

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ НАД ПРИРОДНЫМИ ГЛИНАМИ

А. Ф. ДОБРЯНСКИЙ,

член-корреспондент Академии наук Эстонской ССР

Г. Я. ВОРОБЬЕВА,

кандидат химических наук

Многочисленные данные об изменении химического состава нефтей в зависимости от их геологического возраста позволяют сделать вывод, что сформировавшаяся нефть уже в период залегания ее в земной коре не находится в неизменном, с химической точки зрения, состоянии, а подвергается непрерывным изменениям, от которых зависит ее состав. Эти изменения нефти происходят под влиянием ряда факторов, главными из которых являются температура и каталитическое воздействие на нефть вмещающих пород. Основную часть последних составляют алюмосиликаты, в частности глины.

Каталитическое действие алюмосиликатов, в том числе природных глин, на нефть, ее фракции и углеводороды установлено целым рядом работ. С. В. Лебедев и сотрудники⁽⁹⁻¹²⁾ исследовали действие отбеливающей земли — флоридина на различные углеводороды; А. В. Фрост⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ подробно рассмотрел действие глин на углеводороды, связав это действие с образованием нефти в земной коре; Х. И. Арешидзе и Е. К. Таварткиладзе⁽¹⁻⁴⁾ посвятили свои исследования изучению действия глин — гумбина и асканита на углеводороды; К. Л. Томас применил синтетические алюмосиликатные катализаторы для крекинга⁽²²⁾ и полимеризации⁽²³⁾ сложных непредельных углеводородов. На каталитическом действии алюмосиликатов основан промышленный процесс каталитического крекинга нефти и ее продуктов, который в настоящее время получил большое распространение. В то же время исследования химизма процесса каталитического крекинга, в особенности не индивидуальных углеводородов, а непосредственно нефти или ее фракций, весьма немногочисленны. Так, в 1942 году А. А. Михновская и А. В. Фрост⁽¹⁶⁾ осуществили превращение крекинг-бензина над глинами при температуре 260° С, причем получили снижение содержания непредельных углеводородов в этом бензине на 40%. А. Ф. Добрянский и Б. Г. Гаврилов⁽⁵⁾ подвергли действию гумбина керосин при температурах 250—300°, в результате чего образовалось от 7,8 до 23% (в зависимости от температуры) фракций, выкипающих при более низкой температуре, чем исходный керосин.

По исследованию же каталитического крекинга или превращений более тяжелых фракций нефти, в частности масляных, нет почти никаких данных. Только А. Ф. Добрянский, А. И. Богомолов и И. Шкляр⁽⁶⁾ исследовали превращение цилиндрического масла над асканитом при тем-

пературе 250°, в результате чего было получено 29,5% фракций, кипящих ниже исходного масла. А. Я. Ларин (*) подверг крекингу над искусственным алюмосиликатом мазуты и получил из них до 26% легкокипящих (до 200°) фракций.

В развитие этих немногочисленных данных настоящее исследование имело целью изучить процесс каталитического превращения масляных фракций нефти над природными глинами при умеренных температурах, т. е. в условиях, близких к реальным условиям залегания нефти в земной коре. Последнее обстоятельство особенно важно, так как большинство упомянутых исследований проводилось при высоких температурах, сильно отличающихся от температур земных недр. В то же время использование низких температур при одновременном увеличении продолжительности опытов давало возможность получить экспериментальные данные для подтверждения правильности гипотезы о превращении нефтей в природе, подробно изложенной А. Ф. Добрянским (7).

Объект исследований — два вида машинного масла «СУ», с разным химическим составом. Масло использовалось не целиком, а только основная его фракция — 400—500°, выделенная перегонкой под уменьшенным давлением. Физико-химическая характеристика исходных продуктов представлена в таблице 1, а данные химического состава — в таблице 2.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика исходных продуктов

Наименование исходного продукта		Удельный вес	Кэффи- циент пре- ломления	Параметр рефракции	Максимальная анилиновая точка
Образец № 1	до удаления ароматич.	0,9030	1,4980		90,3°
	после удале- ния ароматич.	0,8814	1,4803	1,0396	101,8°
Образец № 2	до удаления ароматич.	0,9009	1,4992		89,7°
	после удале- ния ароматич.	0,8847	1,4869	1,0446	94,5°

