

Л. Г. Гурвич

Научные основы переработки нефти

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 504.06
ББК 65.23
Л11

Л11 **Л. Г. Гурвич**
Научные основы переработки нефти / Л. Г. Гурвич – М.: Книга по Требованию, 2014. – 542 с.

ISBN 978-5-458-57598-0

Настоящая книга содержит изложение теоретических предпосылок, лежащих в основе технологических процессов переработки нефти. Описанию самых технологических процессов в книге уделяется лишь столько места и внимания, сколько необходимо для понимания значения излагаемых автором теоретических основ в их практическом приложении. Соответственно этому важнейшими и обширнейшими частями книги являются разделы, посвященные химии и физике нефти. Книга является пособием для студентов нефтяных вузов, заводских инженеров и работников институтов и лабораторий.

ISBN 978-5-458-57598-0

© Издание на русском языке, оформление

«YOYO Media», 2014

© Издание на русском языке, оцифровка,

«Книга по Требованию», 2014

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, кляксы, 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.

ПРЕДСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Последнее издание книги проф. Л. Г. Гурвича «Научные основы переработки нефти» вышло в свет в 1924 г. С этого времени в области химии и процессов переработки нефти произошли значительные сдвиги, тем не менее эта книга до последнего времени является настольной для всех работников, изучающих нефтяную химию и технологию.

Так как сегодня эта книга стала библиографической редкостью, естественно, возник вопрос о переиздании ее.

Задуманное в недавнем прошлом издание книги Л. Г. Гурвича с введением в нее новых данных, освещающих всю литературу по вопросам химии и технологии нефти, потребовало бы больших дополнений, по объему превышающих объем основного издания, и по ряду причин не было осуществлено.

Поэтому издательство сочло целесообразным издать книгу Л. Г. Гурвича с краткими дополнениями и примечаниями, вводящими читателя в современное состояние вопросов химии и технологии нефти.

В настоящем издании, таким образом, основной текст книги проф. Л. Г. Гурвича сохранен, дополнения же, сделанные на основе современных познаний в этой области, введены в этот текст более мелким шрифтом (петитом).

Редактирование труда Л. Г. Гурвича и составление дополнений и примечаний к нему было произведено следующими лицами:

Глава «Химия»

Разделы: Углеводороды — проф. Н. И. Черножуков.

Химические реакции углеводородов нефти — проф. Н. И. Черножуков и канд. хим. наук С. Э. Крейн.

Кислородные соединения — канд. хим. наук С. Э. Крейн.

Сернистые соединения. Азотистые соединения. Минеральные вещества. Вода. Нефтяной газ — проф. Н. И. Черножуков.

Исследование химического состава нефти — канд. хим. наук С. Э. Крейн.

Глава «Физика»

Разделы: Удельный вес. Внутреннее трение. Поверхностное натяжение. Оптические и электрические свойства — канд. хим. наук Б. В. Лосиков.

Тепловые свойства — проф. С. Н. Обрядчиков.

Внутреннее строение. Растворимость и растворительная способность — проф. Н. И. Черножуков.

Г л а в а «Краткая характеристика важнейших нефтеи» — проф. Н. И. Черножуков.

Г л а в а «Происхождение нефти» — проф. Н. И. Черножуков.

Г л а в а «Обезвоживание нефти» и «Перегонка» — проф. Л. Д. Нерсесов, канд. хим. наук Б. Б. Каминер и В. Л. Гурвич.

Разделы: Химические процессы, сопровождающие перегонку, и перегонка с разложением. Пирогенетическое разложение — проф. С. Н. Обрядчиков.

Г л а в а «Очистка» — проф. Н. И. Черножуков.

Отдел третий. «Продукты нефтяного производства»

Разделы: Бензин. Осветительные масла — ст. научн. сотр. Ю. Л. Хмельницкий.

Разделы: Смазочные масла. Парабин. Вазелин — канд. хим. наук Б. В. Лосиков.

