

УДК 622.276.4

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

¹Ахмадова Х.Х., ¹Магомадова Мадина Х., ¹Магомадова Марем Х., ²Сыркин А.М.

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет, Грозный,

e-mail: Hava9550@mail.ru;

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, e-mail: syrkinam@mail.ru

В статье приводится обзор по становлению процесса сернокислотного алкилирования в СССР, проанализированы причины и условия создания процесса. Показано, что в 1930-е годы происходил процесс моторизации и механизации народного хозяйства и армии, что требовало организации производства высокооктанового бензина передовыми современными технологиями, в том числе и процессом сернокислотного алкилирования. Показано, что возможность протекания реакции алкилирования изопарафинов олефинами была впервые установлена русским ученым В.П. Ипатьевым в СССР в 1932 г. Начиная с этого времени, было проведено значительное количество работ, посвященных исследованию процесса алкилирования изопарафинов олефинами с применением различных катализаторов, активирующих эту реакцию, и разработаны промышленные системы процесса алкилирования. Показано, что реакция алкилирования изопарафинов олефинами в присутствии серной кислоты с изучением механизма, химизма, влияния факторов и закономерностей процесса наиболее подробно была исследована в 1930–1940-е годы многими исследователями и ведущими научно-исследовательскими институтами нефтяной промышленности СССР – ЦИАТИМ, АзНИИ, ГрозНИИ и ХИМГАЗ. Первая в Советском Союзе промышленная установка для производства алкилбензина была построена в Грозном в августе 1942 года, а первая в США промышленная установка была построена в 1938 г. СССР значительно отставал в строительстве установок алкилирования от США, где к концу войны находилось в эксплуатации 39 установок сернокислотного алкилирования и 30 установок алкилирования с фтористоводородной кислотой.

Ключевые слова: изопарафины, олефины, сернокислотное алкилирование, фтористоводородное алкилирование, горючее, высокооктановый бензин, авиабензин, катализаторы, серная кислота, фтористый водород, химизм, механизм, влияние факторов, научно-исследовательские институты, промышленные установки

BACKGROUND OF DOMESTIC PROCESS SULFURIC ACID ALKYLATION

¹Akhmadova H.H., ¹Magomadova Madina H., ¹Magomadova Marem H., ²Syrkin A.M.

¹Grozny State Oil Technical University, Grozny, e-mail: Hava9550@mail.ru;

²Ufa State Oil Technical University, Ufa, e-mail: syrkinam@mail.ru

The article gives an overview of the formation of sulfuric acid alkylation process in the Soviet Union, analyzes the causes and conditions for the development of the process. It is shown that in the 1930s, there was a process of motorization and mechanization of the economy and the army, which required the organization of production of high octane gasoline cutting-edge technologies, including sulfuric acid alkylation process. It is shown that the possibility of the reaction of alkylation of iso-paraffins with olefins was first established by Russian scientists V.P. Ipatiev in the USSR in 1932. Since that time, a considerable amount of studies on the process of alkylation of iso-paraffins with olefins using different catalysts that activate the reaction has been carried out and industrial systems for alkylation process have been developed. It has been shown that the reaction of alkylation of iso-paraffins with olefins in the presence of sulfuric acid, as well as the mechanism, chemism, impact of factors and regularities of that process were studied in detail in the 1930–1940's by many researchers and leading research institutes of the USSR oil industry- CIATIM, AzNII, GrozNII and HIMGAZ. The first in the Soviet Union industrial plant for the production of alkylbenzene was built in Grozny in August 1942, and the first in the US industrial plant was built in 1938. In the construction of alkylation units the Soviet Union was far behind the U.S., where by the end of the war there had been operating already 39 units of sulfuric acid alkylation and 30 units of alkylation with hydrofluoric acid.