Таблица 2

Химический состав исходных продуктов по группам углеводородов

Наимено- вание исходного продукта	Депрессия анилиновой точки в °C	Групповой состав				
		Ароматич. в %		Нафтеновые углеводоро- ды в %	Метановые углеводоро- ды в %	Твердый парафин в %
		по анилин- новой точке	по H ₂ SO ₄			
Образец № 1	11,5	25,7	27,8	50,6	23,7	0,3
Образец № 2	4,8	11,2	15,2	88,0	0,86	0,86

Из данных таблицы 2 видно, что образец № 1 имеет более сложный состав, содержит примерно равные количества ароматических и метановых углеводородов и несколько больше нафтенных углеводородов. Поэтому, с точки зрения гипотезы превращения нефтей в природе, он является более превращенным продуктом, чем образец № 2, который в

основном состоит из нафтенowych углеводов и почти совсем лишен метановых углеводов.

Каталитическое превращение исходных продуктов проводилось в металлической колонке, при непосредственном контакте этих продуктов с катализатором, в течение того или иного времени и при различной температуре. Выделяющиеся при превращении газообразные продукты улавливались в газометр, а пары конденсировались в многошариковом холодильнике и стекали обратно в реакторную колонку.

В качестве основного катализатора использовалась природная глина — гумбрин в виде небольших цилиндрических таблеток, объемом около 0,5 см³. Гумбрин предварительно активировался 25% серной кислотой. Были испробованы и другие глины: гумбрин неактивированный, кембрийская глина активированная и неактивированная и силикагель.

В результате превращений во всех случаях были получены новые, легкие, более низкокипящие, чем исходная, фракции, в различных количествах, в зависимости от условий превращения. Эти вновь образованные продукты явились мерилем степени и глубины превращения исходного продукта, а исследование их физико-химических свойств и группового химического состава имело целью установить направление протекания процесса каталитического превращения. С образцом № 1 было проведено несколько серий опытов, устанавливающих зависимость каталитических превращений от времени, температуры и вида катализатора. Из таблицы 3 можно получить полное представление об изменениях основной масляной фракции 400—500°, происшедших под влиянием активированного гумбрин в зависимости от степени и времени нагрева.

Таблица 3

Результаты превращений

№ опыта	Температура опыта в °C	Продолжительность в часах	Выход новых продуктов в %				% исходной фракции после превращения
			газа	бензина с t кип. до 200 ⁰	керосина с t кип. 200—300 ⁰	легких масел с t кип. 300—400 ⁰	
Образец № 1							
1	300	2	не соби- ралось	5,4	8,8	12,5	61,6
2	300	5		10,5	9,8	11,8	57,7
3	300	10		14,5	16,2	17,7	41,9
4	300	20		13,5	14,3	18,4	41,1
8	280	10	0,8	8,3	17,8	13,8	43,9
10	250	10	0,8	5,0	15,4	8,5	57,2
11		20	1,8	12,1	13,0	7,2	57,2
14	200	10	0,6	2,0	6,2	22,1	55,2
12		20	0,5	6,2	10,1	14,5	59,1
2a		30	0,5	5,9	11,3	6,8	58,6
15		20	—	1,7	4,6	7,7	74,6
16	150	40	—	2,2	8,2	8,3	59,5
27	100	100	—	1,0	2,6	2,8	82,0
Образец № 2							
25	250	10	1,0	9,8	9,7	6,6	64,6
28	260	10	0,7	8,9	8,4	14,1	60,5

Эти данные показывают, что с повышением температуры глубина превращения, претерпеваемого исходным продуктом, т. е. скорость реакции, возрастает, но затем по мере увеличения времени нагрева и контакта с катализатором стабилизуется. Максимальные значения скорости реакции при температуре 300° достигаются уже при десяти часах нагрева, а при 200° — при двадцати часах. Таким образом, оптимальные условия достигаются тем скорее, чем выше температура превращения. Но в то же время превращения имеют место уже при таких низких температурах, как 100 и 150°, правда за счет увеличения продолжительности опыта. А так как время геологических периодов открывает в этом отношении большие возможности, то, с точки зрения факторов времени и температуры, можно констатировать, что нефть, залегающая в недрах земли много миллионов лет, должна претерпевать непрерывные превращения под влиянием каталитического действия вмещающих пород и температуры, если она даже порядка 100—150°.

