 (дисульфидалкилфенолят бария) улучшает условия эксплуатации двигателя на топливе с повышенным содержанием серы [12а].

Требования к качеству дизельных топлив находятся в непосредственной связи с качеством применяемых дизельных масел.

Обычно при введении в дизельные масла эффективных полифункциональных (антиокислительных, антикоррозионных, моющих, нейтрализующих и др.) присадок в значительной мере предотвращается вредное влияние сернистых соединений топлив, увеличи-

ваются ресурсы работы двигателя, снижается расход масла, ограничивается износ механизмов и нагароотложение.

К качеству топлив, предназначенных для сверхзвукового авиационного транспорта, предъявляются новые требования, ужесточающиеся с увеличением скорости самолета. Поскольку камеры сгорания таких двигателей испытывают сильные тепловые напряжения и повышенное давление газов, радиация пламени в зоне сгорания будет возрастать, что приведет к нежелательному росту температуры стенок камеры. Полагают, что топливо для таких двигателей должно иметь люминометрическое число не менее 50. Для цикланов это число составляет 50—100, для алканов выше 100, для ароматических углеводородов 0—50. Следовательно, в составе топлив для сверхзвуковых самолетов должно быть возможно меньше ароматических углеводородов. Считают, что в таких топливах содержание серы не должно превышать 0,1%, поскольку присутствие большого количества серы в условиях высокой температуры в зоне горения может привести к сульфидизации лопаток турбины сверхзвукового двигателя. Представляют интерес требования, предъявляемые некоторыми специалистами [13] к сверхзвуковым реактивным топливам (табл. 101).

При скорости 3 М противозносные свойства сильно нагретого топлива будут ухудшаться. В этих условиях смазывающие свой-

ТАБЛИЦА 101

Предполагаемые требования к сверхзвуковым реактивным топливам

| Показатели | Скорость самолета, М | |
|---|-----------------------|--------------|
| | 2,2 | 3 |
| Термостойкость | | |
| Условия испытания на установке CFR Fuel Coker, °С | 95/175/230* | 150/260/315* |
| Температура начала распада, °С | 190 | 270 |
| Присадки (повышающие термическую стабильность, смазывающую способность топлива) | Не требуются | Нужны |
| Обработка исходного сырья | Умеренная | Сложная |
| Летучесть | | |
| Давление паров при 150 °С, ат | 0,84 | 0,21 |
| Температура вспышки, °С | 38 | 65,5 |
| Пределы выкипания, °С | 150—260 | 205—260 |
| Горение | | |
| Самовоспламенение | Не является проблемой | Проблема |
| Содержание серы, %, не более | 0,2 | 0,1 |
| Чистота топлива | Важна | Очень важна |

* Соответственно температура топлива в баке, подогревателе и корпусе фильтра.

ства топлив можно улучшить лишь при помощи эффективных присадок.

Целесообразно также оставлять в топливе некоторую часть наиболее стабильных поверхностно-активных сернистых соединений. Топливо, полностью освобожденное от сернистых соединений, будет иметь пониженные противоизносные свойства, что приведет к недопустимому износу деталей топливных насосов [14]. Это подтверждается пониженными противоизносными (смазывающими) свойствами гидрированных и гидроочищенных топлив, которые поэтому целесообразно использовать не в чистом виде, а в составе благоприятной топливной композиции.

Итак, для скорости 2,2—2,5 м в качестве топлив могут оказаться удовлетворительными гидроочищенные дистилляты, улучшенные добавлением соответствующих присадок.

Для скорости 3 М и выше состав и качество топлив необходимо существенно изменить по сравнению с выпускаемыми в настоящее время. Предполагают, что топлива для скорости 3 М и выше должны состоять из бицикланов и изоалканов. Однако такое топливо будет стоить по одним данным [7] по крайней мере в два раза дороже выпускаемого в настоящее время, по другим [15] — в семь раз.

Высказывается мнение [16], что в дальнейшем термостабильный керосин марки RP-1 (США), состоящий главным образом из нафтеновых углеводородов и предназначенный для ракетных систем ($\rho = 0,8—0,81$, $Q^H = 10\,312$ ккал/кг), сможет быть заменен топливом, состоящим из стабильного углеводорода диэтилциклогексана ($\rho = 0,8—0,81$; $Q^H = 10\,328$ ккал/кг; $t_{заст.} = -79^\circ\text{C}$; $t_{всп.} = 47^\circ\text{C}$); однако оно будет в 10 раз дороже керосина RP=1. Этот углеводород получается гидрированием диэтилбензола — промежуточного продукта при производстве стирола. Таким образом, стоимость топлива, представляющего индивидуальный углеводород, резко повышается.

Улучшение эксплуатационных характеристик углеводородных топлив также связано с повышением их стоимости.

Так, стоимость керосина плотностью $\rho = 0,875$ и теплотой сгорания 8900 ккал/л будет в три раза больше стоимости керосина плотностью $\rho = 0,815$. Стремление улучшить качество топлив должно сочетаться с экономической целесообразностью его получения [17].

В США и Англии [18] товарные топлива широкого назначения получают компаундированием:

топлив выпускаемых в соответствии с ныне действующими спецификациями;

гидроочищенных дистиллятов;

присадок.

Рационально составленная смесь этих трех компонентов позволяет получить топлива, которые по качеству и технико-экономическим показателям удовлетворяют требованиям авиационных двигателей.

Литература

1. Таблицы технических норм на нефтепродукты, Гостоптехиздат, 1949, стр. 11.
2. Нефтепродукты и продукты переработки твердых топлив, Технические условия, Стандартгиз, 1963.
3. Технические нормы на нефтепродукты, Гостоптехиздат, 1955, стр. 45.
4. 1958 Book of ASTM Standards, part 7.
5. 1964 Book of ASTM Standards, part 17.
6. 1961 Book of ASTM Standards, part Petroleum products a. Lubricants.
7. Dukek W. G., Flug-Rev., № 4, 23 (1964).
8. J. Skyways, 14, № 12 (1955).
9. Рагозин Н. А., Реактивные топлива, 2-е изд., Гостоптехиздат, 1963.
10. Johnson C. R., Fink D. F., Nixon A. C., Ind. Eng. Chem., 46, № 10, 2166 (1954).
11. Зелькин Е. М., Химия и технология топлив и масел, № 9, 61 (1965).
12. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Демишев В. Н. Нефтепереработка и нефтехимия, № 1, 12 (1966).
- 12а. Шимонаев Г. С., Захаров Г. В., Химия и технология топлив и масел, № 7, 59 (1966).
13. Dukek W. G., Air World, 17, № 5, 119 (1965).
14. Dukek W. G., Inst. Petrol., 50, № 491, 273 (1964).
15. Mail P. G., Hawks W. R., Edgington P. J., Erdöl u. Kohle, 18, № 6, 441 (1965).
16. Aviat. Week, 70, № 12, 30 (1959).
17. Stomont D. H., Oil a. gas J., 59, № 34, 56 (1961).
18. Чертков Я. Б., Спиркин В. Г., Игнатов В. М., Химия и технология топлив и масел, № 4, 49 (1967).

ПРИЛОЖЕНИЯ

**Коэффициенты для перевода единиц
различных систем измерения
в единицы международной системы — СИ[1]**

| Показатели и их обозначения | Единицы измерения | Переводные коэффициенты и обозначения в системе единиц—СИ |
|-----------------------------|-------------------|---|
|-----------------------------|-------------------|---|

Механические величины

| | | |
|---|--|---|
| Мощность (P, M) | л. с.=75 кг·м/сек ат=1 кг/см ² | 0,7355 квт=7,35,5 вт |
| Давление (P) | 1 кг/м ² мм рт. ст. бар=1,02 кг/см ² | 98066.5 н/м ² 9,80665 н/м ² 133,322 н/м ² 10 н/м ² |
| Коэффициент кинематической вязкости (ν) | сст=10 ⁻² см ² /сек | 10 ⁻⁶ м ² /сек |
| Коэффициент динамической вязкости (η) | спз=10 ⁻² г/(см·сек) | 10 ⁻³ н·сек/м ² |
| Плотность (D, ρ) | г/см ³ | 10 ³ кг/м ³ |
| Коэффициент поверхностного натяжения (σ) | дин/см=г/сек ² =10 ⁻³ кг/сек ² | 10 ⁻³ н/м |
| Коэффициент диффузии (D) | см ² /сек | 10 ⁻⁴ м ² /сек |
| Плотность энергии (W) | дж/м ³ | дж/м ³ =н/м ² |

Электрические величины

| | | |
|---|---|--|
| Удельное электрическое сопротивление (ρ) | ом·см | 10 ⁻² ом·м |
| Напряженность электрического поля (E) | в/м | в/м=н/к |
| Удельная проводимость (σ) | ом ⁻¹ ·м ⁻¹ нмо/м=10 ⁻¹⁴ ом ⁻¹ ·см ⁻¹ = =10 ⁻² нмо/см | ом ⁻¹ ·м ⁻¹ 10 ⁻¹² ом ⁻¹ ·м ⁻¹ |
| Электрическое сопротивление (R) | ом | ом |

| Показатели и их обозначения | Единицы измерения | Переводные коэффициенты и обозначения в системе единиц—СИ |
|-----------------------------|-------------------|---|
|-----------------------------|-------------------|---|

Термодинамические величины

| | | |
|--|--|---|
| Удельная весовая теплоемкость (C) | кал/(г·град) | $4,1868 \cdot 10^3$ дж/(кг·град) |
| Коэффициент теплопроводности (λ) | кал/(см·сек·град) ккал/(м·ч·град) | $4,1868 \cdot 10^2$ вт/(м·град) $1,1630$ вт/м·град |
| Количество теплоты (Q) . . . | кал ккал | $4,1868$ дж $4186,8$ дж= $4,1868$ кдж |
| Плотность теплового потока (q) | кал/(см ² ·сек) ккал/(м ² ·ч) | $4,1868 \cdot 10^4$ вт/м ² $1,1630$ вт/м ² |
| Универсальная газовая постоянная (R) | $1,9858$ кал/(град·моль)= $=848$ кГм/(кмоль·град) | $8,3143 \cdot 10^3$ дж/(град·кмоль) |
| Удельная теплота испарения (парообразования) (L) . . . | кал/моль | $4,1868 \cdot 10^3$ дж/кмоль |

Единицы рентгеновского и гамма-излучения

| | | |
|---|--|------------------------------------|
| Поглощенная доза излучения (D_n) | рад= 100 эрг/г= $=6,24 \cdot 10^{13}$ эв/г= $=2,78 \cdot 10^{-9}$ вт·ч/г мрад= 10^{-3} рад | 10^{-2} дж/кг |
| Доза рентгеновского и γ -излучения (D) | рентген (p), соответствует $2,082 \cdot 10^9$ пар ионов в $0,001293$ г воздуха, $5,48 \cdot 10^{13}$ эв/г, т. е. $0,88$ рад в воздухе и $0,98$ рад в воде | $2,5 \cdot 10^{-4}$ к/кг |
| Мощность поглощенной дозы (P_n) | рад/сек эрг/(сек·г) | 10^{-2} вт/кг 10^{-4} вт/кг |
| Энергия излучения (W) | эв Мэв= 10^6 эв кэв= 10^3 эв | $1,60207 \cdot 10^{-19}$ дж |

Плотность ρ_4^{20} индивидуальных углеводов [2]

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|--------------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|----------------|---------------|
| Алканы | | | 3 - Метилалканы | | |
| <i>n</i> -Гексан | C_6H_{14} | 0,6594 | 3-Метилпентадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7748 |
| <i>n</i> -Гептан | C_7H_{16} | 0,6837 | 3-Метилгексадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7790 |
| <i>n</i> -Октан | C_8H_{18} | 0,7025 | 3-Метилгептадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7829 |
| <i>n</i> -Нонан | C_9H_{20} | 0,7176 | 3-Метилоктадекан . | $C_{19}H_{40}$ | 0,7860 |
| <i>n</i> -Декан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7300 | 3-Метилнонадекан . | $C_{20}H_{42}$ | 0,7898 |
| <i>n</i> -Ундекан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7402 | 3-Метилэйкозан . . . | $C_{21}H_{44}$ | 0,7925 |
| <i>n</i> -Додекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7478 | 3-Метилгенейкозан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7954 |
| <i>n</i> -Тридекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7564 | | | |
| <i>n</i> -Тетрадекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7628 | 4 - Метилалканы | | |
| <i>n</i> -Пентадекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7685 | 4-Метилгептан | C_9H_{18} | 0,7046 |
| <i>n</i> -Гексадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7734 | 4-Метиллоктан | $C_{10}H_{20}$ | 0,7199 |
| <i>n</i> -Гептадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7780 | 4-Метилнонан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7322 |
| <i>n</i> -Октадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7819 | 4-Метилдекан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7413 |
| <i>n</i> -Нонадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7855 | 4-Метилундекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7508 |
| <i>n</i> -Эйкозан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7887 | 4-Метилдодекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7581 |
| <i>n</i> -Генейкозан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7917 | 4-Метилтридекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7640 |
| <i>n</i> -Докозан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7944 | 4-Метилтетрадекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7696 |
| <i>n</i> -Трикозан | $C_{23}H_{48}$ | 0,7969 | 4-Метилпентадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7744 |
| <i>n</i> -Тетракозан | $C_{24}H_{50}$ | 0,7991 | 4-Метилгексадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7790 |
| <i>n</i> -Пентакозан | $C_{25}H_{52}$ | 0,8012 | 4-Метилгептадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7826 |
| | | | 4-Метилоктадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7868 |
| | | | 4-Метилнонадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7898 |
| | | | 4-Метилэйкозан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7925 |
| | | | 4-Метилгенейкозан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7954 |
| | | | 4-Метилдокозан | $C_{23}H_{48}$ | 0,7978 |
| 2 - Метилалканы | | | 5 - Метилалканы | | |
| 2-Метилпентан | C_6H_{14} | 0,6531 | 5-Метилнонан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7325 |
| 2-Метилгексан | C_7H_{16} | 0,6786 | 5-Метилдекан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7413 |
| 2-Метилгептан | C_8H_{18} | 0,6979 | 5-Метилундекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7499 |
| 2-Метиллоктан | C_9H_{20} | 0,7135 | 5-Метилдодекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7577 |
| 2-Метилнонан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7280 | 5-Метилтридекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7637 |
| 2-Метилдекан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7369 | 5-Метилтетрадекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7695 |
| 2-Метилундекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7456 | 5-Метилпентадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7744 |
| 2-Метилдодекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7533 | 5-Метилгексадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7786 |
| 2-Метилтридекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7604 | 5-Метилгептадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7826 |
| 2-Метилтетрадекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7660 | 5-Метилоктадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7863 |
| 2-Метилпентадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7710 | 5-Метилнонадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7896 |
| 2-Метилгексадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7758 | 5-Метилэйкозан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7924 |
| 2-Метилпентадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7800 | 5-Метилгенейкозан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7953 |
| 2-Метилоктадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7836 | 5-Метилдокозан | $C_{23}H_{48}$ | 0,7974 |
| 2-Метилнонадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7870 | 5-Метилтрикозан | $C_{24}H_{50}$ | 0,7997 |
| 2-Метилэйкозан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7890 | | | |
| 3 - Метилалканы | | | 2,3 - Диметилалканы | | |
| 3-Метилпентан | C_6H_{14} | 0,6643 | 2,3-Диметилбутан | C_6H_{14} | 0,6616 |
| 3-Метилгексан | C_7H_{16} | 0,6871 | 2,3-Диметилпентан | C_7H_{16} | 0,6951 |
| 3-Метилгептан | C_8H_{18} | 0,7058 | 2,3-Диметилгексан | C_8H_{18} | 0,7121 |
| 3-Метиллоктан | C_9H_{20} | 0,7207 | 2,3-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7260 |
| 3-Метилнонан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7333 | 2,3-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7376 |
| 3-Метилдекан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7423 | 2,3-Диметилнонан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7471 |
| 3-Метилундекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7509 | | | |
| 3-Метилдодекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7582 | | | |
| 3-Метилтридекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7649 | | | |
| 3-Метилтетрадекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7705 | | | |