Keywords: iso-paraffins, olefins, sulfuric acid alkylation, hydrofluoric alkylation, fuel, high-octane gasoline, aviation gasoline, catalysts, sulfuric acid, hydrogen fluoride, chemistry, mechanism, influence factors, research institutes, industrial installations

Процесс алкилирования изопарафинов олефинами в нефтеперерабатывающей промышленности занимает важное место как источник получения высококачественных компонентов моторных топлив.

В 1930-е годы происходил процесс моторизации и механизации народного хозяйства Советского Союза и армии [20]. Результатом этого стал острый дефицит горючего, в первую очередь бензина, в народном хозяйстве и вооруженных силах. Из-за недостатка горючего, в качестве которого применялись даже суррогаты и заменители

бензинов, имели место частые простои автотранспорта. Еще большие трудности вызывало обеспечение авиации высокооктановым бензином.

Необходимость налаживания производства высокооктанового бензина, прежде всего для нужд военной авиации, с середины 1930-х годов начала ощущаться все острее. Для производства высокооктанового бензина необходимы были освоение самого высокого уровня химических технологий того времени, высочайшее качество изготовления оборудования и высококвали-

фицированного персонала для его эксплуатации. Возникали значительные трудности и с разработкой самих технологических процессов.

В развитых странах совершенствование технологии производства высокооктанового бензина базировалось на развитой химической промышленности. В первую очередь это касалось США и Германии, работавших в тесном взаимодействии и в сфере обмена технологиями, и в сфере прямого финансирования научных разработок производства высокооктанового бензина. В 1930-е годы на основе разработок отечественных ученых были определены основные технологии, развитие которых создавало перспективы для обеспечения авиации высокооктановым топливом: это – каталитический крекинг, термический и каталитический риформинг, сернокислотное алкилирование.

Одновременно с работами по каталитическому алкилированию парафинов были опубликованы работы по термическому их алкилированию. Возможность протекания реакции алкилирования изопарафинов олефинами была впервые установлена русским ученым В.П. Ипатьевым в СССР в 1932 году [12]. В качестве катализатора им был использован безводный хлорид алюминия, промотированный хлороводородом.

Также в это время реакция присоединения олефина к изопарафину была осуществлена термическим путем с применением высокой температуры и давления [39]. Термическое алкилирование без участия катализатора, разработанное Фрейем и Хеллом, не оправдало возлагавшихся на него надежд вследствие необходимости ведения процесса при высоких температурах (~ 500–510 °C) и высоких давлениях (около 200–350 ат), что требовало сооружения дорогой и сложной аппаратуры [26].

Известная с давних пор химическая инертность парафиновых углеводородов изначально в 1920-е годы не позволяла верить в возможность использования их в ряде химических реакций.

Так, Паркс и Тодд [48, 4] на основании термодинамических данных считали, что реакция присоединения изобутена к изобутану возможна, но осуществление ее им казалось маловероятным, ввиду необходимости применения низких температур для проведения этой реакции. Авторы не опубликовывали результаты своих работ до тех пор, пока не была осуществлена реакция алкилирования на трехфтористом боре, активированном никелевым порошком и водой или фтористым водородом [27].

Начиная с 1930-х годов, было проведено значительное количество работ, по-

священных алкилированию изопарафинов олефинами. Авторами были предложены различные катализаторы, активирующие эту реакцию и разработаны промышленные системы процесса алкилирования.

Из предложенных катализаторов наибольшее значение имели серная кислота, фтористоводородная кислота, хлористый алюминий и фтористый бор.

Серная кислота является универсальным катализатором для многих реакций. Каталитические свойства серной кислоты при полимеризации бутенов были открыты А.М. Бутлеровым и В. Горяиновым еще в 1873 году [1].

В 1932–1937 гг. С.С. Наметкиным с сотрудниками [23, 24, 25] была установлена способность серной кислоты производить перераспределение водорода между различными молекулами углеводородов, в результате чего некоторые из них получались полностью насыщенными, а другие весьма ненасыщенными. Механизм этого явления был изучен В.С. Гутырей [3].

