

Н.И. Черножуков

**Теория очистки
нефтепродуктов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 621.3
ББК 31.352
Н11

Н11 **Н.И. Черножуков**
Теория очистки нефтепродуктов / Н.И. Черножуков – М.: Книга по Требова-
нию, 2015. – 116 с.

ISBN 978-5-458-60284-6

Приступая к составлению настоящей книги, автор имел целью осветить в сжатом виде самые существенные вопросы теории очистки нефтепродуктов, на основе современных исследований в этой области.

ISBN 978-5-458-60284-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2015

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2015

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ными нефтями и хорошая репутация наших нефтепродуктов (в особенности масел) на европейских рынках создали стимул к тому, чтобы „почтить на лаврах“ и не изыскивать новых путей в области перегонки и очистки нефтепродуктов.

Американская нефтяная промышленность, заимствовавшая в свое время наши методы перегонки нефти и очистки дистиллатов, имела в своем распоряжении сырье в виде малосмолистых парафинистых нефтей (типа пенсильванских). Присутствие парафина в смазочных маслах обуславливало их застываемость при пониженных температурах. Масла, изготовлявшиеся из более смолистых (так называемых нафтенowych) нефтей, отличались плохим цветом. Все это обуславливало малую конкурентоспособность этих масел в сравнении с „русскими“ маслами. Если к этому добавить рост индустрии вообще и автомобильной промышленности—в частности, то все это вместе взятое явилось стимулом к введению иных методов очистки (депарафинизация, обработка отбеливающими землями).

Отсутствие высококачественного сырья для производства автотракторных масел привело к необходимости применения в качестве компонентов обеспарафиненных остатков нефтей типа пенсильванских. На сцену появились так называемые брайтстоки, потребовавшие соответствующей разработки методов их очистки. Когда для внутреннего потребления и экспорта не стало хватать сырья для производства автотракторных масел, американская техническая мысль стала работать над разрешением вопроса использования для этой цели тяжелых нефтей, результатом чего явилось применение трубочток в процессах перегонки. Качество получаемых из тяжелых нефтей дистиллатов требует для получения стабильных масел применения больших количеств серной кислоты и отбеливающих земель, что влечет за собой огромные потери при очистке. Выходом из этого положения является метод очистки сернистым ангидридом, примененный Эделену для освобождения керосинов от ароматических соединений, вредно влияющих на качество керосина.

Метод Эделену начинает внедряться в американской промышленности для очистки масел, получаемых перегонкой тяжелых нефтей. Следует также отметить, что малая смолистость пенсильванской нефти позволила применять, в особенности для очистки остаточных масел, в некоторых случаях исключительно, отбеливающие земли. Это обстоятельство, наряду с другими, уже указанными причинами, явилось следствием широкого применения отбеливающих земель в процессах очистки.

Развитие автомобилизма потребовало больших количеств бензина. Недостаточность количества бензинов, получавшихся прямой гонкой, обусловило введение процесса крэкинга. Крэкинг сернистого сырья, термическое разложение сернистых соединений с образованием веществ, вызывавших коррозию металла, способствовало широкому применению методов обессеривания крэкинг-продуктов.

Бурное развитие индустрии в СССР, автомобилизации и тракторизации страны потребовали получения огромных количеств легких топлив и смазочных масел. Следствием этого явилось развитие строительства крэкинг-заводов, пересмотр принципа деления нефтей на „масляные“ и „немасляные“ и способов переработки последних.

В результате, при стабилизации добычи высококачественных масляных нефтей, мы пришли к выводу, что из любых нефтей можно получать масла. Далее, переняв и освоив методы кракинга нефтепродуктов и перегонки нефтей в трубчатых установках, мы отстаем в области выработки соответствующих методов очистки применительно к дистиллатам, получаемым из наших нефтей.