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|---------------------------------|----------------|---------------|------------------------------------|----------------|---------------|
| 2, 3 - Диметилалканы | | | 2, 2 - Диметилалканы | | |
| 2,3-Диметилдекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7555 | 2,2-Диметилгексан | C_8H_{18} | 0,6953 |
| 2,3-Диметилундекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7625 | 2,2-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7105 |
| 2,3-Диметилдодекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7684 | 2,2-Диметилгектан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7245 |
| 2,3-Диметилтридекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7734 | 2,2-Диметиллоктадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7866 |
| 2,3-Диметилтетрадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7779 | 2,2-Диметилдоказан | $C_{23}H_{50}$ | 0,7907 |
| 2,3-Диметилпентадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7825 | Диметилалканы | | |
| 2,3-Диметилгексадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7861 | 3,3-Диметилпентан | C_7H_{16} | 0,6932 |
| 2,3-Диметилгептадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7898 | 3,3-Диметилгексан | C_8H_{18} | 0,7106 |
| 2,3-Диметиллоктадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7924 | 3,3-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7256 |
| 2,3-Диметилнонандекан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7954 | 3,3-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7389 |
| 2, 4 - Диметилалканы | | | 3,4-Диметилгексан | C_8H_{18} | 0,7192 |
| 2,4-Диметилпентан | C_7H_{16} | 0,6727 | 3,4-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7314 |
| 2,4-Диметилгексан | C_8H_{18} | 0,7004 | 3,4-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7465 |
| 2,4-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7160 | 2,6-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7088 |
| 2,4-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7264 | 2,6-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7401 |
| 2,4-Диметилнонан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7581 | 3,5-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7224 |
| 2,4-Диметилдекан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7467 | 3,5-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7352 |
| 2,4-Диметилундекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7546 | 4,4-Диметилгептан | C_9H_{20} | 0,7256 |
| 2,4-Диметилдодекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7613 | 4,4-Диметиллоктан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7368 |
| 2,4-Диметилтридекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7671 | 2, 4, 6 - Триметилалканы | | |
| 2,4-Диметилтетрадекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7723 | 2,4,6-Триметиллоктан | $C_{11}H_{24}$ | 0,7390 |
| 2,4-Диметилпентадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7766 | 2,4,6-Триметилнонан | $C_{12}H_{26}$ | 0,7476 |
| 2,4-Диметилгексадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7805 | 2,4,6-Триметилдекан | $C_{13}H_{28}$ | 0,7551 |
| 2,4-Диметилгептадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7841 | 2,4,6-Триметилундекан | $C_{14}H_{30}$ | 0,7617 |
| 2,4-Диметиллоктадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7872 | 2,4,6-Триметилдодекан | $C_{15}H_{32}$ | 0,7674 |
| 2,4-Диметилнонандекан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7901 | 2,4,6-Триметилтридекан | $C_{16}H_{34}$ | 0,7725 |
| 2,4-Диметилэйкозан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7930 | 2,4,6-Триметилтетрадекан | $C_{17}H_{36}$ | 0,7767 |
| 2,4-Диметилгёейкозан | $C_{23}H_{48}$ | 0,7958 | 2,4,6-Триметилпентадекан | $C_{18}H_{38}$ | 0,7807 |
| 2,4-Диметилдоказан | $C_{24}H_{50}$ | 0,7987 | 2,4,6-Триметилгексадекан | $C_{19}H_{40}$ | 0,7844 |
| 2, 2 - Диметилалканы | | | 2,4,6-Триметилгептадекан | $C_{20}H_{42}$ | 0,7876 |
| 2,2-Диметилпропан | C_5H_{12} | 0,519 | 2,4,6-Триметиллоктадекан | $C_{21}H_{44}$ | 0,7906 |
| 2,2-Диметилбутан | C_6H_{14} | 0,6491 | 2,4,6-Триметилнонандекан | $C_{22}H_{46}$ | 0,7935 |
| 2,2-Диметилпентан | C_7H_{16} | 0,6738 | 2,4,6-Триметилэйкозан | $C_{23}H_{48}$ | 0,7962 |
| | | | 2,4,6-Триметилгёейкозан | $C_{24}H_{50}$ | 0,7988 |

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|-----------------------------|----------------|---------------|---------------------------------|----------------|---------------|
| Триметилалканы | | | Циклопентаны | | |
| 2,2,3-Триметилбутан | C_7H_{16} | 0,6901 | <i>n</i> -Нонилциклопентан | $C_{14}H_{28}$ | 0,8082 |
| 2,2,3-Триметилпентан | C_8H_{18} | 0,7060 | <i>n</i> -Децилциклопентан | $C_{15}H_{30}$ | 0,8110 |
| 2,2,3-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7292 | <i>n</i> -Ундецилциклопентан | $C_{16}H_{32}$ | 0,8134 |
| 2,2,3-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7417 | <i>n</i> -Додецилциклопентан | $C_{17}H_{34}$ | 0,8158 |
| 2,2,4-Триметилпентан | C_8H_{18} | 0,6919 | <i>n</i> -Тридецилциклопентан | $C_{18}H_{36}$ | 0,8177 |
| 2,2,4-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7072 | <i>n</i> -Тетрадецилциклопентан | $C_{19}H_{38}$ | 0,8195 |
| 2,2,4-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7276 | <i>n</i> -Пентадецилциклопентан | $C_{20}H_{40}$ | 0,8213 |
| 2,2,3-Триметилпентан | C_8H_{18} | 0,7262 | <i>n</i> -Гексадецилциклопентан | $C_{21}H_{42}$ | 0,8228 |
| 2,3,3-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7485 | <i>n</i> -Гептадецилциклопентан | $C_{22}H_{44}$ | 0,8242 |
| 2,3,3-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7487 | <i>n</i> -Октадецилциклопентан | $C_{23}H_{46}$ | 0,8254 |
| 2,3,4-Триметилпентан | C_8H_{18} | 0,7190 | <i>n</i> -Нонадецилциклопентан | $C_{24}H_{48}$ | 0,8266 |
| 2,3,4-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7473 | <i>n</i> -Эйкозилциклопентан | $C_{25}H_{50}$ | 0,8277 |
| 2,3,5-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7219 | <i>n</i> -Генейкозилциклопентан | $C_{26}H_{52}$ | 0,8286 |
| 2,3,5-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7419 | Циклогексаны | | |
| 2,4,4-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7238 | Циклогексан | C_6H_{12} | 0,77854 |
| 2,4,5-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7336 | Метилциклогексан | C_7H_{14} | 0,77371 |
| 3,3,4-Триметилгексан | C_9H_{20} | 0,7453 | Этилциклогексан | C_8H_{16} | 0,78792 |
| 3,3,4-Триметилгептан | $C_{10}H_{22}$ | 0,7577 | <i>n</i> -Пропилциклогексан | C_9H_{18} | 0,79360 |
| Цикланы | | | <i>n</i> -Бутилциклогексан | $C_{10}H_{20}$ | 0,79917 |
| Циклопентаны | | | <i>n</i> -Пентилциклогексан | $C_{11}H_{22}$ | 0,80366 |
| Циклопентан | C_5H_{10} | 0,7454 | <i>n</i> -Гексилциклогексан | $C_{12}H_{24}$ | 0,80766 |
| Метилциклопентан | C_6H_{12} | 0,7586 | <i>n</i> -Гептилциклогексан | $C_{13}H_{26}$ | 0,81087 |
| Этилциклопентан | C_7H_{14} | 0,7665 | <i>n</i> -Октилциклогексан | $C_{14}H_{28}$ | 0,81375 |
| <i>n</i> -Пропилциклопентан | C_8H_{16} | 0,7763 | <i>n</i> -Нонилциклогексан | $C_{15}H_{30}$ | 0,81632 |
| <i>n</i> -Бутилциклопентан | C_9H_{18} | 0,7846 | <i>n</i> -Децилциклогексан | $C_{16}H_{32}$ | 0,81857 |
| <i>n</i> -Пентилциклопентан | $C_{10}H_{20}$ | 0,7912 | <i>n</i> -Ундецилциклогексан | $C_{17}H_{34}$ | 0,82048 |
| <i>n</i> -Гексилциклопентан | $C_{11}H_{22}$ | 0,7964 | <i>n</i> -Додецилциклогексан | $C_{18}H_{36}$ | 0,82240 |
| <i>n</i> -Гептилциклопентан | $C_{12}H_{24}$ | 0,8009 | <i>n</i> -Тридецилциклогексан | $C_{19}H_{38}$ | 0,82400 |
| <i>n</i> -Октилциклопентан | $C_{13}H_{26}$ | 0,8048 | <i>n</i> -Тетрадецилциклогексан | $C_{20}H_{40}$ | 0,82545 |
| | | | <i>n</i> -Пентадецилциклогексан | $C_{21}H_{42}$ | 0,82673 |
| | | | <i>n</i> -Гексадецилциклогексан | $C_{22}H_{44}$ | 0,82785 |

| Углеводороды | Формула | ρ_1^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|--|----------------|---------------|--|----------------|---------------|
| Бензол и алкилбензолы | | | | | |
| <i>n</i> -Гептадецилцикло- гексан | $C_{23}H_{46}$ | 0,82897 | 1-Метил-2- <i>n</i> -бутил- бензол | $C_{11}H_{16}$ | 0,8710 |
| <i>n</i> -Октадецилцикло- гексан | $C_{24}H_{48}$ | 0,82993 | 1-Метил-2- <i>n</i> -амил- бензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8647 |
| <i>n</i> -Нонадецилцикло- гексан | $C_{25}H_{50}$ | 0,83006 | 1-Метил-4- <i>n</i> -гексил- бензол | $C_{11}H_{20}$ | 0,8569 |
| <i>n</i> -Эйкозилциклогек- сан | $C_{26}H_{52}$ | 0,83186 | <i>m</i> - <i>F</i> силол | C_8H_{10} | 0,8642 |
| <i>n</i>-Алкены - 1 | | | | | |
| <i>n</i> -Пентен-1 | C_5H_{10} | 0,6412 | 1-Метил-3-этилбен- зол | C_9H_{12} | 0,8645 |
| <i>n</i> -Гексен-1 | C_6H_{12} | 0,6738 | 1-Метил-3- <i>n</i> -пропил- бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8601 |
| <i>n</i> -Гептен-1 | C_7H_{14} | 0,6970 | 1-Метил-3- <i>n</i> -бутил- бензол | $C_{11}H_{16}$ | 0,8690 |
| <i>n</i> -Октен-1 | C_8H_{16} | 0,7144 | 1-Метил-3- <i>n</i> -пентил- бензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8547 |
| <i>n</i> -Нонен 1 | C_9H_{18} | 0,7289 | <i>n</i> -Ксилол | C_8H_{10} | 0,8610 |
| <i>n</i> -Децен-1 | $C_{10}H_{20}$ | 0,7405 | 1-Метил-4-этилбен- зол | C_9H_{12} | 0,8612 |
| <i>n</i> -Ундецен-1 | $C_{11}H_{22}$ | 0,7499 | 1-Метил-4- <i>n</i> -пропил- бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8588 |
| <i>n</i> -Додещен-1 | $C_{12}H_{24}$ | 0,7575 | 1-Метил-4- <i>n</i> -бутил- бензол | $C_{11}H_{16}$ | 0,8586 |
| <i>n</i> -Тридецен-1 | $C_{13}H_{26}$ | 0,7649 | 1-Метил-4- <i>n</i> -пентил- бензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8570 |
| <i>n</i> -Тетрадецен-1 | $C_{14}H_{28}$ | 0,7715 | 1-Метил-4- <i>n</i> -Гексил- бензол | $C_{13}H_{20}$ | 0,8569 |
| <i>n</i> -Пентадецен-1 | $C_{15}H_{30}$ | 0,7761 | 1-Метил-2-изопро- пилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8752 |
| <i>n</i> -Гексадецен-1 | $C_{16}H_{32}$ | 0,7810 | 1-Метил-3-изопро- пилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8614 |
| <i>n</i> -Гептадецен-1 | $C_{17}H_{34}$ | 0,7848 | 1-Метил-4-изопро- пилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8571 |
| <i>n</i> -Октадецен-1 | $C_{18}H_{36}$ | 0,7887 | 1,2-Диметилбензол | C_8H_{10} | 0,8802 |
| <i>n</i> -Нонадоцен-1 | $C_{19}H_{38}$ | 0,7920 | 1,2-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8660 |
| <i>n</i> -Эйкозен-1 | $C_{20}H_{40}$ | 0,7950 | 1,2-Ди- <i>n</i> -пропилбен- зол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8770 |
| <i>n</i> -Генейкозен-1 | $C_{21}H_{42}$ | 0,7976 | 1,3-Диметилбензол | C_8H_{10} | 0,8642 |
| Ароматические углеводороды | | | | | |
| Бензол и алкилбензолы | | | | | |
| Бензол | C_6H_6 | 0,8790 | 1,3-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8607 |
| Толуол | C_7H_8 | 0,8669 | 1,3-Ди- <i>n</i> -пропилбен- зол | $C_{12}H_{18}$ | 0,9137 |
| Этилбензол | C_8H_{10} | 0,8670 | 1,4-Диметилбензол | C_8H_{10} | 0,8610 |
| <i>n</i> -Пропилбензол | C_9H_{12} | 0,8620 | 1,4-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8619 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8601 | 1,4-Ди- <i>n</i> -пропилбен- зол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8560 |
| <i>n</i> -Амилбензол | $C_{11}H_{16}$ | 0,8585 | 1,4-Ди- <i>n</i> -бутилбен- зол | $C_{14}H_{22}$ | 0,8556 |
| <i>n</i> -Гексилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8575 | 1,4-Ди-изопропил- бензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8576 |
| <i>n</i> -Гептилбензол | $C_{13}H_{20}$ | 0,8567 | 1,4-Ди- <i>трет</i> -бутил- бензол | $C_{14}H_{22}$ | 0,8547 |
| <i>n</i> -Октилбензол | $C_{14}H_{22}$ | 0,8582 | 1,2-Диметил-2-этил- бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8745 |
| <i>n</i> -Нонилбензол | $C_{15}H_{24}$ | 0,8584 | 1,2-Диметил-4-этил- бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8704 |
| <i>n</i> -Ундецилбензол | $C_{17}H_{28}$ | 0,8559 | | $C_{10}H_{14}$ | 0,8730 |
| <i>n</i> -Додещилбензол | $C_{18}H_{30}$ | 0,8568 | | | |
| <i>n</i> -Тетрадецилбензол | $C_{20}H_{34}$ | 0,8565 | | | |
| <i>n</i> -Гексадецилбензол | $C_{22}H_{38}$ | 0,8588 | | | |
| <i>n</i> -Октадецилбензол | $C_{24}H_{42}$ | 0,8562 | | | |
| <i>n</i> -Эйкозилбензол | $C_{26}H_{46}$ | 0,8559 | | | |
| <i>o</i> -Ксилол | C_8H_{10} | 0,8802 | | | |
| 1-Метил-2-этилбен- зол | C_9H_{12} | 0,8807 | | | |
| 1-Метил-2- <i>n</i> -пропил- бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8742 | | | |