Впервые реакция перераспределения водорода между различными молекулами углеводородов была открыта еще в 1924 году Н.Д. Зелинским [49].

Реакция алкилирования изопарафинов олефинами в присутствии серной кислоты, впервые описанная Ипатьевым и Гроссе [43, 44, 45], наиболее подробно была исследована в 1935–1940-е годы Мамедалиевым [21], химиками Англо-Иранской компании Бирчем, Денстеном, Фидлером, Пимом, Таитом [30, 31, 32, 33, 34, 35] и другими исследователями.

В период 1938–1940 годов Бирч и Денстен с сотрудниками [30, 31, 32, 33, 34, 35], опубликовали результаты работ в области сернокислотного алкилирования изопарафинов олефинами. Эти исследователи применяли в качестве изопарафинов изобутан, изопентан и изогексан (2-метилбутан), а в качестве олефинов пропен, бутены, ди- и триизобутены, кодимер, получающийся совместной полимеризацией изобутилена с н-бутиленами [34]. Работы проводились, главным образом, в периодической аппаратуре под давлением, близким к атмосферному. Взаимодействие олефина и изопарафина происходило в присутствии концентрированной серной кислоты (98–100 %) при весьма энергичном перемешивании.

Полученные материалы показали, что реакции алкилирования изопарафинов олефинами в присутствии серной кислоты в качестве катализатора протекают во всех случаях и приводят к образованию почти полностью насыщенных продуктов с вы-

соким октановым числом, доходящим до 91–92 пунктов без присадки этиловой жидкости и высокой приемистостью к этиловой жидкости.

Несколько позднее были опубликованы работы Гарда, Блента и Корпи [40, 41, 42]. В этих работах, проводившихся на укрупненной пилотной установке, изучалось алкилирование промышленных образцов сырья – концентрата пропена, концентрата бутенов и концентрата изобутана.

Авторы рекомендовали применять при алкилировании изобутана бутенами температуру реакции около 0 °С, а при алкилировании изобутана пропеном – 25 °С.

Для объяснения механизма алкилирования было выдвинуто много гипотез, но ни одна из них не была признана доказанной, так как вторичные реакции сильно замедляли ход процесса.

Бирч и Денстен считали, что реакция алкилирования идет по схеме, предложенной Уайтмором для случая полимеризации олефинов, с тем отличием, что олефин реагирует с продуктами ассоциации изопарафина с серной кислотой [36]. Они указывали на предложенную Витерсом схему механизма алкилирования изобутана олефинами с тем отличием, что отсутствовало комплексобразование между серной кислотой и изопарафином [34].

Аргументом в пользу образования продуктов ассоциации между серной кислотой и изопарафином являлись данные Ингольда, Райзина и Уильсона [46].

Гард, Блунт и Корпи считали, что в реакции алкилирования в присутствии серной кислоты принимали участие метильные группы, но при реакции происходило активирование молекул олефина за счет раскрытия двойной связи [38].

Фрей и Хэпп полагали, что при алкилировании образовывались свободные радикалы [39].

Сукиевич И.Ф. и Кравчик Е.А. в работе, посвященной химизму процесса алкилирования, показали, что олефины способны алкилировать не только изопарафины, но также нормальный вторичный хлористый бутил [27]. Равным образом алкилируется и третичный хлористый бутил. Ими же было высказано предположение, что реакция сернокислотного алкилирования идет через образование алкилсульфатов и что катализатором процесса являются вещества, молекулы которых способны к ассоциации (H_2SO_4 , HF, AlCl_3 , др.) [27].

Капельюшников, Герасимов, Глушнев также рассматривали процесс сернокислотного алкилирования как реакцию, идущую через образование алкилсульфатов [13, 2].

Многие исследователи, изучая действие серной кислоты на этилен, нашли, что при этом получаются, главным образом, этилсерная кислота и диэтилсульфат. Дамиен изучал влияние различных факторов на процесс поглощения этилена серной кислотой и при этом он нашел, что при всех условиях идет образование этилсерных кислот. Углеводородов обнаружено не было [37].