Полученные экспериментальные данные находятся, таким образом, в полном соответствии с теоретическими представлениями о возможности каталитических превращений нефти в период залегания ее в земных недрах и подтверждают реальность этих превращений для температур, признанных геологами соответствующими температурам нефтяных месторождений, именно 150—200°.

Использование различных катализаторов для процессов превращения масляной фракции при стандартных оптимальных условиях времени и температуры (10 часов при 300°) показало, что природа катализатора имеет существенное значение (таблица 4). Более активным, по сравнению с силикагелем и кембрийской глиной, оказался гумбрин, по своему химическому составу — гидроалюмосиликат типа монтмориллонита. Кроме того обнаружено, что глины, не активированные предварительной обработкой кислотой, тоже катализируют процессы превращения нефти, хотя и

Таблица 4

Результаты превращений масляной фракции над различными катализаторами при 300° в течение 10 часов

№ опыта	Вид катализатора	Выход новых продуктов в %				% исходной фракции после превращения
		газа	бензина с t кип. до 200°	керосина с t кип. 200—300°	легких масел с t кип. 300—400°	
18	Без катализатора	0,7	0,4	3,9	12,4	66,0
2	Кембрийская глина неактивированная	2,5	2,6	6,2	12,5	64,9
19	Кембрийская глина активированная	2,6	4,7	9,4	9,6	64,7
13	Гумбрин неактивированный	1,2	5,7	11,4	13,8	55,6
17	Силикагель	1,0	5,8	11,6	8,5	62,1
6	Гумбрин активированный, отработанный и регенерированный	не соби- рался	13,6	17,4	9,8	47,8
3	Гумбрин активированный		14,5	16,2	17,7	41,9

менее активно. Последнее обстоятельство не имеет принципиального значения, так как сказывается только на скорости, а не на направлении реакции. С другой стороны, холостой опыт № 18, проведенный без катализатора, показал, что в этом случае превращение не идет, т. е. наличие катализатора — глины имеет самое существенное значение для процессов превращения нефти, а незначительные образования керосина и легких масел, повидимому, — результат температурного крекинга.

Сравнение результатов превращения образцов № 1 и № 2 (данные опытов 8, 10, 25 и 28 в таблице 3) показывает, что увеличение содержания в масляной фракции полиметиленовых углеводородов (88% в образце № 2 и 50% в образце № 1) способствует глубине превращения этой фракции и позволяет предположить, что главным источником образующихся бензиновых фракций являются именно нафтеновые углеводороды, легко превращающиеся в метановые и ароматические углеводороды. Это подтверждается также данными, полученными при исследовании физико-химических свойств и химического состава фракций — продуктов превращений. Часть этих данных в качестве примера представлена в таблице 5 (по опытам № 8 и № 28).

Из представленных данных видно, что более богатый нафтенами исходный продукт, т. е. ранее менее превращенный, дал в результате превращения для одноименных фракций более легкие продукты, с меньшими значениями удельного веса и коэффициента преломления и с большим содержанием метановых углеводородов. Следовательно, этот исходный продукт подвергался значительно более глубоким превращениям и гораздо сильнее, чем продукт ранее более превращенный (образец № 1), с меньшим содержанием нафтеновых углеводородов.

Рассмотрение результатов исследования физико-химических свойств и химического состава как основных исходных, так и продуктов превращения во всех проведенных опытах позволяет констатировать, что температура, продолжительность опыта и активность катализатора способствуют как большему изменению исходной фракции, так и образованию новых низкомолекулярных фракций, основную массу углеводородов в которых составляют метановые и ароматические углеводороды. Последние по сравнению с исходной фракцией количественно изменились мало, но качественно весьма значительно. Они оказались сосредоточенными во вновь образованных легких продуктах, главным образом во фракциях 200—300°. Максимум же содержания метановых углеводородов, в противоположность ароматическим, падает на самые легкие фракции, достигая, например, в опыте № 27 54% и уменьшаясь по мере увеличения температуры кипения фракций. Своим происхождением метановые углеводороды обязаны, в основном, нафтеновым углеводородам, как это было показано выше при рассмотрении данных, представленных в таблице 5. Содержание нафтеновых углеводородов во вновь образованных фракциях оказалось сравнительно невелико, особенно по сравнению с первоначальным содержанием их в исходной фракции, и сосредоточено, больше всего, во фракции 300—400°.