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|---|----------------|-------------------|--|----------------|--------------------|
| Бензол и алкилбензолы | | | Бензол и алкилбензолы | | |
| 1,2-Диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол . . | $C_{11}H_{16}$ | {0,8601 0,8632 | 1-Метил-2-этил-4-изопропилбензол | $C_{12}H_{16}$ | 0,8665 |
| 1,2-Диметил-4-изо-пропилбензол . . | $C_{11}H_{16}$ | 0,8710 | 1-Метил-2- <i>n</i> -пропил-4-изопропилбен-зол | $C_{13}H_{18}$ | 0,8685 |
| 1-3-Диметил-2-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | (0,8779) | 1-Метил-2-4-диизо-пропилбензол . . | $C_{13}H_{20}$ | 0,8664 |
| 1,3-Диметил-4-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8763 | 2-Метил-1,3-ди-изопропилбензол | $C_{13}H_{20}$ | 0,8768 |
| 1,3-Диметил-5-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8644 | 4-Метил-2-этил-1-изопропилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 06,875 (16 °C) |
| 1,3-Диметил-5-втор-бутилбензол . . | $C_{12}H_{18}$ | 0,8631 | 1-Изопропил-4-трет-бутилбен-зол | $C_{13}H_{20}$ | 0,8648 |
| 1,3-Диметил-5-трет-бутилбен-зол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8671 | 1,2,3-Триметилбен-зол | C_9H_{12} | 0,8947 |
| 1,4-Диметил-2-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8779 | 1,2,4-Триметилбен-зол | C_9H_{12} | 0,8762 |
| 1,4-Диметил-2,5-ди-этилбензол . . . | $C_{12}H_{18}$ | 0,8803 | 1,3,5-Триметилбен-зол | C_9H_{12} | 0,8637 |
| 2,4-Диметил-1-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8686 | 1,2,3,4-Тетраметил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,9010 |
| 2,4-Диметил-1- <i>n</i> -пропилбензол . | $C_{11}H_{16}$ | 0,8786 | 1,2,3,5-Тетраметил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8950 |
| 2,4-Диметил-1- <i>n</i> -бу-тилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8728 | 1,2,4,5-Тетраметил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8875 |
| 2,4-Диметил-5-этил-бензол | $C_{10}H_{14}$ | 0,8686 | Пентаметилбензол . | $C_{11}H_{16}$ | 0,906 |
| 2,4-Диметил-1-изо-бутилбензол . . | $C_{12}H_{18}$ | 0,8704 | Гексаметилбензол . | $C_{12}H_{18}$ | 1,072 (0 °C) |
| 2,4-Диметил-втор-изобутилбензол . | $C_{12}H_{18}$ | 0,8680 | 1,2,4-Триэтилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,882 |
| 1,2,4-Триметил-3-этилбензол . . . | $C_{11}H_{16}$ | 0,900 | 1,3,5-Триэтилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8624 |
| 1,2,4-Триметил-5-этилбензол . . . | $C_{11}H_{16}$ | 0,899 | 1,2,3,4-Тетраэтил-бензол | $C_{14}H_{22}$ | 0,8878 |
| 1,2,4-Триметил-5- <i>n</i> -пропилбензол . | $C_{12}H_{18}$ | 0,887 | 1,2,3,4,5-Тетраэтил-бензол | $C_{14}H_{22}$ | 0,884 |
| 1,2,4-Триметил-5-изопропилбензол | $C_{12}H_{18}$ | 0,8795 | Пентаэтилбензол . | $C_{16}H_{26}$ | 0,8985 |
| 1,3,5-Триметил-2-этилбензол . . | $C_{11}H_{16}$ | 0,894 | Гексаэтилбензол . | $C_{18}H_{30}$ | 0,855 |
| 1,3,5-Триметил-2- <i>n</i> -пропилбензол . | $C_{12}H_{18}$ | 0,8773 | 1,2,4-Триизопропил-бензол | $C_{15}H_{24}$ | 0,8620 |
| 1,3,5-Триметил-2-изобутилбензол . | $C_{13}H_{20}$ | 0,8782 | 1,3,5-Триизопропил-бензол | $C_{15}H_{24}$ | 0,8447 |
| | | | Гекса- <i>n</i> -пропилбен-зол | $C_{24}H_{42}$ | 0,8185 (100 °C) |

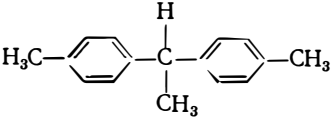
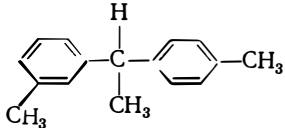
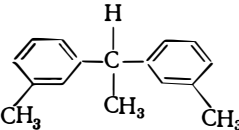
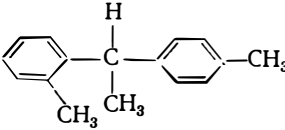
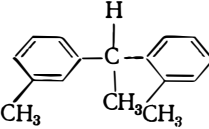
| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|---|----------------|-------------------|---|----------------|---------------|
| Нафталин и алкилнафталины | | | Нафталин и алкилнафталины | | |
| Нафталин | $C_{10}H_8$ | 0,9752 | 1-Метил-5-этилнафталин | $C_{15}H_{14}$ | 1,011 |
| 1-Метилнафталин | $C_{11}H_{10}$ | 1,0120 | 1-Метил-4-пропилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9934 |
| 2-Метилнафталин | $C_{11}H_{10}$ | 1,0043 (22 °С) | 1-Метил-7-изопропилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9739 |
| 1-Этилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0111 | 7-Метил-изопропилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9833 |
| 2-Этилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 0,9958 | 1-Метил-2,4-диэтилнафталин | $C_{15}H_{18}$ | 0,9870 |
| 1-Изопропилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 0,90075 | 1,4-Диэтилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,993 |
| 2-Изопропилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 0,9795 | 1,2,5-Триметилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 1,0103 |
| 2- <i>n</i> -Бутилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9659 | 1,2,6-Триметилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 0,935 |
| 1- <i>втор</i> -Бутилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9746 | 1,3,7-Триметилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 1,007 |
| 1- <i>трет</i> -Бутилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9629 | 2,7-Диизопропилнафталин | $C_{16}H_{20}$ | 0,9683 |
| 2- <i>трет</i> -Бутилнафталин | $C_{14}H_{16}$ | 0,9687 | <i>xx</i> -Ди- <i>этер</i> -бутилнафталин | $C_{16}H_{24}$ | 0,9529 |
| 2- <i>n</i> -Гексилнафталин | $C_{16}H_{20}$ | 0,9575 | 1,4-Диизобутилнафталин | $C_{18}H_{24}$ | 0,9310 |
| <i>x-n</i> -Октилнафталин* | $C_{18}H_{24}$ | 0,9336 | <i>xxx</i> -Триизогексилнафталин | $C_{16}H_{26}$ | 0,9591 |
| 2- <i>n</i> -Октадецилнафталин | $C_{26}H_{44}$ | 0,906 | <i>xxx</i> -Триизопропилнафталин | $C_{28}H_{44}$ | 0,911 |
| 2- <i>x</i> -Гептилнафталин | $C_{17}H_{22}$ | 0,923 | 1,2-Дигидронафталин | $C_{10}H_{10}$ | 0,9966 |
| 1,2-Диметилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0118 | 1,4-Дигидронафталин | $C_{10}H_{10}$ | 0,9935 |
| 1,3-Диметилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0199 | 1,4-Дигидронафталин | $C_{10}H_{10}$ | 1,0052 |
| 1,4-Диметилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0180 | 4-Метил-1,2-дигидронафталин | $C_{11}H_{12}$ | 0,9901 |
| 1,6-Диметилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0049 | 3,4-Диметил-1,2-дигидронафталин | $C_{12}H_{14}$ | 0,9885 |
| 1,7-Диметилнафталин | $C_{12}H_{12}$ | 1,0115 | 3,4,8-Триметил-1,2-дигидронафталин | $C_{13}H_{16}$ | 0,9760 |
| 1,6-Диметил-4-изопропилнафталин | $C_{15}H_{18}$ | 0,9731 | | | |
| 1-Метил-2-этилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 1,0014 | | | |
| 1-Метил-4-этилнафталин | $C_{13}H_{14}$ | 0,0086 | | | |

* *x* — здесь и далее означает установленное положение в кольце боковой цепи.

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|---|----------------|---------------|--|----------------|---------------|
| Нафталин и алкилнафталины | | | Нафталин и алкилнафталины | | |
| 1,2,3,4-Тетрагидро- нафталин | $C_{10}H_{12}$ | 0,9702 | 2,7-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 |
| 1-Метил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{11}H_{14}$ | 0,9560 | 2,8-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 |
| 2-Метил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{11}H_{14}$ | 0,9515 | 5,6-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9755 |
| 5-Метил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{11}H_{14}$ | 0,9720 | 5,7-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9589 |
| 6-Метил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{11}H_{14}$ | 0,9520 | 5,8-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9675 |
| 1-Этил-1,2,4-тетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9529 | 6,7-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9531 |
| 2-Этил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9549 | 1- <i>n</i> -Пропил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{13}H_{18}$ | 0,9415 |
| 5-Этил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9467 | 1-Изопропил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{13}H_{18}$ | 0,9450 |
| 6-Этил-1,2,3,4-тет- рагидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9499 | <i>x-n</i> -Бутил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9312 |
| 1,1-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9474 | <i>x-втор</i> -бутил-1,2, 3,4-тетрагидронаф- талин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9356 |
| 1,2-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9844 | <i>x-трет</i> -бутил-1,2, 3,4-тетрагидронаф- талин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9463 |
| 1-3-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | <i>x-n</i> -Пентил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{15}H_{22}$ | 0,9478 |
| 1,4-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | <i>x-n</i> -Гексил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{16}H_{24}$ | 0,9203 |
| 1,5-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | <i>x-n</i> -Октил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{18}H_{28}$ | 0,9132 |
| 1,6-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9378 | 6- <i>n</i> -Октадецил- 1,2,3,4-тетрагид- ронафталин . . . | $C_{23}H_{38}$ | 0,8656 |
| 1,7-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | 6- <i>n</i> -Докозил-1,2,3,4- тетрагидронафта- лин | $C_{32}H_{56}$ | 0,8786 |
| 1,8-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | 6-(5'-докозил)- 1,2,3,4-тетрагид- ронафталин . . . | $C_{32}H_{56}$ | 0,881 |
| 2,2-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9248 | | | |
| 5,3-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | | | |
| 2,5-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9467 | | | |
| 2,6-Диметилтетра- гидронафталин . | $C_{12}H_{16}$ | 0,9302 | | | |

| Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} | Углеводороды | Формула | ρ_4^{20} |
|--|----------------|---------------|--|----------------|---------------|
| Нафталин и алкилнафталины | | | Инден и алкилиндены | | |
| 6-(5-гексакозил)- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{36}H_{64}$ | 0,8762 | Инден | C_9H_{10} | 0,9639 |
| x-Циклогексил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{16}H_{22}$ | 0,9891 | 1-Метилинден | $C_{10}H_{12}$ | 0,940 |
| 1,1,6-Триметил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{13}H_{18}$ | 0,9320 | 2-Метилинден | $C_{10}H_{12}$ | 0,932 |
| 2,2,7-Триметил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{13}H_{18}$ | 0,9175 | 5-Метилинден | $C_{10}H_{12}$ | 0,9494 |
| 1,1,2,6-Тетраметил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9379 | 1-Этилинден | $C_{11}H_{14}$ | 0,9360 |
| 1,1,4,4-Тетраметил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9482 | 2-Этилинден | $C_{11}H_{14}$ | 0,9266 |
| 1,1,6,7-Тетраметил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9392 | 1,2-Диметилинден | $C_{11}H_{14}$ | 0,927 |
| 1,1-Диметил-6-этил- 1,2,3,4-тетрагидро- нафталин | $C_{14}H_{20}$ | 0,9304 | 4,7-Диметилинден | $C_{11}H_{14}$ | 0,949 |
| xx-Дигексил-1,2,3,4- тетрагидронафталин | $C_{22}H_{36}$ | 0,9303 | 1-Метил-1-этилинден | $C_{12}H_{16}$ | 0,9232 |
| цис-Декагидронафталин | $C_{10}H_{18}$ | 0,8956 | ден | $C_{12}H_{16}$ | 0,919 |
| транс-Декагидронафталин | $C_{10}H_{18}$ | 0,8698 | 1,2,2-Триметилинден | $C_{12}H_{16}$ | 0,919 |
| 9-Метил-цис-декагидронафталин | $C_{11}H_{20}$ | 0,8906 | 2,2-Диэтилинден | $C_{13}H_{18}$ | 0,9162 |
| 9-Метил-транс-декагидронафталин | $C_{11}H_{20}$ | 0,8618 | 2,2-Диэтил-5-метилинден | $C_{14}H_{20}$ | 0,9197 |
| 1,10-Диметил-цис-декагидронафталин | $C_{12}H_{22}$ | 0,8895 | инден | $C_{15}H_{22}$ | 0,9160 |
| 1,10-Диметил-транс-декагидронафталин | $C_{12}H_{22}$ | 0,8632 | 2,2,5-Триэтилинден | $C_{15}H_{22}$ | 0,9250 |
| | | | 1,2,7-Триэтилинден | $C_{15}H_{22}$ | 0,923 |
| | | | 2,2-Диэтил-4,7-диметилинден | $C_{15}H_{22}$ | 0,923 |
| | | | 1,1,3,3,4,6-Гексаметилинден | $C_{15}H_{22}$ | 0,920 |
| | | | 2,2,5-Триэтил-4,7-диметилинден | $C_{17}H_{26}$ | 0,916 |
| | | | 2,2,4,5,6-Пентаэтилинден | $C_{19}H_{30}$ | 0,920 |
| | | | 2,2,4,5,6,7-Гексаэтилинден | $C_{21}H_{34}$ | 0,9245 |
| | | | 1-н-Гексадецилинден | $C_{25}H_{42}$ | 0,8889 |