Мармери при изучении влияния давления на реакцию этилена с серной кислотой обнаружил в опытах с 100%-й серной кислотой и 98%-м этиленом при обыкновенной температуре, что повышенное давление способствует образованию диэтилсульфата [47].

Все это подтверждалось гипотезой Уайтмора [36], согласно которой наблюдается некоторое соответствие между процессом алкилирования и полимеризации. Например, изобутилен и триметилэтилен бурно полимеризовались 97%-й кислотой при 20 °С и без затруднения соединялись в этих условиях с изобутаном. Пропилен полимеризовался не так легко и поэтому для реакции его с изобутаном требовалась несколько более концентрированная кислота (100%).

Для этилена серная кислота не являлась полимеризующим агентом, и отсюда было заключено, что она не должна являться катализатором для алкилирования изобутана этиленом. Опыты, проведенные во Всесоюзном научно-исследовательском институте химической переработки газов «Химгаз», подтвердили, что алкилирование изобутана этиленом в присутствии серной кислоты не идет. При проведении опытов по алкилированию изобутана пропиленом и бутиленами были получены хорошие выходы насыщенных продуктов, кипящих в пределах 27–185 °С с октановым числом, в случае алкилирования пропиленом – 84, и н-бутиленами – 91 (без добавления этиловой жидкости).

Реакция алкилирования изобутана полимерами бутилена протекала гладко, и полученные продукты были идентичны тем, которые получались при реакции с чистыми олефинами [27].

При технологическом оформлении изучаемого процесса особенно важным фактором являлся расход серной кислоты. Катализатор процесса алкилирования – серная кислота – очень быстро разбавлялась органическими продуктами и водой. Вначале концентрация кислоты падала медленно. Затем все быстрее и, наконец, доходя до концентрации 88–90%, начинала активировать процесс в сторону полимеризации. В результате этого приходилось периоди-

чески или непрерывно удалять из реактора большие количества отработанной кислоты или заменять ее свежей. Из-за сравнительно большого расхода серой кислоты возник вопрос об изучении возможности регенерирования и использования отработанной кислоты в других химических процессах.

В период с 1939 по 1946 годы ведущие исследовательские институты нефтяной промышленности СССР – ЦИАТИМ, АзНИИ, ГрозНИИ и ХИМГАЗ – выполнили ряд ценных работ в области сернокислотного алкилирования.

Работы «ХИМГАЗа» [14, 15, 16, 17, 18, 19], выполнявшиеся с 1939 по 1944 г. под руководством Кацмана С.В., привели к уточнению основных закономерностей процесса алкилирования изобутана олефинами. Работы проводились как на периодической лабораторной аппаратуре, так и на пилотной установке. В результате были установлены оптимальные условия процесса.

В ЦИАТИМе работы по сернокислотному алкилированию выполнялись под руководством Ю.Л. Хмельницкого [28, 29].

В проведенной в 1939 году работе по алкилированию изобутана пропеном была показана возможность получения бензина с к.к. 175°C в количестве 130–160% от пропена. Этот продукт обладал удельным весом 0,68–0,69, имел йодное число 0,4 и октановое число без э.ж. 88–89, а с 2 мл. э.ж. выше 100.

Работы в АзНИИ проводились под руководством Ю.Г. Мамедалиева [21]. Здесь была изучена возможность алкилирования изопарафинов, содержащихся в начальных фракциях газового бензина олефинами, входящими в состав рефлюкса стабилизации крекинг-дистиллятов. Для алкилирования этих видов сырья были выяснены и основные закономерности, причем они в значительной степени оказались аналогичными закономерностям, установленным при алкилировании индивидуальных углеводородов. Октановое число продуктов реакции, получающихся при алкилировании газового бензина, Первая в Советском Союзе промышленная установка для производства алкилбензина была построена в Грозном в августе 1942 года и пущена в пробную эксплуатацию в середине 1943 г.