Несомненно, что в вопросах очистки отдельных дистиллатов мы должны подходить не с точки зрения достижения максимального эффекта, а исходить из предпосылки рациональной степени очистки. Совершенно ясно, что достижение этой высокой степени очистки, каковое необходимо, напр. для трансформаторных или турбинных масел, вовсе необязательно для масел, употребляемых для смазки трансмиссий и т. д. Примеров к этому можно привести много, и конкретное определение степени очистки отдельных дистиллатов должно выражаться соответствующими нормами, выработанными на основе тщательного изучения поведения нефтепродуктов в процессах их применения. Научно-исследовательская работа в этой области у нас ведется еще слабо, поэтому и существующие нормы ни в коей мере нельзя считать рациональными и удовлетворительными.

Наряду с отставанием в вопросах очистки и в области испытания качеств нефтепродуктов, мы имеем за последнее время большое количество работ, связанных с изучением нефтей как с химической, так и технической точек зрения, что дает нам большие преимущества в выработке достаточно эффективной методики очистки дистиллатов. Задача заключается в освоении накопленных научных данных, их дальнейшей проработке и применении в практических условиях переработки нефтей.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ.

Современные познания в области химического состава нефтей в общей сложности не распространяются далее разделения их по групповым признакам отдельных классов углеводородов.

Низшие фракции некоторых нефтей изучены более подробно; из них выделены и идентифицированы отдельные углеводороды и грубо определены количества их во фракциях. Более высшие фракции и остатки изучены гораздо слабее, и до настоящего времени мы можем судить лишь весьма приблизительно о структуре углеводородов, составляющих их, и делать обобщающие выводы о характере происходящих реакций при воздействии на них того или иного реагента. Все же, несмотря на наши минимальные познания в этой области, имеется целый ряд наблюдений чисто эмпирического характера, которые позволяют находить практически правильные пути в процессе очистки отдельных дестиллятов.

В основном нефти и нефтепродукты представляют собой раствор углеводородов парафинового и ароматического ряда, полиметиленовых, непредельных углеводородов и кислородных и сернистых производных этих углеводородов.

Преобладание отдельных групп указанных углеводородов придает нефти особые свойства, которые имеют свое отражение в направлении перегонки и очистки получающихся дестиллятов.

ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Углеводороды ряда метана содержатся во всех нефтях. В некоторых из них имеется значительное количество этих углеводородов. Содержание парафиновых углеводородов по преимуществу концентрируется в низших бензиновых и керосиновых фракциях нефтей, где оно поднимается до 80% и выше, в особенности в легких бензиновых фракциях некоторых нефтей. Более высокие фракции состоят из значительно меньшего количества этих углеводородов, и во фракциях некоторые беспарафиновых нефтей парафины отсутствуют.

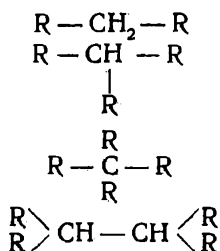
Парафиновые углеводороды, обнаруженные в нефтях, представляют собой газообразные, жидкие и твердые вещества. Газообразные—метан, этан, пропан, бутан и изобутан—обнаруживаются в газах, выделяющихся в нефтяных месторождениях. Пентаны, гексаны и т. д., кончая пентадеканом ($C_{15}H_{32}$), представляют собой жидкие вещества. Начиная с гексадекана и кончая известным угле-

водородом гексаконтаном парафиновые углеводороды тверды при обыкновенной температуре и находятся частично в растворенном, частично в кристаллическом состоянии в нефтях и их фракциях.

Как известно, начиная с бутана, наряду с углеводородами нормального строения, имеются углеводороды с разветвленными цепями (изостроения).

С увеличением числа углеродных атомов растет количество возможных изомеров, и для тетрадекана ($C_{14}H_{30}$) теоретически возможны 1855 изомеров. Из найденных в нефтях изопарафиновых углеводородов следует отметить все теоретически известные бутаны, пентаны и гексаны, четыре гептана, два октана, нонана и декана.