Плотность ρ диарилалканов [3]

| Углеводороды | Структура | ρ (в г/см ³) при температуре °С | | | |
|--|---|--|--------|--------|-------|
| | | 0 | 50 | 150 | 200 |
| 1,1-Ди- <i>n</i> -толилэтан |  | 0,9888 | 0,9530 | 0,8816 | 0,845 |
| 1- <i>m</i> -толил-1- <i>n</i> -толилэтан |  | 0,9918 | 0,9562 | 0,8846 | 0,849 |
| 1,1-Ди- <i>m</i> -толилэтан |  | 0,9925 | 0,9594 | 0,888 | 0,852 |
| 1- <i>o</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан |  | 1,0024 | 0,9652 | 0,8926 | 0,856 |
| 1- <i>m</i> -Толлил-1- <i>o</i> -толилэтан |  | 1,0057 | 0,9683 | 0,8951 | 0,858 |

| Углеводороды | Структура | ρ (в г/см ³) при температуре. °С | | | |
|--|-----------|---|--------|--------|-------|
| | | 0 | 50 | 150 | 200 |
| 1,1-Ди- <i>o</i> -толилэтан | | 1,0126 | 0,9770 | 0,9027 | 0,866 |
| 2,2-Ди- <i>n</i> -толилбутан | | 0,9882 | 0,9538 | 0,8874 | 0,853 |
| 2- <i>n</i> -Толлил-2- <i>o</i> -толилбутан | | 0,9878 | 0,9528 | 0,8852 | 0,851 |
| 1- <i>n</i> -Пропилфенил-1- <i>n</i> -толилэтан | | 0,9711 | 0,9364 | 0,8865 | 0,832 |
| 2- <i>n</i> -Пропилфенил-2- <i>n</i> -толилбутан | | — | 0,9380 | 0,8681 | 0,834 |

Удельная теплоемкость C_p , кинематическая вязкость ν и плотность ρ цикланов [4]

| Углеводороды | C_p , ккал·/(кг·град), при температуре, °С | | | | ν при 37,8 °С сст | ρ при 37,8 °С г/см ³ |
|--------------|--|-----|-----|-----|-----------------------|--------------------------------------|
| | 40 | 100 | 150 | 210 | | |

Циклогексаны

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Диэтилциклогексан | 0,446 | 0,511 | 0,564 | — | 1,07 | 0,7844 |
| Гексаэтилциклогексан | 0,502 | 0,575 | 0,609 | 0,650 | 11,19 | 0,8627 |
| <i>трет</i> -Бутилциклогексан | 0,451 | 0,530 | 0,603 | — | 1,59 | 0,7945 |
| <i>Бис</i> -(циклогексилметил), циклогексан | — | 0,522 | 0,574 | 0,649 | 56,07 | 0,9067 |

Бициклогексаны

| | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Бициклогексил | 0,431 | 0,471 | 0,540 | 0,636 | 3,12 | 0,8710 |
| 2-Метилбициклогексил | 0,439 | 0,504 | 0,533 | 0,661 | 3,10 | 0,8715 |
| 2-Этилбициклогексил | 0,454 | 0,512 | 0,570 | 0,653 | 4,68 | 0,8731 |
| Изопропилбициклогексил | 0,480 | 0,531 | 0,567 | 0,616 | 6,27 | 0,8739 |
| Циклоамилбициклогексил | 0,442 | 0,510 | 0,547 | 0,622 | 14,50 | 0,9169 |
| 4- <i>н</i> -Гептилбициклогексил | 0,438 | 0,500 | 0,543 | 0,604 | 12,23 | 0,8601 |
| 4- <i>н</i> -Нонилбициклогексил | 0,468 | 0,503 | 0,552 | 0,604 | 16,04 | 0,8727 |

Терциклогексилы

| | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| <i>о</i> -Терциклогексил | 0,411 | 0,471 | 0,538 | 0,608 | 44,17 | 0,9404 |
| <i>м</i> -Терциклогексил | — | 0,483 | 0,525 | 0,624 | — | — |
| <i>п</i> -Терциклогексил | — | — | 0,543 | — | — | — |
| 4- <i>н</i> -Гептилтерциклогексил | — | 0,519 | 0,547 | 0,619 | 246,90 | 0,900 |
| 4- <i>н</i> -Нонилтерциклогексил | — | 0,523 | 0,562 | 0,620 | 220,10 | 0,9048 |

Декалины

| | | | | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| Декалин | 0,384 | 0,440 | 0,498 | — | 2,37 | 0,8846 |
| <i>цис</i> -Декалин | 0,434 | 0,483 | 0,546 | — | 2,63 | 0,8813 |
| <i>транс</i> -Декалин | 0,433 | 0,485 | 0,524 | — | 1,81 | 0,8545 |
| α -Метилдекалин | 0,418 | 0,495 | 0,537 | — | 2,21 | 0,8695 |
| β -Метилдекалин | 0,406 | 0,465 | 0,538 | — | 1,82 | 0,8536 |
| Диметилдекалин | 0,436 | 0,494 | 0,526 | 0,667 | 2,36 | 0,8710 |
| Диметанодекалин | 0,403 | 0,473 | 0,502 | — | 2,37 | 0,9942 |
| α -Этилдекалин | 0,439 | 0,493 | 0,545 | 0,664 | 2,37 | 0,8713 |
| β -Этилдекалин | 0,420 | 0,480 | 0,534 | 0,664 | 2,37 | 0,8663 |
| Этилдекалин | 0,428 | 0,496 | 0,540 | 0,665 | 2,32 | 0,8797 |

| Углеводороды | C_p , ккал/(кг·град), при температуре, °С | | | | ν при 37,8 °С сст | ρ при 37,8 °С г/см ³ |
|--|---|-------|-------|-------|-----------------------|--------------------------------------|
| | 40 | 100 | 150 | 210 | | |
| Декалины | | | | | | |
| <i>α</i> - <i>n</i> -Пропилдекалин | 0,447 | 0,472 | 0,555 | 0,640 | 2,86 | 0,8680 |
| <i>α</i> -Изопропилдекалин | 0,422 | 0,486 | 0,545 | 0,610 | 3,24 | 0,8772 |
| Изопропилдекалин | — | 0,495 | 0,533 | 0,639 | 3,21 | 0,8678 |
| <i>α</i> - <i>n</i> -Бутилдекалин | 0,445 | 0,506 | 0,563 | 0,629 | 3,81 | 0,8724 |
| <i>α</i> -втор-Бутилдекалин | 0,433 | 0,495 | 0,533 | 0,632 | 3,93 | 0,8776 |
| <i>α</i> -Изобутилдекалин | 0,441 | 0,484 | 0,524 | 0,627 | 3,32 | 0,8637 |
| <i>трет</i> -Бутилдекалин | 0,433 | 0,496 | 0,544 | 0,608 | 4,60 | 0,8687 |
| Гидринданы | | | | | | |
| Гидриндан | 0,425 | 0,480 | 0,571 | — | 1,92 | 0,8645 |
| Метилгидриндан | 0,457 | 0,500 | 0,561 | — | 1,68 | 0,8587 |
| Этилгидриндан | 0,445 | 0,506 | 0,554 | — | 1,78 | 0,8524 |
| Изопропилгидриндан | 0,476 | 0,519 | 0,542 | — | 2,11 | 0,8745 |
| 1-Циклогексил-3-метилгидриндан . . | 0,438 | 0,505 | 0,533 | 0,614 | 9,35 | 0,9127 |
| 1-Циклогексил-1,3,3-триметилгидриндан | 0,443 | 0,516 | 0,571 | 0,644 | 31,69 | 0,9360 |
| Смешанные структуры | | | | | | |
| Дициклогексилметан | 0,424 | 0,517 | 0,563 | 0,650 | 4,10 | 0,8630 |
| 2-Метилбициклогексилметан | 0,444 | 0,484 | 0,523 | 0,640 | 5,32 | 0,8746 |
| 2-Этилбициклогексилметан | 0,473 | 0,517 | 0,566 | 0,653 | 5,23 | 0,8722 |
| бис-(2,4,6-триметилциклогексил)метан | — | 0,534 | 0,568 | 0,627 | 20,18 | 0,8764 |
| Циклогексил (этилциклогексил) метан | 0,462 | 0,513 | 0,564 | 0,635 | 5,84 | 0,8591 |
| бис-(этилциклогексил) метан | 0,471 | 0,523 | 0,572 | 0,616 | 7,40 | 0,860 |
| Циклогексил (изопропилциклогексил) метан | 0,461 | 0,522 | 0,564 | 0,632 | 8,40 | 0,8708 |
| 1,1-Дициклогексилэтан | 0,428 | 0,516 | 0,561 | 0,633 | 5,89 | 0,8804 |
| 1,2-Дициклогексилэтан | 0,452 | 0,516 | 0,561 | 0,625 | 5,37 | 0,8616 |
| 1,1-бис-(диметилциклогексил) этан | 0,440 | 0,527 | 0,582 | 0,644 | 16,20 | 0,8810 |
| 1,1-бис-(этилциклогексил) этан | 0,456 | 0,523 | 0,576 | 0,623 | 11,19 | 0,8670 |
| 1-Циклогексил-1-изопропилциклогексилэтан | 0,472 | 0,535 | 0,584 | 0,647 | 13,65 | 0,8830 |
| 1,2-Дициклогексилпропан | 0,457 | 0,515 | 0,577 | 0,635 | 6,50 | 0,8760 |
| 1,1,3-Трициклогексилпропан | — | 0,525 | 0,577 | 0,629 | 266,36 | 0,9264 |
| 1,3-Дициклогексилбутан | 0,431 | 0,496 | 0,547 | 0,616 | 8,76 | 0,8751 |
| 1,1-Дициклогексилгептан | 0,483 | 0,543 | 0,586 | 0,646 | 18,95 | 0,8918 |
| 1,3-Дициклопентилциклопентан | 0,421 | 0,484 | 0,520 | 0,585 | 3,45 | 0,9005 |

Зависимость давления насыщенных паров P (в мм рт. ст.) от температуры t (в °C) для углеводородов различного строения [5]

| t | P | t | P | t | P | t | P | t | P |
|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|---------------------|--------|-------------------|--------|
| н-гептан | | 2-метилгексан | | 3-метилгексан | | 3-этилпентан | | 2,2-диметилпентан | |
| 99,322 | 780,20 | 90,936 | 780,13 | 92,737 | 780,13 | 94,367 | 780,12 | — | — |
| 98,813 | 768,63 | 90,430 | 768,58 | 92,229 | 768,58 | 93,856 | 768,58 | 80,074 | 780,13 |
| 98,237 | 755,75 | 89,860 | 755,62 | 91,655 | 755,61 | 93,277 | 755,61 | 79,573 | 768,53 |
| 97,728 | 744,49 | 89,357 | 744,40 | 91,143 | 744,40 | 92,771 | 744,39 | 79,005 | 755,61 |
| 97,180 | 732,53 | 88,814 | 732,46 | 90,602 | 732,45 | 92,238 | 732,46 | 78,508 | 744,39 |
| 92,078 | 628,32 | 83,769 | 628,24 | 85,529 | 628,24 | 87,119 | 628,23 | 77,970 | 732,46 |
| 84,856 | 501,15 | 76,628 | 501,07 | 78,347 | 501,07 | — | — | 72,968 | 628,23 |
| 78,202 | 402,93 | 70,051 | 402,84 | 71,732 | 402,84 | 73,242 | 402,84 | 65,895 | 501,07 |
| 71,966 | 325,42 | 63,889 | 325,31 | 65,533 | 325,41 | — | — | 59,384 | 402,84 |
| 65,916 | 262,12 | 57,913 | 262,04 | 59,509 | 262,04 | 60,962 | 262,03 | 53,287 | 325,30 |
| 60,902 | 217,54 | 52,960 | 217,44 | 54,535 | 217,43 | 55,954 | 217,43 | 47,378 | 262,03 |
| 55,442 | 176,26 | 47,579 | 176,15 | 49,119 | 176,15 | 50,511 | 176,15 | 42,477 | 217,43 |
| 51,373 | 149,76 | 43,549 | 149,67 | 45,068 | 149,66 | 46,423 | 149,66 | 37,162 | 176,14 |
| 46,987 | 124,95 | 39,219 | 124,84 | 40,713 | 124,84 | 42,045 | 124,84 | 33,186 | 149,66 |
| 42,680 | 104,00 | 34,956 | 103,90 | 36,428 | 103,89 | 37,734 | 103,89 | 28,915 | 124,83 |
| 38,901 | 88,06 | 31,235 | 87,97 | 32,684 | 87,97 | 33,971 | 87,97 | 24,708 | 103,89 |
| 36,105 | 77,65 | 28,469 | 77,55 | 29,911 | 77,55 | 31,179 | 77,55 | 21,032 | 87,97 |
| 33,108 | 67,60 | 25,518 | 67,51 | 26,932 | 67,50 | 28,182 | 67,50 | 18,312 | 77,54 |
| 29,813 | 57,88 | 22,260 | 57,77 | 23,662 | 57,77 | 24,900 | 57,76 | 15,395 | 67,50 |
| 26,039 | 48,19 | 18,528 | 48,08 | 19,915 | 48,03 | 21,126 | 48,07 | 12,188 | 57,76 |
| 2,3-диметилпентан | | 2,4-диметилпентан | | 3,3-диметилпентан | | 2,2,3-триметилбутан | | н-нонан | |
| 90,678 | 780,12 | 81,374 | 780,12 | 86,962 | 780,12 | 81,772 | 780,07 | 151,786 | 780,11 |
| 90,167 | 768,58 | 80,874 | 768,58 | 86,447 | 768,57 | 81,262 | 768,54 | 151,222 | 768,57 |
| 89,588 | 755,60 | 80,308 | 755,60 | 85,866 | 755,60 | 80,682 | 755,50 | 150,579 | 755,57 |
| 89,080 | 744,39 | 79,813 | 744,39 | 85,355 | 744,38 | 80,174 | 744,32 | 150,017 | 744,37 |
| 88,531 | 732,46 | 79,277 | 732,46 | 84,803 | 732,45 | 79,627 | 732,41 | 149,409 | 732,45 |
| 83,429 | 628,23 | 74,297 | 628,23 | 79,672 | 628,23 | 74,523 | 628,17 | 143,751 | 628,22 |
| 76,209 | 501,07 | 67,251 | 501,07 | 72,411 | 501,06 | 67,308 | 501,01 | 135,741 | 501,05 |
| 69,562 | 402,83 | 60,764 | 402,83 | 65,727 | 402,83 | 60,668 | 402,77 | 128,357 | 402,81 |
| 63,333 | 325,30 | 54,688 | 325,30 | 59,466 | 325,30 | 54,445 | 325,22 | 121,433 | 325,27 |
| 57,295 | 262,03 | 48,801 | 262,03 | 53,396 | 262,02 | 48,422 | 261,95 | 114,712 | 262,00 |
| 52,290 | 217,42 | 43,919 | 217,42 | 48,365 | 217,42 | 43,424 | 217,34 | 109,136 | 217,40 |
| 46,849 | 176,14 | 38,623 | 176,14 | 42,904 | 176,14 | 38,012 | 176,06 | 103,072 | 176,11 |
| 42,786 | 149,65 | 34,661 | 149,65 | 38,824 | 149,65 | 33,960 | 149,58 | 98,545 | 149,63 |
| 38,407 | 124,83 | 30,399 | 124,83 | 34,432 | 124,83 | 29,599 | 124,75 | 93,661 | 124,80 |
| 34,106 | 103,88 | 26,213 | 103,88 | 30,109 | 103,88 | 25,313 | 103,81 | 88,864 | 103,86 |
| 30,342 | 87,96 | 22,540 | 87,96 | — | — | 21,571 | 87,90 | 84,658 | 87,94 |
| 27,563 | 77,54 | 19,823 | 77,54 | 23,545 | 77,54 | 18,804 | 77,47 | 81,548 | 77,52 |
| 24,575 | 67,49 | 16,911 | 67,49 | 20,547 | 67,49 | 15,833 | 67,43 | 78,219 | 67,47 |
| 21,293 | 57,76 | 13,714 | 57,76 | 17,252 | 57,75 | 12,555 | 57,68 | 74,546 | 57,73 |
| 17,523 | 48,07 | — | — | 13,484 | 48,06 | — | — | 70,343 | 48,04 |