Работы по сернокислотному алкилированию, проводившиеся с 1943 по 1946 гг. в ГрозНИИ под руководством Дорогочинского А.З. и Лютера А.В. [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], были тесно связаны с освоением этой установки.

При проведении этих работ были решены, в частности, следующие вопросы: разработан способ подготовки сырья для алкилирования на установках каталитиче-

ской фосфорно-кислотной полимеризации, установлены оптимальные условия работы установки в случае острого дефицита изобутана, разработаны методы контроля за состоянием эмульсии «кислота/углеводород» в реакторах установки, детально исследованы свойства эмульсии «кислота/углеводород» и выяснены физико-химические факторы, определяющие эти свойства, выяснено влияние основных примесей, содержащихся в серной кислоте, на эффективность процесса алкилирования, произведена оценка различных реакторных устройств, применяемых в процессе сернокислотного алкилирования, могло быть доведено до 98 пунктов с присадкой 3 мл этиловой жидкости [21, 22].

В дальнейшем, высокое качество бензинов, получавшихся при алкилировании изобутана, привело к строительству и к пуску в эксплуатацию большого числа промышленных алкилационных установок, но, несмотря на это, СССР значительно отставал от США в этом направлении.

Первая заводская установка сернокислотного алкилирования была построена в США в 1938 г. с производительностью по целевому продукту около 135 т в сутки [1]. К началу 1940 г. на нефтеперерабатывающих заводах в США находилось в эксплуатации уже 5 установок с суммарной суточной производительностью 385 т, а в процессе проектирования и монтажа было еще 6 установок производительностью 1175 т.

Полного расцвета процесс каталитического алкилирования достиг в США в годы второй мировой войны, предъявившей почти неограниченный спрос на высокооктановое авиационное топливо.

Уже в 1942 г. 95% высокооктановых компонентов получалось в США процессом каталитического алкилирования, а к концу войны на заводах США находилось в эксплуатации 39 установок сернокислотного алкилирования и 30 установок алкилирования с фтористоводородной кислотой, вырабатывавших около 17,5 тыс. т алкилата в сутки. Из этого количества около двух третей давали установки сернокислотного алкилирования и одну треть – установки алкилирования с фтористоводородной кислотой. Последний процесс был разработан уже в годы войны и освоен в заводском масштабе в первой половине 1943 г.

Такой быстрый рост строительства установок каталитического алкилирования был в значительной мере обязан широкому развитию процесса каталитического крекинга, обеспечившему надежную сырьевую базу для алкилирующих установок.