Общая редакция осуществлена проф. Н. И. Черножуковым.

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

НЕФТЬ И ЕЕ СВОЙСТВА

А. ХИМИЯ

а) Углеводороды

Общим названием «нефть» обозначают углеродистые ископаемые, жидкые при обычной температуре или разжижающиеся при слабом нагревании и состоящие — как общее правило — преимущественно из различных углеводородов с большей или меньшей примесью кислородных, сернистых и азотистых соединений. Редко встречаются нефти, в которых кислородных и сернистых соединений содержится больше, чем углеводородов. Редок и другой крайний случай — нефть, состоящих почти исключительно из углеводородов и почти свободных от называемых примесей. Нефти, укладывающиеся от общего типа в первую сторону, отличаются своим высоким уд. весом (выше 0,95, а в редких случаях даже выше 1), значительной густотой, черным цветом и непрозрачностью, даже в тонком слое; они бедны содержанием низкокипящих фракций (бензина и керосина) и составляют по своим свойствам как бы переход к асфальтам. Нефти второго крайнего типа, т. е. почти свободные от кислородных, сернистых и азотистых соединений, отличаются малым уд. весом (ниже 0,80), очень легко подвижны, слабо окрашены и в виде исключения даже вполне бесцветны, очень богаты низкокипящими фракциями и, наоборот, бедны содержанием тяжелых масел. Между этими крайними случаями лежит главная масса нефтей, представляющих собой более или менее подвижные маслянистые жидкости уд. веса 0,80—0,95, темнозеленого, коричневого или красноватого цвета с более или менее сильно выраженной флуоресценцией.

Большое разнообразие и необычайно сложный состав нефтей делают изучение их природы одной из труднейших задач химии. Мы имеем здесь дело не только со смесями самых различных классов химических соединений: углеводородов, кислот, фенолов, азотистых оснований, сернистых соединений и т. д., но и в каждую из этих групп в отдельности входит столько различных изомеров и гомологов, что разделение их друг от друга и выделение индивидуумов в чистом виде удалось до сих пор в самых немногих случаях. Трудности такого разделения, конечно, становятся тем значительнее, чем выше температура кипения фракций нефти, входящих в круг изучения, так как с возрастанием точки кипения, с одной стороны, сильно увеличивается число возможных и действительно находя-

щихся в нефти изомеров, с другой же — делается все более затруднительным наиболее важный метод разделения, метод дробной перегонки, сопровождающейся при высоких температурах неизбежными разложениями.

Как количественно, так и качественно углеводороды представляют собой наибольшую составную часть нефти, и можно сказать, что задачей нефтеобрабатывающей промышленности является, существенным образом, выделение из нефти различных фракций углеводородов в возможно чистом виде. Представители самых разных групп углеводородов найдены как в самой нефти, так и в продуктах ее перегонки. Для изучения их с химико-технической точки зрения представляется удобным разбить их на четыре группы: 1) углеводороды параграфинового ряда; 2) нафтены; 3) ароматические углеводороды; 4) ненасыщенные — олефины и циклические. Но прежде чем перейти к каждой группе в отдельности, не лишне будет предположить несколько замечаний, касающихся нефтяных углеводородов вообще.

При сравнении между собой последовательных фракций, получаемых при перегонке одной и той же нефти, всегда оказывается, что чем выше пределы температуры кипения фракции, тем она богаче углеродом и беднее водородом. Так, например, Мэбери¹ нашел, что фракции пенсильванской нефти, кипящие до 280° (при 760 мм рт. ст.), состоят преимущественно из углеводородов C_nH_{2n+2} ; фракции, перегоняющиеся при 50 мм рт. ст. между 240 и 280°, состоят главным образом из углеводородов C_nH_{2n} , кипящие же еще выше — из углеводородов C_nH_{2n-2} . Подобное же увеличение содержания углерода и уменьшение содержания водорода с повышением точки кипения найдены в фракциях бакинской нефти, как то видно из следующих чисел² (в %):

	С	Н
Бензин	84,9	15,1
Машинное масло	86,2	13,8
Цилиндровое масло	87,3	12,7

Следует, однако, заметить, что указанная правильность проявляется только при сравнении грубых, а не слишком близких между собой фракций; близкие же, тщательно суженные фракции могут иногда дать и обратную зависимость между температурой кипения и элементарным составом. Так, фракция бакинского бензина, кипящая при 48—50°, состоит существенным образом из пентаметилена и содержит в себе 85,7% С и 14,3% Н, тогда как кипящая на 12° выше фракция 60—62°, состоящая из димопропиля, содержит только 83,7% С и 16,3% Н.

Другое общее замечание, которое можно сделать относительно всех исследованных до сих пор нефтей, это то, что в каждой из них представлены, хотя и в разной пропорции, все названные выше

¹ M a b e r y, «Amer. Chem. J.», 1905, 213.

² Машинное и цилиндровое масла содержат в себе также кислород; у нас здесь проценты углерода и водорода приведены к общей сумме 100.

четыре группы углеводородов. Прежде, например, думали, что пенсильванская нефть в своих низших фракциях состоит почти исключительно из углеводородов ряда $C_n H_{2n+2}$; более детальные исследования обнаружили в них присутствие и пафтенов, и ароматических углеводородов, и олефинов.

Наконец, интересно отметить, что в высших фракциях нефти мы имеем углеводороды с огромным молекулярным весом. Так, например, для американского цилиндрового масла Нормани¹ написал средний молекулярный вес 645; так как это масло, как и всякий нефтяной рыночный продукт, представляет собою смесь, в состав которой входят и члены, довольно далеко отстоящие от средины, то в нем должны содержаться и углеводороды с еще большим молекулярным весом, т. е. содержащие более 50 атомов углерода в частице.

Предельные углеводороды $C_n H_{2n+2}$ (метановый или паффиновый ряд). Этими углеводородами особенно богаты нефти пенсильванской, галицкой, из русских грозднелской, уральские, волжские, челябинская и т. д.

Как уже было упомянуто, предельные углеводороды содержатся преимущественно в низкокипящих фракциях нефти. Из совершенно свежих невыветрившихся нефтей удалось выделить и первые члены этого ряда, газообразные метан, этан и пропан². Наицная с бутана, как известно, возможны различные изомеры одной и той же эмпирической формулы, тем более многочисленные, чем большее число углеродных атомов в частице данного соединения. Для бутана, пентана и гексана в различных нефтях найдены все теоретически возможные изомеры (два бутана, три пентана и пять гексанов); дальше в ряду число возможных изомеров быстро увеличивается, по числу изомеров, выделенных из нефти, наоборот, быстро падает: из 9 теоретически возможных гептаполов в разных нефтях обнаружено только 4, из 18 возможных октаолов—только два, точно также и два nonана и декана, причем еще сомнительно, действительно ли являются эти выделенные из нефтей углеводороды химически чистыми индивидуумами или представляют собой смеси изомеров. Высшие члены метанового ряда от $C_{11} H_{24}$ до $C_{35} H_{72}$, выделенные Мэберг³ из пенсильванской нефти, рассматриваются им как углеводороды нормального строения. Однако, все эти вещества обладают более низкими точками плавления и кипения и более высокими уд. весами, чем соответствующие нормальные углеводороды метанового ряда, полученные Краффтом чисто синтетическим путем; поэтому выделенные Мэберги углеводороды не могут быть признаны чистыми индивидуумами и, вероятно, содержат в себе примесь углеводородов или паффиновых с разветвленной цепью углеродных атомов (так наз. изопарафинов), или же пафтеновых или полипафтеновых.

¹ Normann, «Chem. Z.», 1907, 117.

² См., например, Ronalds, «J. Chem. Soc.», 1865, 354. Из одного литра легкой тегернской нефти Крамеру удалось продолжительным кипячением (не было ли при этом частичного разложения?) выделить около 5 л метана.

³ Maberry, «Amer. Chem. J.», 1905, 251.

В последнее время Россия¹ выделила из нефти Мид-Континента и идентифицировала следующие углеводороды парафинового ряда.

Формула	Наименование углеводорода	Т-ра кипения, °C	Чистота выделенного углеводорода	Объемное количество по отношению к выделенному норм. октану
C ₅ H ₁₂	2-метилбутан . . .	27,9	—	—
C ₅ H ₁₂	н-пентан	36,1	—	—
C ₆ H ₁₄	2,3-диметилбутан .	58,0	95	0,06
C ₆ H ₁₄	2-метилпентан . .	60,3	95	0,1
C ₆ H ₁₄	3-метилпентан . .	63,3	95	0,2
C ₆ H ₁₄	н-гексан	68,7	98,3	0,7
C ₇ H ₁₆	2,2-диметилпентан .	78,9	54	0,04
C ₇ H ₁₆	2-метилгексан . .	90,0	99,9	0,3
C ₇ H ₁₆	3-метилгексан . .	91,8	—	0,2
C ₇ H ₁₆	н-гептан	98,4	99,8	1,1
C ₈ H ₁₈	2-метилгептан . .	117,2	97	0,5
C ₈ H ₁₈	н-октан	125,6	99,1	1,0
C ₉ H ₂₀	изоноан	140,8	85	0,05
C ₉ H ₂₀	4-метилюктан . .	142,4	80	0,06
C ₉ H ₂₀	2-метилюктан . .	143,3	99,9	0,2
C ₉ H ₂₀	3-метилюктан . .	144,2	95	0,06
C ₉ H ₂₀	н-ноан	150,7	99,9	1,0
C ₁₀ H ₂₂	н-декан	174,0	99,99	0,8

В дестиллятах крекинга, по исследованиям Брэма и Гунтера², присутствуют парафиновые углеводороды нормального и изостроения. Указанными авторами было обнаружено присутствие в крекинг-бензине пентана, изопентана, гексана, гептана, изогексанов:

Начиная с C₁₅H₃₄ (т. плавл. 18°) и выше, нормальные углеводороды метаполового ряда представляют собою тела, твердые при обычновенной температуре. Смесь этих углеводородов и составляет вещество, известное под названием парафиша. Если, таким образом, парафин по своему химическому характеру должен быть отнесен в один класс с низшими газообразными и жидкими углеводородами метаполового ряда, то он все же занимает внутри этого класса совершенно особое место с технической точки зрения, так как твердая его консистенция обуславливает совершенно особые методы его извлечения из нефти и дает ему особые области практического применения. Поэтому будет уместно, оставляя до дальнейшего описание способов извлечения парафина и его применения, сказать уже несколько слов о его нахождении в нефти.

Так как парафин представляет собою не химический индивидуум, а смесь многих гомологических углеводородов (о содержании в продажных парафинах других соединений будет сказано дальше), то, конечно, парафины, извлекаемые из разных нефтей, сильно разнятся между собой по своему составу, а следовательно, и по физическим свойствам: по т. плавл., уд. весу, твердости и т. д.; больше того, из одной и той же нефти, смотря по способу извлечения, получаются парафины весьма различных состава и свойств. Это обстоятельство всегда нужно иметь в виду при сравнении данных различных исследователей, касающихся содержания парафина в разных нефтях. Условия, при которых могут быть выделены из нефти плавкие, мяг-

¹ «Proc. Eighteenth Ann. Meeting A. P. I.», ноябрь 11, 1937.

² «J. Inst. Petr. Techn.», декабрь 1927, 794.

кие парафины со сравнительно малым молекулярным весом, а priori вызывают и выделение более высоко плавящихся, твердых парафинов, так как последние менее растворимы в разных растворителях, легче выкристаллизовываются при охлаждении и т. д.; по там, где выделены высокоплавкие, твердые парафины, нельзя еще быть уверенным, что часть низкоплавких не осталась в растворе нефти. Ввиду этого к литературным данным, касающимся содержания парафина в разных нефтях, если эти данные, как то большей частью бывает, не сопровождаются указанием на способ выделения и характер полученного парафина, следует отоситься с величайшей осторожностью.

Парафин содержится почти во всех известных нефтях, но в очень различном количестве. По мнению Мэбери¹, существует зависимость между содержанием в нефтях парафина, с одной стороны, и низкокипящих метаповых углеводородов — с другой, а именно в нефтях, богатых последними углеводородами, содержится также много парафина; в нефтях же, низкокипящие погоны которых богаче нафтеподобными, чем метаповыми углеводородами, парафина мало. Энглер подкрепляет это положение Мэбери тем соображением, что в богатых нафтеподобными нефтях нельзя ожидать большого содержания парафина ввиду того, что первые в процессе генезиса нефти образуются за счет последнего. Из русских нефтей правило Мэбери довольно хорошо отвечают некоторые кавказские и среднеазиатские; так, старые бакинские нефти, богатые в своих низших фракциях нафтеподобными, содержат менее 1% парафина², в нефтях же с. о. Челекена и из Чимюпа (Ташкент), более богатых низкокипящими метаповыми углеводородами, имеется до 4—5% парафина. Точно также переходящие при 150—300° фракции румынских парафинистых нефтей³ значительно легче (уд. вес 0,8091—0,8151), чем соответствующие фракции беспарафиновых (уд. вес 0,8207—0,8436), т. е. богаче метаповыми углеводородами, чем последние. Однако, повидимому, правило Мэбери подтверждается не всегда: так, по исследованиям Герра, узкие бензиновые фракции парафинистой сурханская нефти обладают более высоким уд. весом, т. е. богаче нафтеподобными, чем кипящие в тех же пределах фракции нефти балаханской. Из нефтей европейских стран большим содержанием парафина отличаются некоторые румынские (до 7%) и Западной Украины (до 12%), а также некоторые грязнепесчаные (до 7%); из виевропейских — нефти Зондских островов⁴, пенисильванские и т. д.

¹ M a b e r y, «Proc. Amer. phil. Soc.», 36, 1897, 135.

² Жуков и Пантюхов. («Вестн. жир.вещ.» № 1, 1900) нашли в нефтях балахано-раманских 0,52—0,55%, биби-эйбатской — 0,75%.

Подробные сведения о содержании парафина в различных нефтях Союза ССР имеются в книге «Советские нефти» под ред. А. С. Великовского-Гонти, 1939, Peg.

³ Schellie, «Petroleum», VII, 731.

⁴ Старые авторы находили в нефтях Зондских островов до 40% парафина; цифры эти сильно преувеличены: очевидно авторы имели в руках не твердые парафины, а мягкие смеси их с маслами и т. п. В лаборатории Энглера максимальное содержание парафина с. о. Явы было найдено 7,4%. Точно также сильно преувеличеными оказались первые сообщения о содержании парафина в грязнепесчаных нефтях, в которых, например, Харичков находил его до 27%; более точные определения дали 4—7%.

Очень интересен, но еще мало изучен вопрос о зависимости содержания парафина в нефтях от глубины их залегания. Имеется ряд указаний на то, что это содержание с глубиной возрастает: с подобной зависимостью мы встречаемся в Сураханах, в Бориславе¹, Биткове² и т. д.

Но в литературе описаны и противоположные случаи: так, нефть с одного и того же участка в клахоме³ дала: с глубины 180 м 4,79%, с глубины 360 м — только 3,92% парафина.

При перегонке нефти парафин начинает, хотя и в очень слабой степени, перегоняться уже с керосиновой фракцией, т. е., примерно, с 200—250°, поэтому керосин из таких нефтей при сильном охлаждении загустевает и выделяет кристаллы парафина. Главная масса его перегоняется с дестиллатами соляровых и смазочных масел, т. е. выше 300°, причем значительная часть (наиболее высокомолекулярные парафины) задерживается в остатке перегонки, так называемом масляном гудроне.

Продолженный парафин, получаемый перегонкой парафинистых нефтей и выделением из погонов путем вымораживания, представляет собой более или менее твердое, кристаллическое вещество. Но если парафины выделяются из нефти прямо, не подвергая ее перегонке (например, по методу Залозецкого), растворяя в амиловом спирте и осаждая этиловым, то он получается в виде мягкой, па внешний вид аморфной массы. Аморфным также представляется озокерит — твердое искошаемое, состоящее, как и парафин, главным образом из углеводородов метанового ряда и стоящее генетически в самой близкой связи с нефтью⁴.

Как же объяснить это различие и в каком отношении стоит обыкновенный парафин, получаемый из нефти перегонкой, к озокериту и мягким аморфным продуктам, выделяемым из нефти без перегонки? Вопрос этот еще не может считаться выясненным окончательно, хотя исследования Залозецкого⁵ и бросают на него некоторый свет.

Прежде всего Залозецкому удалось показать, что в «аморфном» озокерите содержатся и кристаллические парафины; 10-кратным растворением в горячем амиловом спирте и охлаждением он выделил из церезина⁶ с т. плавл. 65° твердый, явственно кристаллический парафин с т. плавл. 68°; из маточных же спиртовых растворов по испарении спирта была получена аморфная, маэобразная масса. Подобным же образом был получен кристаллический парафин из одной галицийской парафинистой нефти, без всякой перегонки, одной лишь повторной обработкой этиловым спиртом. Эти опыты с

¹ Wielezinski, «Chem. Z.», 1905, 106.

² Siegfried, «Petroleum», VII, 1320.

³ Day, «Petroleum», V, 574.

⁴ Интересные исследования озокерита, о которых отчасти речь еще будет дальше, были произведены Бейльштейном и Вигандом («Berichte», 1883, 547), Кессом («T. B. O. P. T. O» № 2, 1915) и Маркуссоном («Chem. Z.», 1914, 73; 1915, 613).

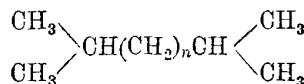
⁵ Zaloziecki, «Zt. ang. Chem.», 1888, 261 и 318.

⁶ Церезином называется очищенный, т. е. освобожденный от смолистых и т. п. сторонних примесей, озокерит.

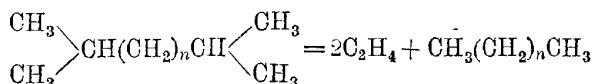
несомненно показывают, что как озокерит, так и нефти содержат в себе кристаллические парафины, но что наряду с ними в озокерите и нефтях находятся и другие вещества, препятствующие их кристаллизации и придающие аморфный вид озокериту и осажденным непосредственно из нефти парафинам. Так как при перегонке нефти и озокерита парафин выделяется из погонов непосредственно, без обработки растворителями, в кристаллическом виде, то нужно признать, или что препятствующие кристаллизации вещества не подвергаются перегонке вместе с парафинами, а задерживаются в остатке, или же, что они при перегонке разрушаются или, по крайней мере, видоизменяются и теряют способность препятствовать кристаллизации. Природа этих веществ во всяком случае еще совершенно не выяснена.

По исследованиям Жердевой¹ церезины в значительной мере препятствуют кристаллизации парафинов. Примесь к парафину 1% церезина уже заметно сказывается на росте кристаллов парафина.

По мнению Залозецкого, церезины представляют собою твердые, но аморфные, а не кристаллические тела и принадлежат к изопарафинам, например, строения



при перегонке угловодороды подобного строения могли бы разлагаться по схеме:



т. е. переходить в кристаллические парафины нормальной структуры. Нужно, впрочем, сказать, что никаких доказательств в пользу этого взгляда Залозецкий не приводит, и нельзя даже считать достоверным, что препятствующие кристаллизации парафина вещества представляют собою в отдельности твердые, коллоидные тела; во всяком случае, эту роль могут играть полужидкие смолы² и, вероятно, густые и вязкие масла.

Залозецкий показал также, что при перегонке нефти не только имеющийся уже в нефти парафин приобретает способность кристаллизоваться, но может происходить и новообразование парафина за счет других веществ сырой нефти. Из одной темной смолистой галицийской нефти был осажден спиртом весь парафин и отогпаны спирт и легкокипящие фракции; осталось густое масло, из которого спирт больше не выделял парафина, когда же это масло было под-

¹ «Химический состав нефтей и нефтяных продуктов». Труды ГрозНИИ, ОНТИ, 1935.

² В этом легко убедиться, удалив из парафинистой нефти смолы серной кислотой или, еще лучше, фторидовой землей; в очищенной таким образом нефти микроскоп обнаруживает значительно большее содержание и более крупных кристаллов парафина, чем в первоначальной.

вергнуто перегонке, то получился дестиллат, из которого выкристаллизовалось довольно много парафина. Но если та же нефть перед перегонкой подвергалась очистке крепкой серной кислотой, извлекающей из нефти смолистые вещества, то в дестиллятах ее парафин не обнаруживался. Точно также не получалось парафина и в дестиллятах другой, светлой галицийской нефти, т. е. нефти, свободной от смолистых веществ, если содержавшийся в ней первоначально парафин выделялся предварительно осаждением спиртом. Уже эти опыты делают вероятным, что парафин может отчасти образовываться заново, при перегонке нефти, из содержащихся в ней так называемых смолистых веществ¹. Еще более доказателен в этом отношении следующий опыт Залозецкого: из темной парафинистой нефти смесью этилового и амилового спиртов были выделены вместе парафин и смола, затем из этого осадка, 10-кратным кипячением со спиртовой смесью, извлечен весь парафин; полнота извлечения парафина была доказана тем, что смолистый остаток при нагревании с крепкой серной кислотой совершенно обугливается и не отдавал затем парафина различным растворителям; и тем не менее при перегонке этого смолистого остатка было получено довольно много парафина. Принятая Залозецким возможность новообразования парафина при перегонке нефти находит себе аналогию и в некоторых других известных случаях образования парафина; так, например, при производстве парафина из бурого угля почти весь парафин образуется лишь при перегонке последнего, разложением содержащихся в угле кислородных воскообразных веществ; новообразование парафина происходит также при перегонке стеаринового и других жировых пеков и т. д.

Таковы важнейшие результаты обстоятельного и очень ценного исследования Залозецкого. Невыясненной остается лишь природа веществ, препятствующих кристаллизации парафина в нефти, а также веществ, за счет которых парафин может образоваться заново при перегонке нефти. Что касается первого вопроса, то нельзя упускать из виду, что часть парафина содержится уже в самих нефтях (по крайней мере, в тех, которые мне удалось исследовать: чеченской, чимонской, румынской и галицийской) в кристаллизованном виде, что обнаруживается с полной очевидностью под микроскопом: при наблюдении в поляризованном свете, со скрещенными николями, парафинистых нефтей, не подвергавшихся никакой обработке растворителями, на темном поле видны многочисленные мелкие кристаллики парафина. Точно также и тот упомянутый выше аморфный на вид, мягкий, мазеобразный парафинистый осадок, который получается при обработке нефти спиртом, показывает под микроскопом присутствие многочисленных кристалликов. Ввиду этого мне представляется вероятным, что парафин, содержащийся в сырой нефти, отличается от получаемого при перегонке не своей мнимой коллоидальностью, а лишь малым размером и тонкостью своих кристаллов; такой характер кристаллов может обусловливаться присут-

¹ Правда, здесь не исключена возможность, что часть парафина была при осаждении спиртом задержана в нефти смолами и выделилась с ними же при обработке серной кислотой.