Таким образом, можно констатировать, что в результате превращений, претерпеваемых сложными углеводородами масляных фракций нефти под влиянием природных глин, происходит разукрупнение молекул, образуются более простые соединения и, в первую очередь, простейшие метановые и ароматические углеводороды.

Основными реакциями происходящих процессов следует считать:

1) реакции распада, т. е. крекинга сложных углеводородных молекул на более простые путем раскрытия циклов полициклических нафтен,

Таблица 5

Химический состав и физико-химическая характеристика продуктов превращения

Исходный продукт и № опыта	Температура кипения фракции	Удельный вес		Коэффициент преломления		Пара-метр рефракции	Анилиновые точки		Групповой состав фракции				Групповой состав % к исходному сырью		
		до удаления ароматических	после удаления ароматических	до удаления ароматических	после удаления ароматических		до удаления ароматических	после удаления ароматических					Ar (без выделения непред.)	Nn	Me
Образец № 1	60—150	0,7379	0,7232	1,4167	1,4081	1,0392	45,4	60,2	—	33,8	28,0	38,2	1,1	1,0	1,3
	150—200	0,7968	0,7624	1,4473	1,4272	1,0460	47,3	68,9	—	35,8	28,9	35,3	1,4	1,1	1,3
	200—250	0,8521	0,8053	1,4768	1,4478	1,0452	48,4	74,8	—	45,6	29,9	24,5	3,0	2,0	1,6
	250—300	0,8814	0,8315	1,4957	1,4608	1,0450	58,5	83,7	—	52,0	22,3	25,7	5,6	2,4	2,8
	300—400	0,8957	0,8643	1,5029	1,4779	1,0457	75,0	88,1	26,5	26,7	65,8	7,7	3,6	8,9	1,1
Опыт № 8	400—450	0,8946	0,8696	1,5010	1,4800	1,0452	84,1	93,5	20,8	19,9	72,8	6,4	5,9	20,6	1,8
	450—500	0,8954	0,8761	1,5012	1,4830	1,0450	93,2	99,0	14,0	15,1	81,7	4,3	2,2	12,6	0,7
											Всего		22,8	48,6	10,6
Образец № 2	60—95	0,6928	0,6869	1,3944	1,3915	1,0481	71,0	73,9	—	8,6	—	91,4	0,4	—	4,5
	95—150	0,7215	0,7068	1,4084	1,4007	1,0473	63,3	70,2	—	18,2	4,9	76,9	0,4	0,1	1,8
	150—200	0,8061	0,7841	1,4516	1,4350	1,0429	46,1	63,5	—	31,2	49,9	18,9	0,5	0,85	0,35
	200—250	0,8586	0,8154	1,4797	1,4507	1,0430	44,8	69,8	—	47,7	41,8	10,5	1,2	1,05	0,25
	250—300	0,8852	0,8394	1,4962	1,4633	1,0436	63,0	85,0	—	51,7	19,3	29,0	3,0	1,2	1,7
Опыт № 28	300—400	0,8978	0,8628	1,5017	1,4743	1,0429	76,4	92,4	31,2	31,9	43,3	25,5	4,4	6,1	3,6
	400—450	0,8887	0,8655	1,4950	1,4760	1,0432	88,1	98,6	23,2	19,4	51,4	25,4	4,8	10,7	5,3
	450—500	0,8898	0,8716	1,4959	1,4790	1,0432	95,0	103,1	19,0	18,2	60,3	20,7	5,8	18,3	6,3
											Всего		20,5	38,3	23,8

деалкилирования сложных ароматических углеводородов, разрыва углеводных цепей (отрыва боковых цепей от нафтеновых углеводородов);

2) реакции диспропорционирования водорода, освобождающегося при образовании ароматических углеводородов и, возможно, при дегидрогенизации шестичленных нафтеновых углеводородов;

3) реакции изомеризации;

4) реакции циклизации углеводородов с открытой цепью в ароматические.