Список литературы

1. Бутлеров А.М. // Журнал русского химического общества. – 1876. – № 30.
2. Гутыр В.С. // Журнал общей химии. – 1937. – № 9. – С. 221.
3. Герасимов М.М., Глушнев П.Е. // Нефтяное хозяйство. – 1940. – С. 25.
4. Дорогочинский А.З. Получение моторных топлив изопарафинового основания в присутствии алюмосиликатных катализаторов. Диссертация на соиск. докт. хим. наук. Т. 1. Москва – Грозный, 1950–1952. – С. 262.
5. Дорогочинский А.З. Усовершенствование и освоение в промышленном масштабе процессов каталитической полимеризации и каталитического алкилирования. Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1943. – С. 58–87.
6. Дорогочинский А.З. Сернокислотное алкилирование изопарафинов. Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1944.
7. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. О некоторых итогах выработки высокооктановых компонентов в г. Грозном в 1945 г. Научно-технический отчет ГрозНИИ. – 1945. – С. 40–74.
8. Дорогочинский А.З. Диссертационная работа на соискание степени кандидата наук. – ЦИАТИМ, 1946.
9. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. Раздел «К вопросу о технологической схеме и конструкции реактора установок сернокислотного алкилирования». Научно-технический отчет ГрозНИИ по теме № 17 за 1946 г.
10. Дорогочинский А.З. Сборник трудов ГрозНИИ. – 1947. – Вып. 2. – С. 81.
11. Дорогочинский А.З., Лютер А.В. К вопросу о технологической схеме и конструкции реактора установок сернокислотного алкилирования // Улучшение работы Грозненских установок, производящих высокооктановые добавки к авиационному: научно-техн. отчет ГрозНИИ. – 1946. – 29 с.
12. Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, издание АН СССР. – 1936.
13. Капелюшников М.А./М.А. Капелюшников, М.М. Герасимов, П.Е. Глушнев // Изв. АН СССР, 1940. – № 8. – С. 35.
14. Кацман С.В., Кецлах М.М. Синтез изопарафиновых углеводородов. Отчет № 810. 1939.
15. Кацман С.В., Кецлах М.М., Сукиевич И.Ф. Отчет опытного завода «Химгаз» № 819. 1939.
16. Кацман С.В., Поволочко В.А., Сукиевич И.Ф. Алкилирование изобутана на пилотной установке. Отчет № 899. 1940.
17. Кацман С.В., Зеленова В.В., Сукиевич И.Ф. Алкилирование изобутана. Отчет № 896. 1940.
18. Кацман С.В., Зеленова В.В. Алкилирование крекинг-бензина. Отчет № 906. 1941.
19. Кацман С.В. Сводный отчет по сернокислотному алкилированию. Отчет № 990. 1944.
20. Мелия А.А. Мобилизационная подготовка народного хозяйства СССР. – Смоленск: изд. дом. Альпина Бизнес Букс, 2004. – С. 352.
21. Мамедалиев Ю.Г. Реакции алкилирования в производстве авиационных топлив. – Баку: Азнефтеиздат, 1945. – 164 с.
22. Мамедалиев Ю.Г. Отчет АЗНИИ. – 1942.
23. Наметкин С.С. // Журнал общей химии. – 1932. – № 2. – С. 608.
24. Наметкин С.С., Абакумовская Л.Н., Руденко М.Г. // Журнал общей химии. – 1937. – № 7. – С. 759.
25. Наметкин С.С., Руденко М.Г. // Журнал общей химии. – 1937. – № 7. – С. 763.
26. Нерсесов Л.Г. Современные процессы алкилирования для производства моторных топлив в США / Гостоптехиздат. – 1947.
27. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института химической переработки газов Химгаз. Вып. IV. Часть 1. Госуд. – научно-техническое изд. нефтяной и гор-

но-топливной промышленности. Ленинградское отделение. Л. – М.: 1948.

28. Хмельницкий Ю.Л. Отчет ЦИАТИМа по теме № 5/2. 1942.
29. Хмельницкий Ю.Л. Отчет ЦИАТИМа. 1943.
30. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, T. Tait, F.B. Pim // Journal of the Institution of Petroleum Technologists, 24, 303.1938.
31. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // The Oil and Gas Journal 37, 49.1938.
32. Birch S.F., Dunstan A.E. // Transactione of the Faraday Sociaty, 35, 1013.1939.
33. Birch S.F., Dunstan A.E. // The Oil and Gas Journal 38, 104.1939.
34. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // Industrial and Engineering Chemistry, 31, 884–891. 1939.
35. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // Industrial and Engineering Chemistry, 31, 1079.1939.
36. Birch S.F. and Dunstan A.E. // Trans For. Soc. 1073 (1939).
37. Damleni. // Bul. Soc. Chem., 33/4, 71 (1023).
38. Earl W. Gard, Blount A.I. and Karpi K. // Refiner, № 12, 525 (1939).
39. Frey and Hepp. // Ind. Eng. Chem., 59, 1768.1938.
40. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // The Oil and Gas Journal, 38, 42. 1939.
41. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // The Oil and Gas Journal, 38, 46.1939.
42. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // Petroleum Refiner, 18, 63.1939.
43. Ipatieff V.N., Pines N., Corson V. // Journal of American Chemical Societ., 57, 919. 1936.
44. Ipatieff and Grosse // Chem. Abst, 29, 2974.1935.
45. Ipatieff and Grosse // Am. Soc, 58, 2339, 1936.
46. Ingold, Raison and Wilson, // J.Ch, A. 138.1643 (1936).
47. Marmeri. //Chem. Ind., 269, 1924; // Ch. Abstr., 19, 1402.1925.
48. Parks and Todd // Ind. Enf. Chem. 28. 418. 1936.
49. Selinski. // Berichte der deutschen chemischen gesel. 58, 864. 1925.