Изомерия парафиновых углеводородов нас может интересовать с точки зрения поведения их в процессах очистки, стабильности, детонационных и прочих качеств нефтяных продуктов, содержащих в своем составе различные изомерные формы парафиновых углеводородов. Как мы увидим ниже, в зависимости от наличия вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в молекуле,



наблюдается различное отношение их к воздействию реагентов, к действию кислорода и т. д., при чем из них наиболее активными в этом смысле являются соединения, содержащие третичный углеродный атом.

Таблица 1.

	Парафин	Церезин
Т-ра плавления в капилляре .	56,5 — 60,5	57,5 — 60,1
Т-ра затвердевания по Жукову	59,2	59,0
Уд. вес при 60°	0,781	0,798
Рефракция при 90°	1,5	1,09
Средн. молекул. вес	330	420
Отношение к дымящейся серной кислоте	Парафин только темнеет	Образование кокса, сильное вспенивание.
Отношение к хлор-сульфовой кислоте (HSO_3Cl) . .		Обильное выделение HCl

Высшие парафиновые углеводороды, твердые при обыкновенной температуре, разделяются на парафины и церезины. Такое деление этих углеводородов основано на различных физико-химических

свойствах их. Так, Маркуссон,¹ изучая парафин и церезин почти одинаковой точки плавления, определил сравнительные характеристики этих углеводородов, указанные в таблице 1.

Исследования в этой области Саханова, Жердевой и Васильева в отношении сураханских и грозненских парафинов и церезинов привели также к резкому разграничению физико-химических свойств этих углеводородов. Согласно этим исследованиям, церезины образуют ряд углеводородов, независимый от парафинов, при чем церезины всех нефтей относятся к одному и тому же ряду. Парафины характеризуются пластинчатой или ленточной структурой своих кристаллов, в то время как церезины имеют игольчатое мелкокристаллическое строение (фиг. 1 и 2).



Фиг. 1. Сураханский церезин.
Т-ра плавления 63,5° Ц.



Фиг. 2. Сураханский церезин.
Т-ра плавления 60° Ц.

Сравнительные характеристики парафина и церезина почти одной и той же температуры плавления приводятся в таблице 2.

Таблица 2.

Продукт	Т-ра плавлен. по Жукосу	Уд. вес при 100°	Абсолютная вязкость при 100°	Рефракция при 100°	Пенетрация при 25°	Элементарный состав		Средний мо- лекулярный вес	Формула
						% Н	% С		
Церезин . . .	70,1	0,782	0,0786	1,4369	11	14,47	85,49	639	$C_{45}H_{92}$
Парафин . . .	71,3	0,766	0,0371	1,4283	8,3	14,63	85,36	492	$C_{45}H_{78}$

Отношение церезинов к дымящейся серной кислоте аналогично данным Маркуссона.² Церезины обладают по сравнению с па-

¹ Marcusson, "Chem. Ztg.", стр. 73, 1914 и стр. 613, 1915.

² Саханов и Жердева, Васильев, Тр. ГрозНИИ: "Химический состав нефтей и нефтяных продуктов". Более подробные данные см. в цитированной работе.

парафинами более высокой точкой кипения, что позволяет при наличии хорошей ректификации разделять их в процессе перегонки масляных фракций нефтей. Эта особенность имеет весьма важное практическое значение в процессах отделения парафинов от масла.

Вышеизложенное сравнение физических и химических свойств парафинов и церезинов указывает на резкое отличие этих групп углеводородов. Исследования Маркуссона¹ показали, что церезины относятся к метановому, а не нафтеновому ряду с длинными метановыми цепями. Залозецкий считал их углеводородами изостроения. Высокая температура кипения церезинов однако не согласуется с их изостроением, так как известно, что нормальные углеводороды (по крайней мере из известных низкомолекулярных) обладают более повышенной температурой кипения, чем углеводороды изостроения. Тем не менее вероятность изостроения церезинов весьма возможна.

Из прочих свойств парафинов и церезинов, интересующих нас с точки зрения процессов очистки, следует отметить растворимость этих углеводородов во фракциях нефтей.

Растворимость парафинов и церезинов подробно была изучена Сахановым совместно с Васильевым и Востужевым.² Результаты этих исследований были подтверждены работой Уэбера и Дарслепа,³ изучавшими растворимость парафина в индивидуальных парафиновых углеводородах.