| <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> |
|--------------------------|----------|--------------------------|----------|------------------|----------|--------------------------|----------|----------------------------|----------|
| 2,2,5-триметилгексан | | 2,4,4-триметилгексан | | 3,3-диэтилпентан | | 2,2,3,3-тетраметилпентан | | 2,2,3,4-тетраметилпентан | |
| 125,050 | 780,12 | 131,636 | 780,11 | 147,194 | 780,10 | 141,295 | 780,16 | 134,021 | 780,14 |
| 124,497 | 768,58 | 131,070 | 768,57 | 146,606 | 768,57 | 140,713 | 768,61 | 133,446 | 768,60 |
| 123,868 | 755,57 | 130,429 | 755,57 | 145,942 | 755,56 | 140,051 | 755,65 | 132,798 | 755,62 |
| 123,324 | 744,37 | 129,869 | 744,37 | 145,356 | 744,36 | 139,471 | 744,43 | 132,227 | 744,41 |
| 122,731 | 732,45 | 129,260 | 732,45 | 144,725 | 732,44 | 138,844 | 732,49 | 131,611 | 732,48 |
| 117,225 | 628,22 | — | — | 138,862 | 628,21 | 133,015 | 628,26 | 125,886 | 628,25 |
| 109,424 | 501,05 | 115,621 | 501,05 | 130,558 | 501,04 | 124,767 | 501,10 | 117,787 | 501,08 |
| 102,256 | 402,81 | 108,264 | 402,81 | 122,903 | 402,80 | 117,168 | 402,86 | 110,331 | 402,85 |
| 95,539 | 325,27 | 101,368 | 325,27 | 115,727 | 325,26 | 110,054 | 325,33 | 103,343 | 325,31 |
| — | — | — | — | — | — | 103,154 | 262,06 | 96,574 | 262,04 |
| 83,624 | 217,39 | 89,149 | 217,39 | 103,002 | 217,38 | 97,450 | 217,46 | 90,965 | 217,43 |
| 77,756 | 176,11 | 83,123 | 176,10 | 96,737 | 176,10 | 91,242 | 176,17 | 84,871 | 176,15 |
| 73,381 | 149,62 | 78,631 | 149,62 | 92,048 | 149,62 | 86,602 | 149,68 | 80,311 | 149,66 |
| 68,655 | 124,80 | 73,786 | 124,79 | 87,000 | 124,79 | 81,609 | 124,86 | 75,418 | 124,84 |
| — | — | 69,023 | 103,85 | 82,043 | 103,84 | 76,705 | 103,91 | 70,587 | 103,89 |
| 59,973 | 87,94 | 64,862 | 87,93 | 77,699 | 87,93 | 72,414 | 87,99 | 66,381 | 87,97 |
| 56,968 | 77,51 | 61,776 | 77,51 | 74,484 | 77,50 | 69,236 | 77,57 | 63,262 | 77,55 |
| 53,743 | 67,46 | 58,467 | 67,46 | 71,026 | 67,46 | 65,828 | 67,52 | 59,913 | 67,50 |
| 50,208 | 57,72 | 54,826 | 57,72 | 67,240 | 57,71 | 62,087 | 57,79 | 56,243 | 57,76 |
| 46,141 | 48,03 | 50,648 | 48,02 | 62,882 | 48,02 | 57,834 | 48,10 | 52,028 | 48,07 |
| 2,2,4,4-тетраметилпентан | | 2,3,3,4-тетраметилпентан | | этилциклопентан | | 1,1-диметилциклопентан | | цис-1,2-диметилциклопентан | |
| 123,267 | 780,16 | 142,571 | 780,10 | 104,382 | 780,00 | 88,736 | 779,99 | 100,446 | 780,00 |
| 122,709 | 768,61 | 141,987 | 768,57 | 103,855 | 768,50 | 88,227 | 768,49 | 99,922 | 768,49 |
| 122,072 | 755,65 | 141,326 | 755,56 | 103,264 | 755,60 | 87,647 | 755,59 | 99,329 | 755,60 |
| 121,510 | 744,43 | 140,746 | 744,36 | 102,739 | 744,39 | 87,137 | 744,40 | 98,806 | 744,40 |
| 120,906 | 732,49 | 140,120 | 732,44 | 102,173 | 732,40 | 86,585 | 732,40 | 98,244 | 732,40 |
| 115,289 | 623,27 | 134,294 | 628,20 | 96,910 | 628,21 | 81,470 | 628,20 | 93,005 | 628,21 |
| 107,342 | 501,10 | 126,053 | 501,04 | 89,453 | 500,98 | 74,228 | 500,99 | 85,589 | 500,99 |
| 100,031 | 402,86 | 118,461 | 402,80 | 82,588 | 402,71 | 67,558 | 402,72 | 78,755 | 402,71 |
| 93,183 | 325,33 | 111,345 | 325,26 | 76,143 | 325,17 | 61,312 | 325,17 | 72,358 | 325,17 |
| 86,549 | 262,06 | — | — | 69,909 | 261,88 | — | — | 66,155 | 261,88 |
| 81,052 | 217,45 | 98,732 | 217,38 | 64,739 | 217,36 | 50,257 | 217,36 | 61,012 | 217,36 |
| 75,085 | 176,17 | — | — | 59,114 | 176,08 | 44,815 | 176,08 | 55,426 | 176,08 |
| 70,625 | 149,68 | 87,881 | 149,61 | 54,908 | 149,60 | 40,744 | 149,60 | 51,253 | 149,60 |
| 65,828 | 124,86 | 82,872 | 124,78 | 50,386 | 124,81 | 36,361 | 124,81 | 45,770 | 124,81 |
| 61,117 | 103,91 | 77,969 | 103,84 | 45,935 | 103,80 | 32,069 | 103,81 | 42,346 | 103,80 |
| 56,991 | 87,99 | 73,670 | 87,93 | 42,040 | 87,93 | 28,300 | 87,92 | 38,482 | 87,93 |
| 53,944 | 77,56 | 70,491 | 77,50 | 39,165 | 77,46 | 25,476 | 77,47 | 35,616 | 77,46 |
| 50,671 | 67,52 | 67,037 | 67,45 | 36,058 | 67,42 | 22,527 | 67,43 | 32,555 | 67,42 |
| 47,079 | 57,78 | 63,320 | 57,71 | 32,673 | 57,72 | 19,262 | 57,72 | 29,195 | 57,72 |
| 42,956 | 48,09 | 59,010 | 48,02 | 28,778 | 48,11 | 15,498 | 48,12 | 25,347 | 48,11 |

| <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> |
|--------------------------------------|----------|--|----------|--------------------------------------|----------|------------------------------|----------|---|----------|
| <i>транс</i> -1,2-диметилциклопентан | | <i>цис</i> -1,3-диметилциклопентан | | <i>транс</i> -1,3-диметилциклопентан | | <i>n</i> -пропилициклопентан | | изопропилициклопентан | |
| 92,769 | 780,01 | 92,628 | 780,20 | 91,670 | 780,01 | 131,917 | 780,08 | 127,394 | 780,08 |
| 92,255 | 768,90 | 92,115 | 768,63 | 91,156 | 768,50 | 131,379 | 768,55 | 126,836 | 768,55 |
| 91,673 | 755,61 | 91,533 | 755,74 | 90,575 | 755,61 | 130,731 | 755,53 | 126,201 | 755,53 |
| 91,160 | 744,40 | 91,018 | 744,49 | 90,062 | 744,40 | 130,176 | 744,34 | 125,643 | 744,34 |
| 90,608 | 732,40 | 90,465 | 732,53 | — | — | 129,579 | 732,42 | 125,044 | 732,42 |
| 85,463 | 628,22 | 85,315 | 628,32 | 84,368 | 628,22 | 124,015 | 628,19 | 119,450 | 628,19 |
| 78,181 | 500,99 | 78,030 | 501,15 | 77,092 | 500,99 | 116,132 | 501,03 | 111,532 | 501,03 |
| 71,466 | 402,71 | 71,323 | 402,93 | 70,388 | 402,71 | 108,877 | 402,79 | 104,235 | 402,79 |
| 65,178 | 325,17 | 65,039 | 325,41 | 64,105 | 325,18 | 102,068 | 325,25 | 97,396 | 325,25 |
| 59,094 | 261,88 | 58,949 | 262,13 | 58,029 | 261,88 | — | — | 90,769 | 261,98 |
| 54,047 | 217,36 | 53,902 | 217,54 | 52,985 | 217,36 | 89,990 | 217,37 | 85,265 | 217,37 |
| 48,564 | 176,08 | 48,422 | 176,26 | 47,510 | 176,08 | 84,039 | 176,09 | 79,275 | 176,08 |
| 44,460 | 149,60 | 44,323 | 149,76 | 43,417 | 149,60 | 79,591 | 149,61 | 74,827 | 149,60 |
| 40,055 | 124,81 | 39,912 | 124,95 | 39,010 | 124,81 | 74,794 | 124,78 | 70,012 | 124,77 |
| 35,719 | 103,80 | 35,582 | 104,00 | 34,685 | 103,80 | 70,088 | 103,83 | 65,296 | 103,83 |
| 31,934 | 87,93 | 31,784 | 88,06 | 30,906 | 87,93 | 65,966 | 87,92 | 61,122 | 87,92 |
| 29,113 | 77,46 | 28,970 | 77,64 | 28,099 | 77,46 | 62,911 | 77,49 | 58,088 | 77,49 |
| 26,113 | 67,42 | 25,977 | 67,60 | 25,081 | 67,42 | 59,628 | 67,45 | 54,798 | 67,45 |
| — | — | — | — | 21,782 | 57,72 | 56,030 | 57,70 | 51,183 | 57,70 |
| — | — | — | — | 18,005 | 48,11 | 51,875 | 48,01 | 47,033 | 48,01 |
| 1-метил-1-этилциклопентан | | 1-метил- <i>цис</i> -2-этилциклопентан | | 1,1,2-триметилциклопентан | | 1,1,3-триметилциклопентан | | <i>цис</i> , <i>цис</i> , <i>транс</i> -1,2,4-триметилциклопентан | |
| 122,484 | 780,04 | 129,021 | 780,09 | 114,686 | 780,04 | 105,830 | 780,03 | 117,690 | 780,00 |
| 121,933 | 768,52 | 128,463 | 768,55 | 114,138 | 768,52 | 105,292 | 768,52 | 117,140 | 768,49 |
| 121,307 | 755,64 | 127,802 | 755,54 | 113,517 | 755,64 | 104,688 | 755,63 | 116,518 | 755,60 |
| 120,752 | 744,41 | 127,281 | 744,34 | 112,971 | 744,42 | 104,143 | 744,42 | 115,969 | 744,40 |
| 120,159 | 732,41 | 126,684 | 732,43 | 112,381 | 732,42 | 103,572 | 732,42 | 115,378 | 732,41 |
| 114,622 | 628,24 | 121,105 | 628,19 | 106,900 | 628,24 | 98,197 | 628,23 | 109,887 | 628,21 |
| 106,833 | 501,00 | 113,205 | 501,03 | 99,144 | 501,00 | 90,594 | 501,00 | 102,109 | 500,99 |
| 99,559 | 402,71 | 105,529 | 402,79 | 91,992 | 402,71 | 83,585 | 402,71 | 94,942 | 402,72 |
| 92,783 | 325,18 | 99,105 | 325,25 | 85,302 | 325,18 | 77,023 | 325,18 | 88,224 | 325,17 |
| 86,232 | 261,87 | 92,490 | 261,98 | — | — | 70,674 | 261,88 | 81,725 | 261,89 |
| 80,796 | 217,37 | 87,011 | 217,38 | 73,455 | 217,37 | 65,411 | 217,37 | 76,327 | 217,36 |
| 74,888 | 176,09 | 81,050 | 176,09 | 67,615 | 176,09 | — | — | 70,477 | 176,08 |
| 70,476 | 149,61 | 76,582 | 149,61 | 63,251 | 149,61 | 55,423 | 149,61 | 66,100 | 149,60 |
| 65,724 | 124,81 | 71,792 | 124,78 | 58,562 | 124,82 | 50,828 | 124,82 | 61,380 | 124,82 |
| 61,049 | 103,80 | 67,070 | 103,84 | 53,962 | 103,81 | 46,308 | 103,81 | 56,756 | 103,81 |
| 56,967 | 87,94 | 62,955 | 87,93 | 49,920 | 87,94 | 42,361 | 87,94 | 52,704 | 87,93 |
| 53,937 | 77,46 | 59,862 | 77,50 | 46,937 | 77,46 | 39,432 | 77,46 | 49,701 | 77,47 |
| 50,691 | 67,41 | 56,539 | 67,45 | 43,728 | 67,41 | 36,299 | 67,41 | 46,426 | 67,43 |
| 47,137 | 57,71 | 52,975 | 57,71 | 40,224 | 57,72 | 32,881 | 57,72 | 42,972 | 57,72 |
| 43,056 | 48,10 | 48,846 | 48,02 | 36,207 | 48,10 | 28,944 | 48,11 | 38,907 | 48,12 |

| <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> |
|---|----------|-----------------------------|----------|----------------------------|----------|----------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| чис. транс. чис- 1,2,4-триметил- циклопнтан | | 1,1-диметилцик- логексан | | н-пропилцикло- гексан | | изопропилцикло- гексан | | 1,1,3-триметил- циклогексан | |
| 110,229 | 780,01 | 120,520 | 780,05 | 157,756 | 780,09 | 155,602 | 780,14 | 137,636 | 780,06 |
| 109,690 | 768,50 | 119,959 | 768,52 | 157,166 | 768,55 | 155,009 | 768,59 | 137,058 | 768,55 |
| 109,082 | 755,60 | 119,327 | 755,65 | 156,494 | 755,53 | 154,334 | 755,63 | 136,401 | 755,52 |
| 108,541 | 744,41 | 118,768 | 744,42 | 155,904 | 744,34 | 153,747 | 744,41 | 135,824 | 744,34 |
| 107,962 | 732,41 | 118,168 | 732,42 | 155,269 | 732,42 | 153,109 | 732,47 | 135,203 | 732,42 |
| 102,571 | 628,22 | 112,575 | 628,24 | 149,347 | 628,19 | 147,177 | 628,25 | 129,411 | 628,18 |
| 94,940 | 500,99 | 104,658 | 501,00 | 140,965 | 501,03 | 138,782 | 501,08 | 121,220 | 501,02 |
| 87,906 | 402,72 | 97,361 | 402,70 | 133,245 | 402,79 | 131,051 | 402,85 | 113,678 | 402,78 |
| 81,310 | 325,18 | 90,497 | 325,18 | 126,004 | 325,24 | 123,806 | 325,32 | 106,606 | 325,23 |
| 74,929 | 261,89 | 83,925 | 261,87 | 118,982 | 261,97 | 116,782 | 262,04 | 99,762 | 261,96 |
| 69,641 | 217,36 | 78,447 | 217,37 | 113,165 | 217,37 | 110,953 | 217,44 | 94,080 | 217,35 |
| 63,892 | 176,08 | 72,496 | 176,09 | 106,842 | 176,08 | 104,612 | 176,16 | 87,915 | 176,07 |
| 59,599 | 149,60 | 68,047 | 149,61 | 102,111 | 149,60 | 99,877 | 149,67 | 82,305 | 149,59 |
| 54,976 | 124,82 | 63,260 | 124,81 | 97,017 | 124,77 | 94,793 | 124,85 | 78,336 | 124,76 |
| 50,433 | 103,81 | 58,564 | 103,80 | 92,026 | 103,83 | 89,788 | 103,90 | 73,481 | 103,82 |
| 46,454 | 87,93 | 54,450 | 87,94 | 87,641 | 87,92 | 85,400 | 87,98 | 69,180 | 87,91 |
| 43,487 | 77,47 | 51,399 | 77,46 | 84,375 | 77,49 | 82,165 | 77,56 | 66,058 | 77,48 |
| 40,338 | 67,43 | 48,153 | 67,40 | 80,871 | 67,44 | 78,690 | 67,51 | 62,624 | 67,43 |
| 36,878 | 57,72 | 44,531 | 57,71 | 77,085 | 57,70 | 74,868 | 57,78 | 58,950 | 57,68 |
| 32,948 | 48,11 | 40,497 | 48,10 | 72,691 | 48,01 | 70,515 | 48,09 | 54,669 | 47,99 |
| н-бутилцикло- гексан | | изобутилцикло- гексан | | втор-бутилцикло- гексан | | трет-бутилцикло- гексан | | бензол | |
| 182,024 | 780,09 | 172,394 | 780,16 | 180,421 | 780,15 | 172,670 | 780,10 | 80,948 | 780,04 |
| 181,406 | 768,56 | 171,780 | 768,60 | 179,799 | 768,60 | 172,054 | 768,56 | 80,461 | 768,51 |
| 180,706 | 755,53 | 171,089 | 755,65 | 179,098 | 755,64 | 171,351 | 755,54 | 79,909 | 755,48 |
| 180,093 | 744,34 | 170,480 | 744,43 | 178,431 | 744,42 | 170,735 | 744,35 | 79,424 | 744,29 |
| 179,433 | 732,43 | 169,822 | 732,49 | 177,817 | 732,43 | 170,071 | 732,43 | 78,903 | 732,38 |
| 173,272 | 628,19 | 163,711 | 628,26 | 171,626 | 628,26 | 163,894 | 628,20 | 74,035 | 628,15 |
| 164,544 | 501,03 | 155,065 | 501,09 | 162,856 | 501,09 | 155,147 | 501,03 | 67,143 | 501,00 |
| 156,504 | 402,79 | 147,103 | 402,86 | 154,776 | 402,86 | 147,093 | 402,79 | 60,803 | 402,76 |
| 145,963 | 325,24 | 139,640 | 325,33 | 147,212 | 325,32 | 139,542 | 325,25 | 54,852 | 325,21 |
| 141,651 | 281,97 | 132,404 | 262,05 | 139,861 | 262,05 | 132,223 | 261,98 | 49,084 | 261,95 |
| 135,579 | 217,36 | 126,405 | 217,45 | 133,786 | 217,45 | 126,159 | 217,37 | 44,294 | 217,34 |
| 128,988 | 176,08 | 119,887 | 176,17 | 127,163 | 176,16 | 119,573 | 176,08 | 39,095 | 176,08 |
| 124,056 | 149,60 | 115,008 | 149,63 | 122,224 | 149,67 | 114,649 | 149,60 | 35,207 | 149,58 |
| 118,743 | 124,77 | 109,766 | 124,86 | 116,900 | 124,85 | 109,341 | 124,77 | 31,013 | 124,75 |
| 113,535 | 103,82 | 104,610 | 103,91 | 111,660 | 103,90 | 104,146 | 103,83 | 26,908 | 103,81 |
| 108,963 | 87,91 | 100,094 | 87,98 | 107,082 | 87,98 | 99,582 | 87,92 | 23,271 | 87,90 |
| 105,579 | 77,48 | 96,767 | 77,56 | 103,688 | 77,56 | 96,200 | 77,49 | 20,622 | 77,47 |
| 101,946 | 67,44 | 93,184 | 67,51 | 100,048 | 67,51 | 92,550 | 67,44 | 17,697 | 67,42 |
| 97,950 | 57,69 | 89,248 | 57,78 | 96,042 | 57,78 | 88,600 | 57,70 | 14,575 | 57,68 |
| 93,369 | 48,00 | 84,752 | 48,09 | 91,458 | 48,09 | 84,033 | 48,00 | 10,983 | 47,98 |

| <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> |
|-----------------|----------|----------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| метилбензол | | этилбензол | | 1,2-диметил-бензол | | 1,3-диметил-бензол | | 1,4-диметил-бензол | |
| 111,545 | 780,05 | 137,160 | 780,06 | 145,400 | 780,07 | 140,078 | 780,07 | 139,329 | 780,06 |
| 111,018 | 768,52 | 136,602 | 768,53 | 144,832 | 678,54 | 139,520 | 768,54 | 138,768 | 768,53 |
| 110,420 | 755,49 | 135,969 | 755,50 | 144,190 | 655,52 | 138,887 | 755,51 | 138,132 | 755,51 |
| 109,894 | 744,30 | 135,413 | 744,32 | 143,626 | 744,33 | 138,329 | 744,32 | 137,574 | 744,32 |
| 109,328 | 732,39 | 134,815 | 732,40 | 143,019 | 732,41 | 137,731 | 732,41 | — | — |
| 104,052 | 628,16 | 129,234 | 628,17 | 137,356 | 628,18 | 132,144 | 628,17 | 131,371 | 628,17 |
| 96,580 | 501,00 | 121,331 | 501,01 | 129,333 | 501,02 | 124,226 | 501,01 | 123,431 | 501,01 |
| 89,695 | 402,76 | 114,046 | 402,77 | 121,935 | 402,78 | 116,923 | 402,78 | — | — |
| 83,230 | 325,22 | 107,210 | 325,23 | 114,988 | 325,24 | 110,067 | 325,23 | 109,240 | 325,22 |
| 76,965 | 261,95 | 100,576 | 261,96 | 108,250 | 261,97 | 103,412 | 261,96 | 102,573 | 261,96 |
| 71,758 | 217,34 | 95,074 | 217,35 | 102,657 | 217,36 | 97,887 | 217,36 | 97,032 | 217,35 |
| 66,107 | 176,06 | 89,090 | 176,07 | 96,568 | 176,08 | 91,874 | 176,07 | 91,017 | 176,07 |
| 61,869 | 149,58 | 84,619 | 149,59 | 92,015 | 149,60 | 87,387 | 149,60 | 86,506 | 149,59 |
| 57,315 | 124,75 | 79,791 | 124,76 | 87,101 | 124,77 | 81,527 | 124,76 | 81,658 | 124,76 |
| 52,848 | 103,81 | 75,054 | 103,81 | 82,285 | 103,83 | 77,778 | 103,82 | 76,885 | 103,82 |
| 48,894 | 87,90 | 70,891 | 87,91 | 78,048 | 87,92 | 73,601 | 87,91 | 72,684 | 87,91 |
| 45,997 | 77,47 | 67,827 | 77,48 | 74,916 | 77,49 | 70,506 | 77,48 | 69,605 | 77,48 |
| — | — | 64,510 | 67,43 | 71,548 | 67,44 | 67,157 | 67,44 | 66,280 | 67,43 |
| 39,437 | 57,68 | 60,887 | 57,68 | 67,852 | 57,70 | 63,518 | 57,69 | 62,619 | 57,68 |
| 35,504 | 47,99 | 56,689 | 47,99 | 63,608 | 48,01 | 59,335 | 48,00 | 58,419 | 47,99 |
| н-пропил-бензол | | и-пропилбензол | | 1-метил-2-этил-бензол | | 1-метил-3-этил-бензол | | 1-метил-4-этил-бензол | |
| 160,209 | 780,09 | 153,40 | 780,09 | 166,174 | 779,94 | 162,216 | 779,94 | 163,008 | 779,95 |
| 159,654 | 768,55 | 152,82 | 768,55 | 165,551 | 768,46 | 161,735 | 768,46 | 162,424 | 768,46 |
| 158,991 | 755,54 | 152,17 | 755,54 | 164,925 | 755,53 | 161,080 | 755,54 | 161,761 | 755,55 |
| 158,418 | 744,35 | 151,59 | 744,34 | 164,337 | 744,38 | 160,498 | 744,38 | 161,179 | 744,39 |
| 157,779 | 732,43 | 150,97 | 732,43 | 163,706 | 732,39 | 159,871 | 732,39 | 160,548 | 732,39 |
| 151,921 | 628,20 | 145,19 | 628,19 | 157,825 | 628,17 | 154,053 | 628,17 | 154,654 | 628,18 |
| 143,625 | 501,03 | 137,01 | 501,03 | 149,482 | 500,98 | 145,795 | 500,98 | 146,368 | 500,98 |
| 135,972 | 402,80 | 129,46 | 402,79 | 141,792 | 402,73 | 138,178 | 402,73 | 138,701 | 402,73 |
| 128,794 | 325,26 | 122,38 | 325,25 | 144,570 | 325,16 | 141,027 | 325,16 | 131,499 | 325,16 |
| — | — | 115,52 | 261,98 | 127,574 | 261,92 | 124,082 | 261,92 | — | — |
| 116,060 | 217,38 | 109,82 | 217,37 | 131,762 | 217,35 | 118,338 | 217,35 | 118,727 | 217,35 |
| 109,781 | 176,09 | 103,64 | 176,09 | 115,416 | 176,06 | 112,074 | 176,06 | 112,422 | 176,07 |
| 105,085 | 149,61 | 99,00 | 149,61 | 110,711 | 149,59 | 107,383 | 149,59 | 107,710 | 149,59 |
| 100,020 | 124,78 | 94,01 | 124,78 | 105,598 | 124,82 | 102,326 | 124,82 | 102,619 | 124,82 |
| 95,049 | 103,84 | 89,11 | 103,83 | 100,584 | 103,81 | 97,368 | 103,81 | 97,610 | 103,81 |
| 90,688 | 87,93 | 84,82 | 87,92 | 96,200 | 87,91 | 93,022 | 87,91 | 93,252 | 87,91 |
| 87,457 | 77,50 | 81,64 | 77,49 | 92,949 | 77,43 | 89,793 | 77,47 | 89,988 | 77,47 |
| 83,993 | 67,45 | 78,23 | 67,45 | 89,448 | 67,45 | 86,293 | 67,45 | 86,522 | 67,45 |
| 80,181 | 57,71 | 74,47 | 57,70 | 85,618 | 57,73 | 82,525 | 57,73 | 82,701 | 57,43 |
| 75,818 | 48,02 | 70,16 | 48,01 | 81,146 | 48,13 | 78,105 | 48,13 | 78,306 | 48,13 |

| <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> | <i>t</i> | <i>P</i> |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|---------------|----------|----------------|----------|
| 1,2,3-триметил-бензол | | 1,2,4-триметил-бензол | | 1,3,5-триметил-бензол | | н-Бутилбензол | | изобутилбензол | |
| 177,126 | 779,95 | 170,377 | 779,96 | 165,725 | 779,97 | 184,329 | 779,98 | 173,814 | 779,99 |
| 176,527 | 768,46 | 169,788 | 768,47 | 165,146 | 768,47 | 183,725 | 768,48 | 173,209 | 768,49 |
| 175,852 | 755,55 | 169,121 | 755,55 | 164,489 | 755,56 | 183,036 | 755,57 | 172,526 | 755,59 |
| 175,252 | 744,34 | 168,534 | 744,39 | 163,911 | 744,39 | 182,429 | 744,40 | 171,920 | 744,41 |
| 174,606 | 732,39 | 167,896 | 732,39 | 163,289 | 732,39 | 181,767 | 732,40 | 171,270 | 732,41 |
| 168,614 | 628,13 | 161,991 | 628,18 | 157,477 | 628,19 | 175,666 | 628,20 | 165,217 | 628,21 |
| 160,106 | 500,98 | 153,603 | 500,98 | 149,228 | 500,98 | 167,011 | 500,99 | 156,632 | 500,99 |
| 152,260 | 402,72 | 145,867 | 402,72 | 141,618 | 402,72 | 159,022 | 402,73 | 148,724 | 402,73 |
| 144,882 | 325,16 | 138,599 | 325,16 | 134,464 | 325,17 | 151,541 | 325,17 | 141,201 | 325,17 |
| 137,737 | 261,91 | 131,556 | 261,91 | — | — | — | — | 134,112 | 261,91 |
| 131,800 | 217,35 | 125,694 | 217,35 | 121,765 | 217,36 | 138,300 | 217,36 | 128,149 | 217,36 |
| 125,333 | 176,07 | 119,328 | 176,07 | 115,489 | 176,07 | — | — | 121,659 | 176,07 |
| 120,504 | 149,59 | 114,572 | 149,59 | 110,789 | 149,59 | 126,797 | 149,60 | 116,808 | 149,60 |
| 115,287 | 124,81 | 109,418 | 124,81 | 105,716 | 124,82 | 121,506 | 124,82 | 111,582 | 124,82 |
| 110,157 | 103,81 | 104,369 | 103,81 | 100,747 | 103,81 | 116,322 | 103,81 | 106,450 | 103,81 |
| 105,663 | 87,91 | 99,940 | 87,91 | 96,386 | 87,92 | 111,762 | 87,92 | 101,946 | 87,92 |
| 102,336 | 77,47 | 96,650 | 77,47 | 93,131 | 77,47 | 108,403 | 77,47 | 98,260 | 77,47 |
| 98,770 | 67,45 | 93,155 | 67,44 | 89,662 | 67,44 | 104,778 | 67,44 | 95,026 | 67,44 |
| 94,826 | 57,73 | 89,259 | 57,73 | 85,857 | 57,73 | 100,814 | 57,73 | 91,118 | 57,73 |
| 90,332 | 48,13 | 84,804 | 48,13 | 81,488 | 48,12 | 96,233 | 48,12 | 86,637 | 48,12 |

| втор-бутил-бензол | | трет-бутилбензол | | 1,2-диэтилбензол | | 1,3-диэтилбензол | | 1,4-диэтилбензол | |
|-------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| 174,358 | 779,99 | 170,165 | 780,00 | 184,493 | 780,21 | 182,162 | 780,20 | 184,821 | 780,20 |
| 173,754 | 768,49 | 169,565 | 768,50 | 183,885 | 768,64 | 181,558 | 768,64 | 184,212 | 768,63 |
| 173,068 | 755,59 | 168,886 | 755,59 | 183,197 | 755,75 | 180,877 | 755,74 | 183,524 | 755,73 |
| 172,468 | 744,40 | 168,287 | 744,41 | 182,590 | 744,50 | 180,275 | 744,49 | 182,916 | 744,49 |
| 171,820 | 732,41 | 167,646 | 732,41 | 181,936 | 732,54 | 179,628 | 732,53 | 182,260 | 732,53 |
| 165,768 | 628,21 | 161,649 | 628,21 | 175,853 | 628,32 | 173,595 | 628,31 | 176,164 | 628,31 |
| 157,194 | 500,99 | 153,149 | 500,99 | 167,235 | 501,16 | 165,050 | 501,15 | 167,530 | 501,14 |
| 149,288 | 402,73 | 145,315 | 402,72 | 159,290 | 402,93 | 157,169 | 402,92 | 159,566 | 402,92 |
| 141,867 | 325,17 | 137,968 | 325,18 | 151,832 | 325,42 | 149,777 | 325,41 | 152,086 | 325,40 |
| 134,683 | 261,90 | — | — | 144,596 | 262,13 | 142,597 | 262,12 | 144,823 | 262,12 |
| 128,715 | 217,36 | 124,936 | 217,36 | 138,590 | 217,54 | 136,638 | 217,52 | 138,811 | 217,53 |
| 122,232 | 176,08 | 118,524 | 176,08 | 132,059 | 176,26 | 130,157 | 176,25 | 132,256 | 176,24 |
| 117,387 | 149,60 | 113,720 | 149,60 | 127,171 | 149,76 | 125,303 | 149,75 | 126,360 | 149,75 |
| 112,151 | 124,82 | 108,546 | 124,82 | 121,906 | 124,95 | 120,082 | 124,94 | 122,043 | 124,94 |
| 107,009 | 103,81 | 103,471 | 103,81 | 116,728 | 104,00 | 114,946 | 103,98 | 116,893 | 103,98 |
| 102,523 | 87,92 | 99,017 | 87,92 | 112,191 | 88,05 | 110,436 | 88,04 | 112,339 | 88,04 |
| 99,179 | 77,47 | 95,715 | 77,50 | 108,822 | 77,64 | 107,096 | 77,63 | 108,962 | 77,63 |
| 95,620 | 67,43 | 92,194 | 67,43 | 105,223 | 67,59 | 103,524 | 67,58 | 105,353 | 67,58 |
| 91,684 | 57,72 | 88,312 | 57,72 | 101,263 | 57,88 | 99,573 | 57,86 | 101,370 | 57,86 |
| 87,118 | 48,12 | 83,877 | 48,20 | 96,729 | 48,19 | 95,092 | 48,18 | 96,817 | 48,17 |

Константы уравнения Антуана для индивидуальных углеводородов [3]

| Соединение | Формула | lg P = A - B / (C + t), или t = B / (A - lg P) - C (P, мм рт. ст.; t, °C) | | | Температура кипения при 760 мм рт. ст., °C | Коэффициент давления dt/dP при 760 мм рт. ст. |
|------------|---------|---|---|---|--|---|
| | | A | B | C | | |

Алканы

| | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|
| <i>n</i> -Гептан | C ₇ H ₁₆ | 6,90027 | 1266,871 | 216,757 | 98,427 | 0,04481 |
| 2-Метилгексан | C ₇ H ₁₆ | 6,87319 | 1236,026 | 219,545 | 90,052 | 0,04431 |
| 3-Метилгексан | C ₇ H ₁₆ | 6,86764 | 1240,196 | 219,223 | 91,850 | 0,04459 |
| 3-Этилпентан | C ₇ H ₁₆ | 6,87565 | 1251,827 | 219,887 | 93,475 | 0,04482 |
| 2,2-Диметилпентан | C ₇ H ₁₆ | 6,81479 | 1190,033 | 223,303 | 79,197 | 0,04394 |
| 2,3-Диметилпентан | C ₇ H ₁₆ | 6,85382 | 1238,017 | 221,823 | 89,784 | 0,04482 |
| 2,4-Диметилпентан | C ₇ H ₁₆ | 6,82621 | 1192,041 | 221,634 | 80,500 | 0,04376 |
| 3,3-Диметилпентан | C ₇ H ₁₆ | 6,82668 | 1228,663 | 225,316 | 86,064 | 0,04509 |
| 2,2,3-Триметилбутан | C ₇ H ₁₆ | 6,79230 | 1200,563 | 226,050 | 80,882 | 0,04484 |
| <i>n</i> -Нонан | C ₉ H ₂₀ | 6,93513 | 1423,811 | 201,619 | 150,798 | 0,04967 |
| 2,2,5-Триметилгексан | C ₈ H ₂₀ | 6,83532 | 1324,049 | 210,737 | 124,084 | 0,04838 |
| 2,4,4-Триметилгексан | C ₈ H ₂₀ | 6,85164 | 1368,723 | 214,047 | 130,643 | 0,04960 |
| 3,3-Диэтилпентан | C ₈ H ₂₀ | 6,89262 | 1451,245 | 215,575 | 146,168 | 0,05109 |
| 2,2,3,3-Тетраметилпентан | C ₈ H ₂₀ | 6,82876 | 1397,483 | 213,703 | 140,274 | 0,05124 |
| 2,2,3,4-Тетраметилпентан | C ₈ H ₂₀ | 6,83173 | 1374,042 | 214,762 | 133,016 | 0,05030 |
| 2,2,4,4-Тетраметилпентан | C ₈ H ₂₀ | 6,79711 | 1325,183 | 216,093 | 122,284 | 0,04937 |
| 2,3,3,4-Тетраметилпентан | C ₈ H ₂₀ | 6,85961 | 1417,473 | 214,705 | 141,551 | 0,04223 |

Алкилциклопентаны

| | | | | | | |
|--|--------------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|
| Этилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,88709 | 1298,599 | 220,675 | 103,466 | 0,04623 |
| 1,1-Диметилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,81725 | 1219,474 | 221,946 | 87,846 | 0,04497 |
| <i>цис</i> -1,2-Диметилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,85008 | 1269,140 | 220,209 | 99,532 | 0,04603 |
| <i>транс</i> -1,2-Диметилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,84422 | 1242,748 | 221,686 | 91,869 | 0,04521 |
| <i>цис</i> -1,3-Диметилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,83817 | 1240,023 | 221,621 | 91,725 | 0,04525 |
| <i>транс</i> -1,3-Диметилциклопентан | C ₇ H ₁₄ | 6,83715 | 1237,456 | 222,005 | 90,773 | 0,04518 |
| <i>n</i> -Пропилциклопентан | C ₈ H ₁₆ | 6,90392 | 1384,386 | 213,159 | 130,949 | 0,04888 |
| Изопропилциклопентан | C ₈ H ₁₆ | 6,88623 | 1379,415 | 217,969 | 126,419 | 0,04913 |
| 1-Метил-1-этилциклопентан | C ₈ H ₁₆ | 6,87149 | 1355,287 | 218,092 | 121,522 | 0,04863 |
| 1-Метил- <i>цис</i> -2-этилциклопентан | C ₈ H ₁₆ | 6,90562 | 1388,307 | 216,888 | 128,050 | 0,04897 |

| Соединение | Формула | lg $P=A-B/(C+t)$, или $t=B/(A-10^P)-C$ (P , мм рт. ст.; t , °C) | | | Температура кипения при 760 мм рт. ст., °C | Коэффициент давления dt/dP при 760 мм рт. ст. |
|---|----------------|---|----------|---------|--|---|
| | | A | B | C | | |
| Алкилциклопентаны | | | | | | |
| 1,2,3-Триметилциклопентан | C_8H_{16} | 6,82206 | 1309,618 | 218,557 | 113,729 | 0,04818 |
| 1,1,3-Триметилциклопентан | C_8H_{16} | 6,80948 | 1275,998 | 219,899 | 104,893 | 0,04724 |
| <i>цис, цис, транс</i> -1,2,4-Триметилциклопентан . . . | C_8H_{16} | 6,85448 | 1333,894 | 218,952 | 116,731 | 0,04827 |
| <i>цис, транс, цис</i> -1,2,4-Триметилциклопентан . . . | C_8H_{16} | 6,84971 | 1306,153 | 219,808 | 109,290 | 0,04738 |
| Алкилциклогексаны | | | | | | |
| 1,1-Диметилциклогексан . | C_8H_{16} | 6,80225 | 1323,861 | 218,053 | 119,543 | 0,04920 |
| <i>n</i> -Пропилциклогексан . . | C_9H_{18} | 6,83866 | 1461,715 | 207,990 | 156,724 | 0,05200 |
| Изопропилциклогексан . . | C_9H_{18} | 6,87257 | 1452,816 | 209,391 | 154,563 | 0,05210 |
| 1,1,3-Триметилциклогексан | C_9H_{18} | 6,83705 | 1393,299 | 215,551 | 136,626 | 0,05089 |
| <i>n</i> -Бутилциклогексан . . . | $C_{10}H_{20}$ | 6,91261 | 1539,449 | 200,880 | 180,947 | 0,05412 |
| Изобутилциклогексан . . . | $C_{10}H_{20}$ | 6,86703 | 1492,452 | 203,085 | 171,321 | 0,05367 |
| <i>втор</i> -Бутилциклогексан . | $C_{10}H_{20}$ | 6,88907 | 1529,373 | 202,220 | 179,335 | 0,05440 |
| <i>трет</i> -Бутилциклогексан . | $C_{10}H_{20}$ | 6,85449 | 1500,118 | 205,923 | 171,591 | 0,05429 |
| Алкилбензолы | | | | | | |
| Бензол | C_6H_6 | 6,91210 | 1214,645 | 221,205 | 80,089 | 0,04271 |
| Метилбензол | C_7H_8 | 6,95508 | 1345,087 | 219,516 | 110,626 | 0,04630 |
| Этилбензол | C_8H_{10} | 6,95904 | 1425,464 | 213,245 | 136,186 | 0,04898 |
| 1,2-Диметилбензол | C_8H_{10} | 6,99891 | 1474,679 | 213,686 | 144,411 | 0,04969 |
| 1,3-Диметилбензол | C_8H_{10} | 7,00849 | 1461,925 | 215,073 | 139,104 | 0,04903 |
| 1,4-Диметилбензол | C_8H_{10} | 6,99184 | 1454,328 | 215,411 | 138,351 | 0,04917 |
| <i>n</i> -Пропилбензол | C_9H_{12} | 6,95094 | 1490,963 | 207,100 | 159,218 | 0,05143 |
| Изопропилбензол | C_9H_{12} | 6,93958 | 1462,717 | 207,993 | 152,392 | 0,05074 |
| 1-Метил-2-этилбензол . . . | C_9H_{12} | 7,00314 | 1535,374 | 207,300 | 165,153 | 0,05163 |
| 1-Метил-3-этилбензол . . . | C_9H_{12} | 7,01582 | 1529,184 | 208,509 | 161,305 | 0,05111 |
| 1-Метил-4-этилбензол . . . | C_9H_{12} | 6,99801 | 1527,113 | 208,921 | 161,989 | 0,05148 |
| 1,2,3-Триметилбензол . . . | C_9H_{12} | 7,04082 | 1593,958 | 207,078 | 176,084 | 0,05263 |
| 1,2,4-Триметилбензол . . . | C_9H_{12} | 7,04383 | 1573,267 | 208,564 | 169,351 | 0,05187 |
| 1,3,5-Триметилбензол . . . | C_9H_{12} | 7,07437 | 1569,622 | 209,578 | 164,716 | 0,05100 |
| <i>n</i> -Бутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 6,98318 | 1577,965 | 201,378 | 183,270 | 0,05358 |
| Изобутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 6,98033 | 1526,384 | 204,171 | 172,759 | 0,05319 |
| <i>втор</i> -Бутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 6,95097 | 1540,174 | 205,101 | 173,305 | 0,05313 |
| <i>трет</i> -Бутилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 6,92050 | 1504,572 | 203,328 | 169,119 | 0,05269 |
| 1,2-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 6,99016 | 1577,894 | 200,554 | 183,423 | 0,05340 |
| 1,3-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 7,00601 | 1576,261 | 201,004 | 181,102 | 0,05293 |
| 1,4-Диэтилбензол | $C_{10}H_{14}$ | 7,00054 | 1589,273 | 202,019 | 183,752 | 0,05351 |

Константы уразнения Антуана и температура кипения для диарилалканов [3]

| Соединение | Формула | Константы | | | Температура кипения при 760 мм рт. ст. °С |
|---|---------|-----------|--------|-----|---|
| | | A | B | C | |
| 1,1 Ди- <i>n</i> -толилэтан | | 7,4289 | 2200,3 | 180 | 303,8 |
| 1- <i>o</i> -Толлил-1- <i>n</i> -толилэтан | | 7,5122 | 2200,3 | 180 | 295,1 |
| 2,2-Ди- <i>n</i> -толилбутан | | 7,2021 | 2200,3 | 180 | 329,2 |
| 2- <i>o</i> -Толлил-2- <i>n</i> -толилбутан | | 7,2819 | 2200,3 | 180 | 319,9 |
| 1- <i>n</i> -Пропилфенил-1- <i>n</i> -толилэтан | | 7,1377 | 2200,3 | 180 | 336,9 |

Константы уравнения Антуана и температура кипения нормальных [7] алканов при различных давлениях

| Соединение | Константы | | | Температура кипения (в °С) при давлении, мм рт. ст. | | | | | | |
|----------------------|-----------|---------|--------|---|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | A | B | C | 0,01 | 0,1 | 1 | 5 | 10 | 100 | 760 |
| $C_{11}H_{24}$. . . | 6,957 | 1560 | 186,9 | -12,7 | 9,2 | 37,3 | 62,4 | 75,0 | 127,9 | 195,9 |
| $C_{12}H_{26}$. . . | 6,972 | 1622 | 180,3 | 0,74 | 23,42 | 52,61 | 78,53 | 91,56 | 146,14 | 216,28 |
| $C_{13}H_{28}$. . . | 6,9806 | 1625,9 | 180,3 | 13,1 | 36,5 | 66,6 | 93,4 | 106,8 | 163,14 | 235,48 |
| $C_{14}H_{30}$. . . | 6,9822 | 1723,65 | 166,64 | 25,3 | 49,3 | 80,2 | 107,7 | 121,5 | 179,32 | 253,62 |
| $C_{15}H_{32}$. . . | 6,9983 | 1777,54 | 160,91 | 36,6 | 61,3 | 93,1 | 121,3 | 135,4 | 194,7 | 270,80 |
| $C_{16}H_{34}$. . . | 6,9946 | 1814,3 | 153,9 | 47,8 | 73,0 | 105,5 | 134,3 | 148,7 | 209,3 | 287,1 |
| $C_{17}H_{36}$. . . | 7,0063 | 1860,3 | 148,3 | 58,3 | 84,1 | 117,2 | 146,7 | 161,5 | 223,3 | 302,7 |
| $C_{18}H_{38}$. . . | 6,9979 | 1888,8 | 141,3 | 68,6 | 94,9 | 128,6 | 158,6 | 173,6 | 236,6 | 317,4 |
| $C_{19}H_{40}$. . . | 6,9970 | 1920,8 | 135,0 | 78,5 | 105,2 | 139,6 | 170,0 | 185,3 | 249,4 | 331,7 |
| $C_{20}H_{42}$. . . | 7,0017 | 1955,1 | 129,2 | 88,0 | 115,2 | 150,1 | 181,1 | 196,6 | 261,7 | 345,3 |

Литература

1. Богуславский М. Г., Кремлевский П. П., Олейник Б. Н., Чепурина Е. Н., Широков К. П., Таблицы перевода единиц измерений, Стандартгиз, 1963.
2. Terres E., Brennst. Chem., **39**, № 7—8, 97 (1958).
3. Best R. J., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 267 (1963).
4. Gudrinowicz B. J., Campbell R. H., Adams J. S., J. Chem. Eng. Data, **8**, № 2, 201 (1963).
5. Forziati A. F., Norris W. R., Rosini F. D., J. Res. Nat. Bur. Stand., **43**, № 6, 555 (1949).
6. Terres E., Frank H., Modak G., Erdöl u. Kohle, **13**, № 6, 388 (1960).
7. Тиличев М. Д., Иогансен А. В., ЖФХ, **24**, № 7, 770 (1950).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоокисление 238 сл.
ингибиторы 276, 277
иницирующие катализаторы 274
- Агрегирование частиц 292, 293
- Адсорбция 288
- Азотистые соединения 41, 42, 244
- Антиокислители 279
присадки см. Присадки антиокислительные
- Антуана* уравнение 113
- Ароматические углеводороды 304, 305, 308, 322
влияние на эксплуатационные свойства топлив 35
склонность к образованию смол 257
содержание в нефтяных фракциях 30 сл.
стойкость к радиоактивному излучению 171 сл.
экстрактивное извлечение 17
- Аэрация топлив 205, 207
- Бактериальное обессеривание см. Обессеривание бактериальное
- Бактерии 215 сл.
очистка нефтяных дистиллятов 220
- Бактерицидные свойства ингибиторов окисления см. Ингибиторы окисления
- Бактерициды 218, 219
- Баха — Энглера* перекисная теория 237
- Бачинского* уравнение 132
- Белки нефтяного происхождения 220, 222
- Бетахор 194
- Биологический синтез продуктов питания из фракций нефтей 221, 223
- Брегз* формула 77
- Бударова* формула 113
- Вальтера* уравнение 134
- Вебера* уравнение 97
- Взрывоопасность
авиационных топлив 206
паровоздушной топливной смеси 154, 155
- Воспламенение
в результате искрового разряда 156
- Воспламенение дизельного топлива 295
рабочей смеси 300
- Вспенивание 208
- Вязкостно-температурные характеристики 50-градусных топливных углеводородных фракций 134
среднедистиллятных топлив 133
углеводородов 136
- Вязкость
динамическая 132, 133
топлив 133, 134
углеводородов 123 сл., 131, 135, 137
— в зависимости от давления 138
- Генри* закон 204
- Гидроочистка 13, 16, 321, 324
прямогонных дистиллятов 31
- Гидроперекиси 244, 275
использование в качестве присадок 295, 296
концентрация 238
образование 235, 257
распад 236, 239, 241
термическая стабильность 236
- Давление
критическое 116, 118, 120 сл.
насыщенных паров топлива 110
псевдокритическое углеводородных топлив 118
- Двигатели авиационные 18 сл.
абразивный износ 255
газотурбинные 19, 306
нагарообразование 308 сл.
- Деактиваторы металлов см. Присадки антиокислительные
- Депарафинизация микробиологическая 220
- Дизельное топливо 255, 256, 311, 321
ассортимент 313 сл.
воспламенение 295
классификация США 314
накопление кислородных соединений и смол 257
осадки 256, 264
поверхностное натяжение 199
присадки см. Присадки
содержание серы 254
стабильность при длительном хранении 255
— термическая 254, 310

- Дизельное топливо
 цетановое число 274
 чистота 270
 Дисперсия света 184, 185
 Диффузия 200 сл., 299, 301
 Диэлектрическая проницаемость 149
 сл., 157, 266
- Загрязнения
 топлива 216, 265, 268, 270, 280,
 292, 293
 углеводородных смесей 266
 Заряд электрический, причины на-
 капливания 156
 Застывание 50-градусных углеводо-
 родных фракций 141
- Излучение радиоактивное см. Радио-
 активное излучение
- Износ
 абразивный двигателей 255
 поверхностей 290
- Изотенископ 230, 232
- Ингибиторы
 автоокисления 276, 277
 антикоррозионные 287, 288
 естественные 276
 летучие 287
 механизм действия 286, 287
 окисления 218
- Ингольда* схема ингибирования 277
- Индекс двойной связи (ИДС) 185 сл.
- Ионизирующая способность 149
- Испарение топлива 110
- Карепетьянца* уравнение 145
- Каталитический крекинг 9, 11, 12,
 16, 32
- Каталитический риформинг 9, 16
- Керосино-газойлевые фракции 28 сл.
- Кислородные соединения 43 сл., 235,
 241, 242, 260
- Коагуляция 267 сл.
 мелкодисперсной фазы в топливе
 268
- Коксовое число 255
- Кольцевой анализ 186, 192 сл.
- Коэффициент
 взаимной диффузии 202
 диффузии 200 сл.
 объемного расширения жидкости
 102
 рефракции см. Показатель прело-
 мления
 самодиффузии 202
 сжимаемости 138
 температурный поверхностного на-
 тяжения 198
 теплопроводности 96 сл.
 теплотворности 71
- Кристаллообразование 138, 142, 283,
 294
 50-градусных углеводородных
 фракций 141
- Критическое состояние 116
 смесей 117
- Куртца* и *Варда* величина 192
- Лакообразование 251, 255 сл.
- Лидерсена* уравнения 117, 118
- Лоренца* и *Лорентца* формула 182
- Люминометрическое число 305 сл.,
 317, 322
 топлив 305
 углеводородов 306
- Микробиологическая депарафиниза-
 ция см. Депарафинизация
 микробиологическая
- Микроорганизмы
 депарафинизация нефтяных фрак-
 ций 220
 действие ионизирующего излу-
 чения или ультратонкой
 фльтрации 219
 жизнедеятельность в воде, кон-
 тактирующей со средни-
 ми нефтяными дистилля-
 тами 216
 интенсификация вторичной добы-
 чи нефти 219
- Молекулярные сита 17
- Молекулярный вес 63, 64
- Нагары 307 сл.
 образование 255, 260, 309, 311
- Обессеривание бактериальное 220
- Облучение
 быстрыми нейтронами 168, 173
 электронами 167
 действие на ароматические угле-
 водороды 171 сл.
 — — реактивные топлива 174, 175
 α -лучами 168
 γ -лучами 171, 174
 рентгеновскими лучами 168
 ультрафиолетовыми лучами 165
- Объем
 критический 116, 121
 — индивидуальных углеводородов
 120
 псевдокритический 121
- Огневые качества топлив 296
- Окисление 237 сл., 245, 268, 282, 296,
 299, 303
 металлов 286
 образование гидроперекисей см.
 Гидроперекиси
 — кислородных соединений 235,
 282
 продукты 223, 241, 258, 279, 295

- Окислительное уплотнение 86, 262, 279, 292
 продукты 241, 259
 образование полимеров 257
 торможение присадками см. Присадки
- Осадки 268 сл., 281, 282
 в топливах 256, 262, 264, 267 сл.
 образование 246
 состав 264
- Отложения 307
 сажистые 309, 311
- Охлаждающая способность
 углеводородных топлив 87
 углеводородов 85
- Переохлаждение 140, 141, 143
- Пленка
 защитная 291
 ингибитора 286
 окисная на черных и цветных металлах 285
 противозносная 291
- Плотность
 зависимость от химического строения углеводородов 54
 — — температуры 54, 59
 — — цетанового числа 59
 изменение 75 сл.
 критическая 120 сл.
 50-градусных углеводородных фракций 64
 теплового потока 96
 углеводородов 53, 55, 57 сл., 63, 75
- Поверхностно-активные вещества 289, 290, 291
- Поверхностное натяжение 197 сл.
- Пожарная безопасность топлив 154, 156
- Показатель преломления 177 сл., 186, 189, 192, 194
- Полимеры 261, 279
- Плотота сгорания 299, 301
- Потенциал электрический 156, 160
- Присадки
 антиокислительные 275, 278, 281, 291
 гидрофильные 280, 281
 гидрофобные 280
 депрессорные 282 сл.
 диспергирующие 281
 классификация 274
 коагулирующие 292
 повышающие проводимость топлив 162
 — термическую стабильность топлив 281
 — цетановое число дизельных топлив 296
- Присадки
 полифункциональные 273, 322
 предотвращающие образование дыма, нагара, сажи 311
 кристаллов льда в топливах 293, 294
 нерастворимых полимеров 279
 противоизносные 288, 290 сл.
 противокоррозионные 284, 288
 растворимость 290
 синергизм 277
 сополимерные 281
 тормозящие окислительное уплотнение 257, 282
 улучшающие сгорание дизельных топлив 295, 296
 шиффовы основания 275
 эффективность 290, 291, 296
- Проводимость (электропроводность) 153 сл., 156 сл., 161, 162
- Продукты
 глубокого уплотнения 258
 неполного сгорания 307
 окисления 223, 241, 258, 279, 295
- Прокачивающая установка CFR Fuel Coker 251, 252
- Прямая перегонка нефти 9, 10, 16
- Радиационное окисление углеводородов 170
- Радиационно-химические реакции 166
 выход 166
- Радирующая способность топлив 304, 305
- Радиоактивное излучение 165 сл.
 в присутствии ионов тяжелых металлов 166
 — — кислорода 165
 действие на топливо 174, 175
 — — углеводороды 165 сл.
- Радиолиз 165 сл.
 первичные продукты 170
 углеводородных смесей 165
 углеводородов 166, 168, 169
 — при высоких температурах 167
- Разряд электричества 156, 163
- Распыливание 304
- Растворение
 кристаллов в углеводородной смеси 142
 — — топливе 143
- Растворимость газов, паров и воды в углеводородах 204 сл., 209 сл.
 — топливах 206 сл., 211, 213
 зависимость от поверхностного натяжения 208
- Реактивное топливо 246, 313 сл., 318 сл., 321
 действие радиоактивного излучения 174, 175

- Реактивное топливо
низкозаствывающие компоненты 145
осадкообразование 246, 268, 269
применение в качестве охлаждающей жидкости 247
присадки антиокислительные к нему 278, 279
стабильность термическая 254
температура в эксплуатационных условиях 248
- Реакционная способность топлив 225
углеводородов 227, 229, 234
Рекхарда константа 111
- Релаксация (исчезновение накопленного в топливе электрического заряда) 157
частичная 159
- Рефракция
молекулярная 182, 184
удельная 182 сл.
- Сажистые отложения 307
образование 311
- Самовоспламенение 295, 296, 300, 302
- Сгорание топлив 299
влияние распыливания 303
воспламенение рабочей смеси 300, 303
интенсивность свечения пламени (радирующая способность) 304
люцинометрическое число 305
подготовка топливно-воздушной смеси 303
распространение пламени 299, 301
самовоспламенение рабочей смеси 300, 302
скорость и полнота сгорания 301
число излучения 305
- Семенова* теория 237
- Сжимаемость
жидких углеводородов 59
топлив 138
- Сернистые соединения 35 сл.
- Смиттенберга* формулы
для вычисления плотности углеводородов 58
— определения показателя преломления углеводородов 178, 179
- Смоли 48, 49, 255 сл., 283, 304
- Сопrotивление электрическое нефтепродуктов 152 сл.
— удельное 156
топлива минимальное и максимальное удельное 153
- Среднедистиллятное нефтяное топливо 8, 29
- Стабильность
оценка 246, 250 сл.
сернистых соединений 41
термическая гидроперекисей 236
— Гетероциклических азотистых соединений 234
— топлив 90, 93, 245, 249, 279, 292, 319
— — дизельных 254, 310
— — после облучения нейтронами 175
— — реактивных 251, 252, 254
— — циклических ароматических соединений 234
топлив в условиях хранения 279
- Статическое электричество 162
накопление 154, 156, 161 сл.
— при перекачке 160 сл.
приборы для измерения напряженности поля 163
- Стойкость к радиоактивному излучению
топлив 174, 175
углеводородов 169 сл.
- Температура
вспышки топлив 154 сл.
застывания 127, 129 сл., 139 сл., 145 сл.
— углеводородных фракций 147
— углеводородов 127, 129, 131
кипения 109, 139, 146, 147, 154
— средняя 113
— углеводородных фракций 147
кристаллизации 123, 139 сл., 145
— топлив 255
критическая 116 сл., 120 сл.
плавления 145
псевдокритическая 117
распада углеводородов 230 сл.
реактивных топлив в эксплуатационных условиях 248
- Теплоемкость 90 сл., 193
- Теплопроводность 96, 299
газов, паров и их смесей 97
жидкостей 97
керсина 99
нефти 99
отложений 87
углеводородов 99
- Теплота испарения 103 сл.
- Теплота сгорания 76 сл.
весовая 70 сл., 75 сл., 78
высшая 74 сл., 77
зависимость от элементарного состава углеводородов топлива 74
низшая 68, 79, 84
— весовая цикланов 79
объемная 74, 76 сл., 78

Теплота сгорания
определение
по молекулярной рефракции
184
при помощи расчетов 69 сл.,
74
повышенная 76
рабочей смеси 68 сл., 74
топлива для двигателей 76, 78
углеводородов 79, 84

Термическая стабильность топлив см.
Стабильность топлив

Топливо

авиационное 322
влияние ароматических углеводородов на эксплуатационные свойства 35
вязкость 123, 133
деаэрация 206, 207
дизельное см. Дизельное топливо
загрязнения 216, 265, 268, 270,
280, 292, 293
испарение 110
коагуляция мелкодисперсной фазы 268
компаундирование 324
нагарообразующая способность 309
огневые качества 246
органическая часть 48
осадки 262, 282
охлаждающая способность 87
переохлаждение 141, 143
плотность 53
поверхностное натяжение 199
пожарная безопасность 154, 156
показатель преломления 177
присадки см. Присадки
радирующая способность 304, 305
распад 253 сл., 307, 309
реактивное см. Реактивное топливо
реакционная способность 225
сгорание см. Сгорание топлив
сжимаемость 138
содержание кислородных соединений 43 сл.
— смол 256
— углеводородов 27 сл.
состав 26
стабильность см. Стабильность топлив
стойкость к радиоактивному излучению 174, 175
теплота сгорания см. Теплота сгорания
цетановое число см. Цетановое число
электризация 154, 160

Трутона — Кистяковского формула
106

Углеводороды
ароматические см. Ароматические углеводороды
влияние радиоактивного излучения 165 сл.
кольцевой анализ 186, 192 сл.
люминометрическое число 306
микробиологическая конверсия 223
окисление 218, 223, 258
охлаждающая способность 85
переохлаждение 140
плотность 53, 55, 57, 58, 63, 75
поверхностное натяжение 198
показатель преломления 177, 183,
186
радиолиз 166, 168, 169
разложение в инертной среде 229
— — окислительной среде 236
распад окислительный 240, 247
— термический 240
сжимаемость 59
содержание в керосино-газойлевых фракциях 29 сл.
— — реактивных и дизельных топливах 27
температура застывания см. Температура
термическая стабильность 234

Удельный импульс для ракетных топливных систем 84

Удельный объем 59
газов и жидкостей 102

Фазовая диаграмма многокомпонентной смеси углеводородов 116

Фурье закон 96

Хемосорбция 285, 286, 288
Хроматографическое разделение углеводородной смеси 17

Цетановое число 295, 296, 302, 303
дизельных топлив 274

Число
излучения 305
люминометрическое см. Люминометрическое число
цетановое см. Цетановое число

Экстрагенты 17
Электризация топлив 154, 160
Электропроводность см. Проводимость
Энергия активации 202
Энергия связи 226, 227
Энергоемкость см. Теплота сгорания