References

1. Butlerov A.M. // Zhurnal russkogo himicheskogo obshhestva. 1876. no. 30.
2. Gutyrja V.S. // Zhurnal obshhej himii. 1937. no. 9. pp. 221.
3. Gerasimov M.M., Glushnev P.E. // Neftjanoe hozjajstvo. 1940. pp. 25.
4. Dorogochinskij A.Z. Poluchenie motornyh topliv izoparafinovogo osnovanija v prisutstvii aljmosilikatnyh katalizatorov. Dissertacija na soisk. dokt. him. nauk. T. 1. Moskva Groznyj, 1950–1952. pp. 262.
5. Dorogochinskij A.Z. Usovershenstvovanie i osvoenie v promyshlennom masshtabe processov kataliticheskoy polimerizacii i kataliticheskogo alkilirovanija. Nauchno-tehnicheskij otchet GrozNII. 1943. pp. 58–87.
6. Dorogochinskij A.Z. Sernokislotnoe alkilirovanie izoparafinov. Nauchno-tehnicheskij otchet GrozNII. 1944.
7. Dorogochinskij A.Z., Ljuter A.V. O nekotoryh itogah vy-rabotki vysokooktanovyh komponentov v g. Groznom v 1945 g. Nauchno-tehnicheskij otchet GrozNII. 1945. pp. 40–74.
8. Dorogochinskij A.Z. Dissertacionnaja rabota na soiskanie stepeni kandidata nauk. CIATIM, 1946.
9. Dorogochinskij A.Z., Ljuter A.V. Razdel «K voprosu o tehnologicheskoy sheme i konstrukcii reaktora ustanovok sernokislotnogo alkilirovanija». Nauchno-tehnicheskij otchet GrozNII po teme no. 17 za 1946 g.