Согласно этим исследованиям:

1) Один и тот же парафин растворяется тем легче, чем меньше уд. вес нефтяного продукта, взятого в качестве растворителя.

2) Растворимость различных парафинов в одном и том же растворителе понижается с увеличением температуры плавления парафинов.

3) С повышением температуры растворимость парафинов увеличивается, и при температуре плавления парафин смешивается со всеми нефтяными продуктами во всех отношениях.

Эти данные о растворимости парафинов вполне аналогичны таковым для церезинов. Церезин с т-рой плавления 51,5—53,5° имеет почти одинаковую кривую растворимости как и парафин с т-рой плавления 56—57° и т. д.

Для характеристики приводится растворимость парафина т-ры плавления 56—57° в легком бензине, керосине и соляровом масле (см. таблицу 3).

На фиг. 3 эти данные представлены графически.

Из вышеизложенного следует, что растворимость парафинов при низких температурах весьма невелика. В силу этого возможно выделение парафинов из раствора в нефтепродуктах при пониженных температурах. На этом основана депарафинизация масел.

¹ „Chem. Ztg.“, стр. 613, 1915.

² „Итоги исслед. грозненских нефтей“.

³ Weber a. Durslap, „Oil a. Gas J.“, 46, 54, 1928.

Таблица 3.

Количество парафина на 100 г раствора	Т-ра насыщения	Т-ра застывания раствора
В бензине уд. веса 0,677 при 15°		
0,16	— 11°	не были измерены
0,25	— 8°	
0,41	— 6°	
0,80	— 1°	
1,12	+ 1°	
13,53	+ 19°	
29,7	+ 25,5	
44,8	+ 30,5	
74,3	+ 34,0	
148,7	+ 41,0	
372,0	+ 49,0	
В керосине уд. веса 0,794 при 15°		
0,15	— 10°	не были измерены
0,70	+ 2°	
1,25	+ 4,5	
6,40	+ 18,0	
25,3	+ 28,5	
63,4	+ 37,0	
126,9	+ 43,5	
В соляровом масле уд. веса 0,888 при 15°		
0,60	+ 6,5	+ 1°
1,16	+ 11,0	+ 5,0
5,72	+ 24,5	+ 21,0
11,37	+ 31,0	+ 28,0
23,3	+ 36,0	+ 34,0
56,4	+ 41,5	+ 39,5

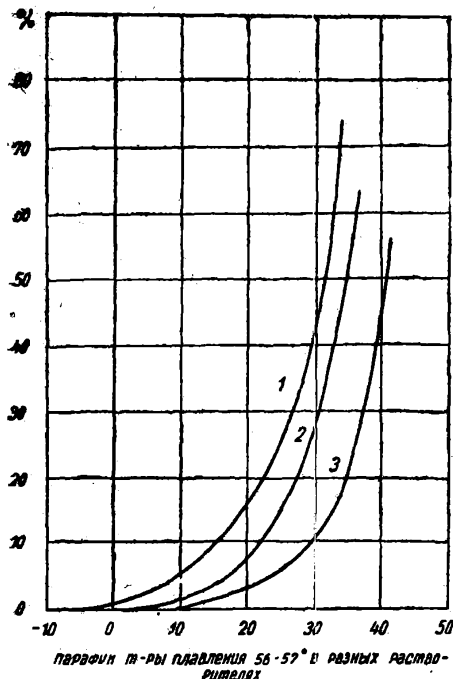
НАФТЕНЫ.

Нафтены (полиметилены, циклопарафины) являются наиболее распространенными углеводородами, входящими в состав нефтей. Все фракции нефтей, и в особенности высшие, содержат значительные количества этих углеводородов. Как известно, ряд полиметиленов включает углеводороды, начиная от трехчленного и кончая девятичленным циклом, хотя последние работы Ружиника¹ обнаружили возможность существования циклов, содержащих до 30 атомов углерода.

Трехчленные и четырехчленные углеводороды по своим химическим свойствам обладают сходством с олефинами. Соединения с

¹ Чичибабин, Органическая химия.

высшими циклами, начиная с пятичленного, по химическим свойствам весьма сходны с парафиновыми углеводородами. Байер сделал заключение на основании своей теории натяжения, что химически наибольшей устойчивостью обладают пятичленные циклы.



Фиг. 3. 1—в бензине уд. веса 0,677, 2—в керосине уд. веса 0,794, 3—в соляровом масле уд. веса 0,888.

В низкокипящих фракциях нефтей рядом авторов (Мэбери, Марковников, Бейльштейн, Курбатов и др.)¹ было обнаружено присутствие 5- и 6-членных нафтенов. Из выделенных соединений этих типов следует отметить: циклопентан, метилциклопентан, метилциклогексан, диметилциклогексаны, циклогексаны и триметилциклогексаны. Фракции нефтей состоят из смеси изомерных углеводородов.

Изомерия нафтенных углеводородов возможна тройного вида: изомерия боковых цепей и положения этих цепей и наконец изомерия ядра; в последнем случае изомерами являются напр. метилциклопентан и циклогексан. Это обстоятельство крайне затрудняет изучение строения нафтенных, входящих в состав нефтей, и выделение индивидуумов.

Работы Зелинского,² показавшие, что пятичленные нафтенные и углеводороды метанового ряда относятся иначе

чем шестичленные нафтенные к дегидрогенизационному катализу над раздробленными металлами (платина, палладий), позволили подойти вплотную к определению содержания шестичленных нафтенных в нефтяных фракциях.

Пользуясь этим методом, возможно количественно перевести шестичленные нафтенные в соответствующие ароматические углеводороды. Последние определяются обычным методом анилиновых точек.

Шестичленные нафтенные можно рассматривать как гидрированные ароматические соединения. С этой точки зрения, циклогексан является гидрированным бензолом, метилциклогексан—гексагидротолуолом и т. д. Идя по этому пути, мы можем представить существование нафтенных как производных гидрированных: нафталина,

¹ Гурвич, Научные основы переработки нефти.

² Зелинский, „Изв. Акад. наук“, 1932.

фенантрена, антрацена, дифенила, дифенилметана и т. д. Таким образом возможно существование *полициклических соединений (полинафтенy)* в высших фракциях нефтей. Подобные углеводороды строения $C_n H_{2n-2}$ и $C_n H_{2n-4}$ были выделены различными исследователями из нефтей. Так, Котсом¹ были выделены углеводороды от $C_{10}H_{18}$ до $C_{13}H_{24}$, Мэбери — углеводороды $C_{27}H_{52}$ и др. Россия Лезер, а в последнее время Зелинский, выделили из фракций нефтей декагидронафталин ($C_{10}H_{18}$). Полинафтенy были получены синтетически и по своим свойствам (стойкость по отношению к бромy, к азотной и серной кислоте, на холоду и т. д.) весьма близки к вышеуказанным углеводородам. Так, Курсановым были получены дигексаметилен ($C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$) и диметил-дигексаметилен, в виде маслянистых жидкостей; Ипатьевым получены гидрированные полициклические углеводороды, обладающие свойствами масел. Очень близкий по своим свойствам к углеводородам, выделенным Мэбери, является диметилдипентаметилен ($CH_3C_5H_8 \cdot C_5H_8CH_3$), полученный Шмидтом и Зигвартom. Таким образом имеется достаточно оснований считать, что нафтенy, входящие в состав высших фракций нефтей, представляют собой углеводороды, состоящие из двух и более полиметиленовых колец и производных этих соединений, при чем возможно существование углеводородов как с пятичленными, так и шестичленными кольцами и смешанного типа. В зависимости от положения боковых цепей, строения колец, характера связи колец (наличие вторичных, третичных углеродных атомов, связи через метильные группы и т. д.) будет меняться отношение углеводородов к химическим реакциям, будут меняться соответственно и физико-химические свойства. К сожалению, мы располагаем слишком незначительными сведениями в этой области, так что о влиянии всех перечисленных факторов мы можем говорить только гадательно, на основании некоторых аналогий.

Содержание шестичленных нафтенов, определенное по методу Зелинского Доладугиным и Егоровой² во фракциях, кипящих до 150° , выделенных из различных нефтей, представлено в таблице 4.

Таблица 4.

Нефти	Балаханосабунчин.			Сураханск.			Биби-эibat.			Дос-сор.			Грознен. беспараф.			Грознен. параф.		
Фракции	60—95	95—122	122—150	60—95	95—122	122—150	95—122	122—150	95—122	122—150	60—95	95—122	122—150	60—95	95—122	122—150		
% гексагидроаром. нафтен- нов	33	49	40	37	33	38	33	20	23	33	17	29	24	11	14	8		
% остальных нафтенов	29	27	32	36	47	30	27	41	37	26	25	16	23	26	22	22		
% гексагидроароматич. к общ. колич. нафтенов	53	65	55	50	60	56	55	33	38	56	45	64	51	30	39	27		

¹ Гурвич, Научные основы переработки нефти.

² Химический состав нефтей, стр. 175.

Из таблицы 4 и видно, что легкие фракции нефтей состоят из значительных количеств не шестичленных нафтен^{ов}, при чем в грозненской парафинистой нефти они преобладают над шестичленными. Последние содержатся в больших количествах среди нафтен^{ов} легких фракций бакинских нефтей.

По исследованиям Саханова и Вирабьянца¹ высшие фракции нефтей, начиная с 200° и выше, содержат в своем составе, кроме производных пятичленных и шестичленных нафтен^{ов}, также полинафтен^ы, которые грубо можно характеризовать как производные декагидронафталина, пергидроантрацена и т. п. В смазочных маслах нафтен^ы относятся почти в полной мере к полициклическим соединениям (полинафтен^ы).

Цикличность в нафтенах увеличивается с повышением температуры кипения фракций. Некоторые нефти, как напр. калужская, в масляных фракциях содержат нафтен^ы с тремя и четырьмя циклами.

Повышение температуры кипения нафтен^{ов} может происходить за счет или увеличения длины цепей при наличии одного цикла (производные циклогексана или циклопентана) или с увеличением числа циклов и дальше присоединением к бициклическим и трициклическим нафтенам боковых цепей. В зависимости от этого изменяется и характер фракций нефтей, в состав которых входят те или иные нафтен^ы (полинафтен^ы). Так, напр. вязкость нафтен^{ов} тем больше, чем они более полициклически. Одноциклические нафтен^ы не вязки и поэтому не дают смазочных масел. Соответственно изменяется и уд. вес.

Для характеристики нафтен^{ов} высших фракций некоторых нефтей приводится таблица из цитированной выше работы Саханова и Вирабьянца (см. таблицу 5).

Необходимо иметь в виду, что данные таблицы 5 касаются исследования довольно широких фракций нафтен^{ов}, и суждение о составе углеводородов и их строении может быть грубоориентировочным. Для простоты выводов все нафтен^ы характеризуются как производные шестичленных моно- и полициклических нафтен^{ов}. Эти обстоятельства все же не лишают ценности приведенных в таблице материалов.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Ароматические углеводороды содержатся во всех нефтях. Низшие фракции бензина из отдельных нефтей эксплуатируемых месторождений Союза содержат относительно невысокое количество ароматиков, при чем меньше всех содержат ароматиков бензины бакинских нефтей (от 2 до 5%); бензины грозненской беспарафиновой и майкопской нефтей обладают большим количеством ароматиков, доходящим в последних до 16%. В керосиновых фракциях количество ароматиков повышается и колеблется в пределах от 10 до 30%, при чем меньше всего их в керосинах бакинских нефтей.

В высших масляных фракциях отдельных нефтей количество ароматиков доходит до 40% (калужская и грозненская беспарафиновая), меньше всего ароматиков в масляных фракциях доссорской и

¹ Химический состав нефтей, стр. 172—174.