Главным источником вновь образованных легких фракций, а в них метановых и простейших ароматических углеводородов, являются, как уже указывалось выше, нафтеновые углеводороды нефти. В то же время именно этот класс углеводородов значительно преобладает в подавляющем большинстве случаев над другими группами углеводородов и составляет основную массу нефти. По этой причине, а также потому, что представляло интерес изучить превращение в более простом случае деароматизированного масла, было проведено дополнительное исследование превращения последнего в тех же условиях, что и для более сложного масла (образцы № 1 и № 2). Для этой цели из такой же масляной фракции машинного масла, предварительной обработкой серной кислотой (метод ГрозНИИ) ⁽¹⁹⁾, были удалены ароматические углеводороды и вымораживанием из раствора в дихлорэтано осажжены твердые парафиновые углеводороды. По удалении раствора и после вторичной разгонки исходный продукт (образец № 3) представлял собой фракцию 400—500°, состоящую в основном из нафтеновых углеводородов, но с несомненным содержанием некоторого количества изопарафинов, удаление которых из масляных фракций не гарантируется ни упомянутым ⁽¹⁹⁾, ни какими-либо другими методами.

Такое исследование представляло тем больший интерес, что и в литературе почти не встречается данных о действии алюмосиликатных катализаторов на полиметиленовые углеводороды и в особенности на сложные полициклические нафтенны нефти. Так, Г. Н. Маслянский и Т. С. Берлин осуществили превращение циклогексана ⁽¹³⁾ и метилциклопентана ⁽¹⁴⁾ над алюмосиликатными катализаторами при температурах 515—560°. Они получили в обоих случаях бензол, толуол и более сложные алкилированные ароматические углеводороды: ксилол, этилбензол и другие, очевидно в результате дегидрогенизации нафтеновых углеводородов до ароматических и алкилирования последних продуктами распада первых. По данным Г. С. Блоха и К. Л. Томаса ⁽²⁰⁾, основной реакцией бициклических нафтеннов над алюмосиликатными катализаторами также является дегидрогенизация декалина до тетралина, а последнего до нафталина. Подобный результат получили и Б. С. Гринсфельдер с сотрудниками ⁽²¹⁾ при каталитическом крекинге циклогексана и других более сложных нафтеновых углеводородов.

Физико-химические свойства исходного продукта настоящего исследования, т. е. образца № 3, оказались следующими:

удельный вес	0,8755,
коэффициент преломления	1,4824,
максимальная анилиновая точка	97,8°.

Было проведено каталитическое превращение этого образца в условиях, аналогичных изложенным выше (для образцов № 1 и № 2), т. е. в контакте с гумбрином, активированным в течение 15 часов при темпера-

Фракции, выкипающие в пределах (в °C)

Определение		60—95	95—150	150—200	200—250	250—300	300—400	400—450	450—500
Выход в %		6,4	2,5	2,9	5,1	6,9	8,5	43,4	16,7
Удельный вес	до удаления ароматич.	0,6810	0,7223	0,7903	0,8321	0,8570	0,8720	0,8647	0,875
	после удаления Ar	0,6790	0,7060	0,7740	0,7955	0,8301	0,8516	0,8558	0,8671
Коэффициент преломления	до удаления ароматич.	1,3881	1,4078	1,4411	1,4630	1,4775	1,4848	1,4808	1,4868
	после удаления Ar	1,3868	1,4041	1,4318	1,4479	1,4597	1,4706	1,4730	1,4778
Параметр рефракции		1,0473	1,0511	1,0448	1,0501	1,0447	1,0448	1,0451	1,0443
Анилиновые точки	до удаления ароматич.	72,8	65,1	58,3	60,4	73,0	82,5	96,9	103,1
	после удаления Ar	73,5	67,8	64,7	70,6	83,2	91,8	101,3	107,5
Групповой состав фракций	% Me	96,4	76,1	37,1	20,2	38,9	22,8	39,9	40,2
	% Nn	—	15,6	47,3	64,0	37,4	55,9	45,9	46,2
	% Ar	3,6	8,3	15,6	15,8	23,7	21,3	14,2	13,6
	по H ₂ SO ₄ по анилин-овой точке	—	—	—	—	—	19,5	11,7	14,9
Групповой состав в % к исходному продукту	% Me	6,17	1,9	1,08	1,0	2,7	1,9	17,4	6,7
	% Nn	—	0,39	1,37	3,3	2,6	4,9	20,9	7,5
	% Ar	0,23	0,21	0,45	0,8	1,6	1,7	5,1	2,5

туре 210°. В результате было получено 32,5% фракций более легких, чем исходная, в том числе:

газа	0,3%,
бензина, выкипающего до 200°	11,8%,
керосина с пределами кипения 200—300°	11,9%,
легких масел, выкипающих при 300—400°	8,5%.

Остаток непревращенной основной фракции 400—500°, за вычетом остатка при перегонке, потерь и поглощенной катализатором части, составил 60,1%. Продукты превращения были тщательно исследованы по их физико-химическим свойствам, фракционному и групповому химическому составу.

Непредельные углеводороды не определялись, так как качественная реакция на бром показала отсутствие их (0,2 N раствор брома в четыреххлористом углероде не обесцвечивался от прибавления фракций). Полученные данные представлены в таблице 6. Всего в результате проведенного каталитического превращения образца № 3 было получено: 12,6% ароматических и 38,9% метановых углеводородов. Остаток нафтеновых углеводородов составил 41%, сосредоточенных в основном в исходной фракции 400—500° (28,4%).

Из этих данных видно, что основное направление процесса каталитического превращения сложных полициклических нафтеновых углеводородов — это образование метановых углеводородов. А это значит, что происходит раскрытие циклов нафтеновых углеводородов, отрыв боковых цепей и насыщение последних благодаря реакциям диспропорционирования водорода. Оставшиеся нераскрытыми циклы полиметиленовых углеводородов дегидрогенизуются с образованием полициклических ароматических углеводородов, почему они и сосредоточены в основном в тяжелых, выкипающих выше 300° фракциях. По полученным данным, из всего количества (12,6%) образовавшихся в результате превращения ароматических углеводородов — 9,3% падает именно на указанные фракции.

Таким образом, полностью подтвердились высказанные выше предположения о том, что: 1) именно нафтеновые углеводороды нефти являются наиболее активными элементами в процессах превращения нефти; чем выше содержание их в нефти, тем более глубокие изменения она претерпевает; 2) этот класс углеводородов является основным источником метановых углеводородов легких бензиново-керосиновых фракций.

Поступила в редакцию
7 VII 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. И. Арешидзе и Е. К. Таварткиладзе, Ж. Пр. Химии, т. 18, № 4—5, 1945, стр. 271.
2. Х. И. Арешидзе и Е. К. Таварткиладзе, Ж. Пр. Химии, т. 21, № 3, 1948, стр. 281.
3. Х. И. Арешидзе и Е. К. Таварткиладзе, Ж. Пр. Химии, т. 22, № 2, 1949, стр. 119.
4. Х. И. Арешидзе, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 2, 1950 стр. 178.
5. А. Ф. Добрянский и Б. Г. Гаврилов, Научный бюллетень ЛГУ, № 23, 1949.
6. А. Ф. Добрянский, А. И. Богомолов и И. Шкляр, Ж. Пр. Химии, т. 22, вып. 10, 1949.
7. А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, Л.—М., 1948.
8. А. Я. Ларин, Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 10—11, 1944.
9. С. В. Лебедев и Е. П. Филоненко, ЖРХО, 57, 1925, стр. 127.
10. С. В. Лебедев и И. А. Лившиц, ЖОХ, т. 4, вып. 1, 1934 стр. 13, 23.
11. С. В. Лебедев и С. М. Орлов, ЖОХ, т. 5, вып. 11, 1935 стр. 1589, 1595.

12. С. В. Лебедев и Н. А. Кудрявцев, ЖОХ, т. 5, вып. 12, 1935, стр. 1859.
13. Г. Н. Маслянский и Т. С. Берлин, ЖОХ, т. 16, вып. 10, 1946.
14. Г. Н. Маслянский, Е. И. Межебовская и Т. С. Берлин, ЖОХ, т. 16, вып. 11, 1946.
15. А. А. Михновская и А. В. Фрост, ДАН СССР, 37, № 7—8, 1942.
16. А. В. Фрост, ЖОХ, т. 14, вып. 9—10, 1940.
17. А. В. Фрост, Успехи химии, т. 14, вып. 6, 1945.
18. А. В. Фрост, Ученые записки МГУ, вып. 86, кн. 1. Труды кафедры физ. химии, 1946.
19. Химический состав нефтей и нефтепродуктов. Труды научно-исслед. ин-та Грознефти, ОНТИ, 1935.
20. H. S. Blocha, C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, 1589, 1944.
21. B. S. Greensfelder а. H. H. Voge, Ind. Eng. Chem., Vol. 37, № 11, 1038, 1945.
22. C. L. Thomas, J. Am. Chem. Soc., Vol. 66, No 9, 1944.
23. C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., Vol. 37, No 6, 543, 1945.