10. Dorogochinskij A.Z. Sbornik trudov GrozNII. 1947. Vyp. 2. pp. 81.
11. Dorogochinskij A.Z., Ljuter A.V. K voprosu o tehnologicheskoj sheme i konstrukcii reaktora ustanovok sernokislotnogo alkilirovanija // Uluchshenie raboty Groznenskih ustanovok, proizvodjashhih vysokooktanovye dobavki k aviabenzinam: nauchno-tehn. otchet GrozNII. 1946. 29 p.
12. Ipatev V.N. Kataliticheskie reakcii pri vysokih temperaturah i davlenijah, izdanie AN SSR. 1936.
13. Kapeljushnikov M.A. / M.A. Kapeljushnikov, M.M. Gerasimov, P.E. Glushnev // Izv. AN SSSR, 1940. no. 8. pp. 35.
14. Kacman S.V., Keclah M.M. Sintez izoparafinovyh uglevodorodov. Otchet no. 810. 1939.
15. Kacman S.V., Keclah M.M., Sukievich I.F. Otchet opyt-nogo zavoda «Himgaz» no. 819. 1939.
16. Kacman S.V., Povolochko V.A., Sukievich I.F. Alkilirovanie izobutana na pilotnoj ustanovke. Otchet no. 899. 1940.
17. Kacman S.V., Zelenova V.V., Sukievich I.F. Alkilirovanie izobutana. Otchet no. 896. 1940.
18. Kacman S.V., Zelenova V.V. Alkilirovanie kreking-benzina. Otchet no. 906. 1941.
19. Kacman S.V. Svodnyj otchet po sernokislotnomu alkilirovaniju. Otchet no. 990. 1944.
20. Melija A.A. Mobilizacionnaja podgotovka narodnogo hozjajstva SSSR. Smolensk: izd. dom. Alpina Biznes Buks, 2004. pp. 352.
21. Mamedaliev Ju.G. Reakcii alkilirovanija v proizvodstve aviacionnyh topliv. Baku: Aznefteizdat, 1945. 164 p.
22. Mamedaliev Ju.G. Otchet AzNII. 1942.
23. Nametkin S.S. // Zhurnal obshhej himii. 1932. no. 2. pp. 608.
24. Nametkin S.S., Abakumovskaja L.N., Rudenko M.G. // Zhurnal obshhej himii. 1937. no. 7. pp. 759.
25. Nametkin S.S., Rudenko M.G. // Zhurnal obshhej himii. 1937. no. 7. pp. 763.
26. Nersesov L.G. Sovremennye processy alkilirovanija dlja proizvodstva motornyh topliv v SShA / Gostoptehizdat. 1947.
27. Trudy Vsesojuznogo nauchno-issledovatel'skogo instituta himicheskoj pererabotki gazov Himgaz. Vyp. IV. Chast 1. Gosud. nauchno-tehnicheskoe izd. neftjanij i gorno-toplivnoj promyshlennosti. Leningradskoe otdelenie. L.–M.: 1948.
28. Hmelnickij Ju.L. Otchet CIATIMA po teme no. 5/2. 1942.
29. Hmelnickij Ju.L. Otchet CIATIMA. 1943.
30. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, T. Tait, F.B. Pim // Journal of the Institution of Petroleum Technologists, 24, 303. 1938.
31. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // The Oil and Gas Journal 37, 49. 1938.
32. Birch S.F., Dunstan A.E. // Transactione of the Faraday Sociaty, 35, 1013. 1939.
33. Birch S.F., Dunstan A.E. // The Oil and Gas Journal 38, 104. 1939.
34. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // Industrial and Engineering Chemistry, 31, 884–891. 1939.
35. Birch S.F. / S.F. Birch, A.E. Dunstan, F.A. Fidler, F.B. Pim, T. Tait // Industrial and Engineering Chemistry, 31, 1079. 1939.
36. Birch S.F. and Dunstan A.E. // Trans For. Soc. 1073 (1939).
37. Damleni. // Bul. Soc. Chem., 33/4, 71 (1023).
38. Earl W. Gard, Blount A.I. and Karpi K. // Refiner, no. 12, 525 (1939).
39. Frey and Hepp. // Ind. Eng. Chem., 59, 1768. 1938.
40. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // The Oil and Gas Journal, 38, 42. 1939.
41. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // The Oil and Gas Journal, 38, 46. 1939.
42. Gard E.W. / E.W. Gard, A. Blount, K. Korpy // Petroleum Refiner, 18, 63. 1939.
43. Ipatieff V.N., Pines N., Corson V. // Journal of American Chemical Societ., 57, 919. 1936.
44. Ipatieff and Grosse // Chem. Abst, 29, 2974. 1935.
45. Ipatieff and Grosse // Am. Soc, 58, 2339. 1936.
46. Ingold, Raison and Wilson, // J.Ch, A. 138.1643 (1936).
47. Marmeri. // Chem. Ind., 269, 1924; // Sh. Abstr., 19, 1402. 1925.
48. Parks and Todd // Ind. Enf. Chem. 28. 418. 1936.
49. Selinski. // Berichte der deutschen chemischen gesel. 58, 864. 1925.

Рецензенты:

Махмудова Л.Ш., д.т.н., профессор, декан технологического факультета, заведующая кафедрой «Химическая технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО «Грозненский государственный нефтяной технический университет им. академика М.Д. Миллионщикова», г. Грозный;

Грудников И.Б., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа.