

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
**УДК: 665.5**

**ЖАББОРОВ АБДУМАЛИК АБДУЖАЛИЛ ЎҒЛИ**

**ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЕ В  
СОСТАВЕ НЕФТИ**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ**

работа на соискание ученой степени магистра по специальности  
5А 321302 Химическая технология и переработка нефти и газа

Научный руководитель  
к.х.н. Игамкулова Н.А.

**ТАШКЕНТ 2017**

# ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	<b>6</b>
1. Задачи и методы очистки нефтепродуктов.....	6
2. Назначение очистки нефтепродуктов.....	16
3. Специальные методы очистки нефтепродуктов.....	18
4. Сущность процесса экстракции и требования, предъявляемые к селективным растворителям.....	24
<b>ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	<b>27</b>
1. Методы исследования.....	27
2. Объекты исследования .....	55
<b>ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ</b>	<b>56</b>
Щелочная очистка светлых нефтепродуктов и пути утилизации их щелочных отходов	56
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>61</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>62</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Кислород в нефтях входит в состав кислых органических соединений – кислот и фенолов. Нейтральные кислородные соединения в нефтях и нефтепродуктах присутствуют в виде следов.

Основная часть кислых соединений нефтей имеет характер карбоновых кислот общей формулы  $C_nH_mCOOH$ . Впервые кислые соединения были обнаружены Эйхлером в бакинском керосине в 1861г. Работами Зелинского было установлено, что кислоты с числом углеродных атомов в молекуле от 8 до 11 содержат циклопентановое кольцо. Исследования Брауна показали, что карбоксильная группа не связана непосредственно с пятичленным кольцом, а отделена от него одной или несколькими метиленовыми группами, и следовательно, входит в одну из боковых цепей.

Крупнотоннажным побочным продуктам нефтеперерабатывающей промышленности являются щелочные отходы нефтепереработки. В своем составе они содержат кислородсодержащие соединения – карбоновые кислоты (это жирные + нафтеновые кислоты), которые представляют собой ценное химическое сырье. Утилизация их с целью выделения из них нужных для экономики продуктов является актуальной проблемой.

Данная магистерская диссертация посвящена исследованию состава и свойств щелочных отходов от очистки керосиновых и дизельных дистиллятов и нахождению путей их рационального использования.

В связи с этим в работе были поставлены следующие задачи:

- определение состава и свойств щелочных отходов нефтепереработки;
- подбор соответствующих классических и современных методов исследования таких сложных и трудно разделяемых смесей, как щелочные отходы нефтепереработки;
- нахождение способа выделения из них ценных продуктов для различных целей экономики;

- разработка методов качественного и количественного анализа их состава.

**Объект исследования.** Объектами исследования были средние дистилляты от перегонки новых местных нефтей и светлые нефтепродукты, получаемые из них, щелочные отходы от очистки керосина и дизельного топлива, различные растворители, щелочи и кислоты, моно– и полифазные (хроматографические) сорбенты.

**Методы исследования.** Методами исследования был широкий спектр методов, таких как физические методы, физико–химические, структурные, классические и современные методы.

**Научная новизна.** Научно – обоснована возможность исследования состава и свойств такой сложной смеси как щелочные отходы нефтепереработки от очистки керосиновых и дизельных дистиллятов местных новых нефтей. Приводится общая характеристика щелочных отходов нефтепереработки. С целью утилизации этих отходов разработаны способы выделения из них кислородсодержащих соединений, таких как карбоновые кислоты.

**Практическая ценность работы.** Всестороннее исследование состава и свойств многокомпонентной и высококипящей смеси веществ, как щелочные отходы нефтепереработки предопределило пути их рационального использования с выделением кислородсодержащих веществ, таких как карбоновые кислоты (жирных и нафтеновые кислоты), которые являются ценными реагентами и источниками нефтехимического синтеза.

Разработана принципиальная схема очистки и разделения на составляющие образцов щелочных отходов от очистки керосиновых и дизельных дистиллятов новых местных нефтей с получением различных топлив.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3–х

глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 65 страницах компьютерного текста, включает 5 таблицы и 10 рисунков. Список использованной литературы состоит из 50 наименований.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1. Задачи и методы очистки нефтепродуктов

В результате прямой перегонки и крекинга нефти получают различные светлые дистилляты, используемые, в основном, в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания [1–4]. Однако эти дистилляты еще не являются готовыми товарными бензинами, лигроинами; керосинами и дизельными топливами. В них содержатся различные примеси, без удаления которых все эти нефтепродукты некондиционны, т.е. не смогут удовлетворять установленным техническим требованиям. То же самое относится и к масляным фракциям. Поэтому практически все топливные и масляные нефтепродукты должны подвергаться очистке с целью удаления из них тех или иных нежелательных примесей [5–7].

В зависимости от природы нефтепродукта и его назначения различны и цели очистки. Все дистилляты прямой гонки должны очищаться от нафтеновых кислот и других кислых соединений, от активных сернистых соединений и смолистых веществ. Вредное влияние этих компонентов на качество нефтепродуктов уже известно [8–10]. Кислые вещества и активные сернистые соединения: сероводород и меркаптаны вызывают коррозию; смолистые вещества являются причиной нагарообразования в двигателях и засоряют топливоподающую систему [11].

Сернистые соединения могут присутствовать во всех фракциях нефти и в углеводородных газах, а также в продуктах крекинга и пиролиза.

Основная задача очистки газов – удаление из них сероводорода.

Реактивные и дизельные топлива, полученные из парафинистых нефтей должны также подвергаться депарафинизации с целью понижения температуры застывания этих топлив. Осветительные керосины и дизельные топлива, богатые ароматическими углеводородами, подлежат очистке с целью удаления части ароматических углеводородов. В дизельных топливах

это приведет к повышению цетановых чисел, а у осветительных керосинов – к сгоранию в фитильных приборах без копоти и нагаров [12–14].

Очистка крекинг – дистиллатов, кроме того, предусматривает удаление наиболее нестойких непредельных углеводородов, ответственных за смолообразование, главным образом диолефинов и непредельных циклических структур.

Для получения высококачественных нефтяных смазочных и специальных масел как из дистиллятных, так и из остаточных продуктов необходимо удалять: непредельные углеводороды, асфальто – смолистые вещества, нафтеновые кислоты, твердые парафины и церезины, частично сернистые соединения и, наконец, полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями [15–18].

Конечно, в зависимости от сорта и назначения масла задачи очистки могут быть более простыми и более сложными. Так, например, при выработке парфюмерных и других так называемых белых масел задачей очистки является практически полное удаление сернистых, кислородных, азотистых и смолистых соединений, а также ароматических углеводородов. Эти масла должны быть предельно чистыми, бесцветными, не иметь ни запаха, ни вкуса.

Для очистки различных нефтепродуктов применяются весьма разнообразные методы. Среди них: обработка химическими реагентами (серной кислотой, растворами щелочей, растворами солей), физико-химические методы (адсорбция глинами [19–25], применение селективных растворителей), депарафинизация вымораживанием или получение, аддуктов с мочевиной, каталитические методы очистки под давлением и при повышенных температурах [26].

Часто эти методы комбинируются, особенно при очистке масел [27–29]. В следующих разделах излагаются основы химических и каталитических

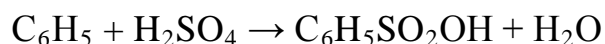
методов очистки. Особенности очистки дизельных топлив и масел обработкой мочевиной, селективными растворителями и вымораживанием описываются в учебниках по технологии нефти.

### Химические методы очистки

Очистка серной кислотой. Применение серной кислоты для очистки нефтепродуктов известно еще с 60-х годов прошлого столетия. Несмотря на многие недостатки, сернокислотная очистка благодаря своей универсальности не потеряла своего значения и в настоящее время.

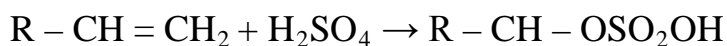
Серная кислота применяется для удаления непредельных углеводородов, сернистых, азотистых и смолистых веществ [30–31].

На парафины и нафтены серная кислота при нормальной температуре не действует. Ароматические углеводороды сульфированы только концентрированной кислотой, взятой в избытке. При этом образуются сульфокислоты и сульфоны, растворимые в серной кислоте.



В тех случаях, когда удаление ароматических углеводородов не входит в задачи очистки, подбираются условия обработки, исключая возможность их удаления.

С непредельными углеводородами серная кислота образует кислые и средние эфиры (моно – и диалкилсульфаты)





Кислые эфиры хорошо растворимы в серной кислоте, а средние – в углеводородах. Одновременно протекает реакция полимеризации. Моноолефины уплотняются до димеров, тримеров и тетрамеров, которые в основном остаются в очищаемом продукте. Диолефины, циклоолефины и другие углеводороды с сопряженной двойной связью полимеризуются значительно легче и глубже и образуют высокомолекулярные вещества. Эти смолообразные полимеры почти полностью остаются в серной кислоте.

Побочными реакциями являются алкилирование ароматических углеводородов непредельными и гидродегидрополимеризация олефинов, т.е. одновременное образование насыщенных и сильно ненасыщенных полимеров. Эта реакция была открыта акад. Наметкиным [13].

Полнота удаления смолистых и сернистых соединений зависит от условий очистки (концентрации кислоты, температуры, времени реакции, интенсивности перемешивания, количества кислоты). В жестких условиях очистки можно добиться полной деасфальтизации масел. Если необходимо также удаление полициклических углеводородов, обработку проводят избытком дымящей серной кислоты.

**Очистка щелочью.** В задачи щелочной очистки входит удаление всех кислых соединений: нафтеновых и жирных кислот, фенолов, сероводорода, меркаптанов, а также накопившихся в очищаемом продукте после сернокислотной очистки сульфокислот, средних эфиров и, наконец, остатков серной кислоты.

Со всеми другими компонентами нефтепродуктов щелочи не реагируют [30].

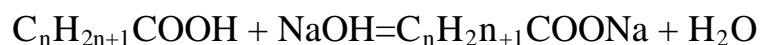
После сернокислотной очистки и до щелочной часто проводят промывку водой для удаления остатков серной кислоты и кислых эфиров.

Для щелочной очистки чаще всего применяют водные растворы NaOH. Иногда используют другие щелочные реагенты, например  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,

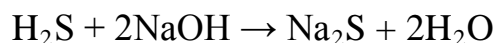
$Mg(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$ . Концентрацию растворов варьируют от 3 до 20%.

Химизм очистки заключается в том, что все кислые вещества образуют соответствующие соли. Все эти соли растворимы в воде и таким образом попадают в щелочной слой.

Реакция нейтрализации щелочью кислых органических веществ обратима. Поэтому полностью удалить нафтеновые кислоты и фенолы очень трудно:



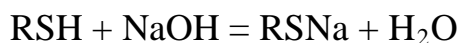
Для смещения равновесия вправо необходимо увеличивать концентрацию щелочи. Однако часто это сопровождается образованием стойких эмульсий типа «кислое масло в водной щелочи». Эта гидрофильная эмульсия образуется под воздействием гидрофильных эмульгаторов, которыми являются сами продукты реакции – соли нафтенных кислот. Особенно стойкие эмульсии получаются при очистке масел. Выбор концентрации щелочи для очистки в каждом конкретном случае диктуется этими двумя обстоятельствами: гидролизом солей и появлением эмульсий. Сероводород реагирует со щелочами с образованием кислых и средних солей:



Получающиеся соли ядовиты, и их нельзя сбрасывать со сточными водами [5].

Наибольшие трудности возникают с проблемой удаления меркаптанов.

Во-первых, меркаптаны легко гидролизуются



Во-вторых, меркаптаны нерастворимы в воде, а это затрудняет их контакт со щелочью.

Высокомолекулярные меркаптаны вообще трудно образуют соли, так как

их кислые свойства по мере увеличения молекулярной массы снижаются.

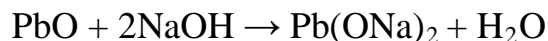
Так как очистка от меркаптанов имеет очень большое практическое значение, то предложено много разнообразных методов их удаления. Среди них – обработка концентрированными растворами щелочи с добавлением веществ, усиливающих растворение меркаптанов. К усилителям растворения относятся: метиловый спирт, таннин, калиевая соль изомасляной кислоты, этаноламины, алкилфеноляты калия и другие органические вещества.

Очистка и промывка светлых нефтепродуктов водными растворами щелочей применяются как самостоятельный метод и в сочетании с сернокислотной очисткой. В этом случае щелочная промывка может осуществляться либо до, либо после сернокислотной очистки. В некоторых случаях щелочную промывку проводят до и после обработки серной кислотой, за щелочной очисткой часто следует водная промывка для удаления остатков щелочи и растворения солей, оставшихся в дистилляте. При очистке масел во избежание образования эмульсий используются мало концентрированные растворы щелочей. Это не обеспечивает полной нейтрализации масел, и их дочищают после этого отбеливающими глинами.

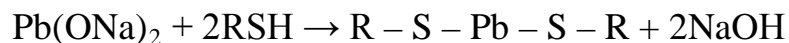
**Очистка солями и поглотительными растворами.** Использование растворов различных солей и некоторых поглотительных растворов позволяет в той или иной мере очистить газы и светлые дистилляты от сероводорода, меркаптанов, а в некоторых случаях – и от сульфидов. Таким образом, все описанные ниже методы предложены, в основном, для очистки от сернистых соединений.

В некоторых методах очистки бензинов от меркаптанов преследуется цель не удаления их, а лишь перевод (окисление) в дисульфиды, которые не обладают коррозионными свойствами. К таким методам относятся очистка растворами плумбита натрия и хлорида меди.

Химизм плумбитной очистки следующий: приготовление раствора при 90°C



Поглощение меркаптанов при перемешивании очищаемого дистиллята с плумбитным раствором с образованием меркаптида свинца

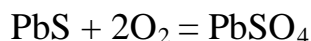


Для перевода меркаптида свинца в дисульфиды необходимо присутствие серы.

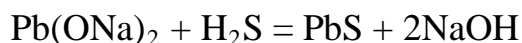
Так как элементарной серы в очищаемом продукте не хватает, то ее специально добавляют, строго контролируя эту операцию, чтобы не внести лишнего количества серы:



Таким образом, в этом процессе удаляется и элементарная сера, которая могла находиться в очищаемом дистилляте. Регенерация раствора достигается продувкой воздуха

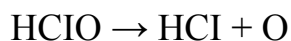
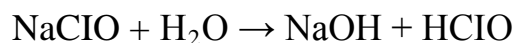


Сероводород также поглощается плумбитным раствором

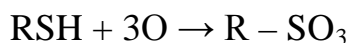


Плумбитная очистка была предложена в 1936 г., но и сейчас не потеряла еще своего значения.

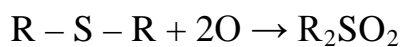
В гипохлоритном методе очистки используются также реакции окисления



Активный кислород окисляет не только меркаптаны, но и сульфиды.



сульфоокислота



сульфоны

Образующиеся сульфокислоты и сульфоны растворяются в воде и таким путем выводятся из очищаемого продукта. При удачном подборе концентрации очистного раствора этим методом удается удалить сернистые соединения почти полностью. Однако как при плумбитном, так и при медном методах возможно окисление меркаптанов и до дисульфидов.



Сероводород при гипохлоритной очистке окисляется с выделением серы



Поэтому, так же как и перед сернокислотной очисткой, его следует удалять заранее.

#### **Адсорбционные и каталитические методы очистки**

**Адсорбционная очистка глинами.** Некоторые пористые твердые вещества с развитой поверхностью обладают значительным запасом потенциальной поверхностной энергии. К ним относятся активированный уголь, силикагель, различные глины, получившие название отбеливающих земель, и другие вещества. Отдельные частички этих веществ пронизаны бесчисленными канальцами – пораами очень малого диаметра, значительно увеличивающими их активную поверхность.

Нефть, ее фракции, крекинг – продукты можно рассматривать как смеси органических веществ, обладающих различной полярностью.

Смолистые, кислородные, активные сернистые азотистые соединения, а также непредельные углеводороды, и особенно диеновые и циклические, представляют собой наиболее полярные, а следовательно, и наиболее поверхностно-активные вещества.

Если очищаемый продукт привести в контакт с твердым адсорбентом (глиной), то наиболее нежелательные компоненты, как наиболее полярные,

будут как бы притягиваться из раствора, ориентироваться за счет поверхностной энергии адсорбента. В результате такой ориентации образуется адсорбционный комплекс, который можно использовать для удаления этих компонентов вместе с адсорбентом. Наиболее активные отбеливающие глины поглощают на своей поверхности до 12% примесей (от своего веса). Если очистку вести при повышенных температурах, то начинают проявляться и каталитические свойства адсорбента.

Адсорбционная очистка глинами особенно широко применяется в производстве нефтяных масел [31], а также для удаления смолообразующих веществ из дистиллята термического крекинга.

Очистка крекинг – дистиллята проводится в паровой фазе под давлением до 15 атм и при температурах 230 – 250°С. В этих условиях адсорбированные диолефины, циклоолефины и другие наиболее активные непредельные углеводороды под каталитическим влиянием активной поверхности адсорбента уплотняются в полимеры. Считается, что механизм полимеризации на глинах имеет кислотный характер. Сернистые соединения при парофазной очистке адсорбируются незначительно. Вследствие недостаточной стабильности очищенных этим методом бензинов требуется добавка антиокислительных присадок.

Обработка отбеливающими глинами нефтяных масел чаще всего является завершающим этапом процесса их комбинированной очистки. Цель данной стадии очистки – удаление остатков смолистых веществ и полициклических углеводородов, а также нейтрализация масла после серноокислотной очистки. Остатки серной кислоты, диалкилсульфаты, сульфокислоты и другие примеси хорошо адсорбируются на поверхности отбеливающей земли. Если масло уже подвергалось щелочной очистке, то заключительная адсорбционная обработка позволяет удалить остатки солей и самой щелочи. Адсорбционная очистка масел ведется либо путем перколяции

(фильтрования) через глину, либо контактным методом, при котором масло нагревается до 300 – 350°C в смеси с очень тонко размолотой глиной. В заключительной стадии процесса очищенное масло освобождается от глины на фильтрпрессах.

При температурах выше 300°C адсорбция полярных компонентов масла сопровождается различными химическими превращениями, которые стимулируются повышенной температурой и каталитическим влиянием адсорбента.

Смолы и полициклические углеводороды конденсируются в асфальтены.

Частично идет крекинг: распад церезинов, деалкилирование боковых цепей циклических углеводородов, дегидрирование шестичленных колец и т. д. Нафтеновые кислоты разлагаются с выделением углекислого газа. В известной мере эти химические превращения повышают эффект очистки. Но углубление разложения нежелательно. Для торможения крекинга проводится продувка паром. Одновременно этим достигается удаление газообразных и легких продуктов распада из очищаемого масла.

**Каталитические методы очистки.** Вторичная обработка нефтепродуктов в присутствии катализаторов проводится для облагораживания, т.е. улучшения качества этих продуктов. Однако главная задача большинства этих процессов – обессеривание топлив и масел путем превращения сернистых соединений в углеводороды и сероводород.

Наиболее радикальным и прогрессивным методом обессеривания является гидроочистка, т.е. каталитическая очистка под давлением водорода. В этом процессе удается достичь практически полного деструктивного гидрирования всех сернистых соединений и удалить серу в виде сероводорода дальнейшей промывкой дистиллятов щелочью.

Сероводород из циркулирующего водорода удаляется отмывкой этаноламиновым раствором.

Большим преимуществом гидроочистки является получение очищенных продуктов, не содержащих непредельных углеводородов, а также отсутствие потерь углеводородной части сернистых соединений.

Гидроочистка осуществляется при температурах 340 – 430°С под давлением водорода 50–70 ат на алюмо–кобальто–молибденовом катализаторе. Срок службы катализатора – 2 года. Гидроочистка применяется для удаления сернистых соединений из сырья, идущего на каталитический риформинг, для очистки керосинов и дизельных топлив и, наконец, для гидрирования тяжелых дистиллятов сернистых нефтей с целью подготовка качественного сырья для крекинга. В последнее время гидроочистка стала внедряться и в производство масел; при этом достигается не только обессеривание, но и гидрирование полициклических ароматических и гибридных углеводородов.

Отметим, что сочетание процессов каталитического риформинга с гидроочисткой в значительной мере решает проблему водорода, так как в процессе каталитического риформинга выделяется значительное его количество.

## **2. Назначение очистки нефтепродуктов**

Основная масса нефтепродуктов – дистиллятов, получаемых при перегонке нефти и мазута, а также при деструктивных процессах, содержит в своем составе примеси, ухудшающие свойства продуктов, применяемых в качестве моторных топлив, смазочных масел, а также для других целей (осветительные керосины, растворители и др.). Состав и концентрация примесей, содержащихся в дистиллятах, зависят от химических свойств перерабатываемого сырья, процесса переработки, технологического режима.

Для удаления вредных примесей дистиллятные продукты подвергаются очистке. Выбор способа очистки зависит от качества подлежащего очистке



дистиллята, от назначения целевого продукта и предъявляемых к нему требований.

Применяемые на современных нефтеперерабатывающих заводах процессы очистки весьма разнообразны. При очистке ряда нефтепродуктов, особенно смазочных масел, для достижения требуемых свойств применяется не один, а ряд последовательных процессов, каждый из которых предназначен для удаления определенной группы примесей. Например, при деасфальтизации удаляются смолистые и асфальтовые соединения; селективная очистка обеспечивает удаление смол и части ароматических углеводородов; при депарафинизации выделяются из продукта твердые парафины; очистка глинами улучшает цвет масла и т.д. Очистка светлых нефтепродуктов осуществляется обычно более простыми методами, поскольку содержание вредных примесей в светлых нефтепродуктах меньше, чем в маслах.

Нежелательными примесями, содержащимися в дистиллятах светлых нефтепродуктов, являются: сернистые соединения, непредельные соединения, смолы, нафтеновые кислоты, твердые парафины. Наличие в моторных топливах сернистых соединений обуславливает коррозию деталей двигателей; нафтеновые кислоты также агрессивны в отношении ряда металлов (железо, медь, цинк, олово). Присутствие непредельных соединений в топливах делает их нестабильными при хранении и эксплуатации: такие топлива выделяют осадки, загрязняющие систему топливопроводов и препятствующие нормальной эксплуатации двигателей.

При содержании твердых парафиновых углеводородов в дизельных топливах последние имеют высокую температуру застывания. Применение такого топлива в зимних условиях осложняет запуск двигателей и преждевременно выводит их из строя.

Некоторая часть светлых нефтепродуктов расходуется не в виде моторного топлива, а для других целей, например в качестве осветительного керосина, специальных бензинов-растворителей и пр. В этих случаях к готовым продуктам предъявляются требования, связанные со специфическими особенностями их применения. Например, для осветительного керосина нежелательно присутствие ароматических углеводородов, образующих коптящее пламя. Содержание ароматических углеводородов ограничивается и для ряда растворителей (уайт-спирит, экстракционный бензин и др.), так как эти углеводороды обладают токсичностью. Таким образом, ароматические углеводороды, являющиеся ценными компонентами топлив для карбюраторных двигателей, подлежат удалению из бензинов-растворителей и осветительных керосинов.

### **3. Специальные методы очистки нефтепродуктов**

К специальным методам очистки светлых нефтепродуктов могут быть условно отнесены методы очистки, которые хотя и не имеют такого широкого распространения, как рассмотренные в предыдущих разделах, но все же находят применение в нефтеперерабатывающей промышленности. К таким методам относятся адсорбционная очистка и обессеривание при помощи различных реагентов (плюмбита, гипохлорита, некоторых солей), очистка с применением селективных растворителей.

Очистка нефтепродуктов адсорбентами заключается в обработке очищаемого продукта твердыми материалами, имеющими свойства притягивать поверхностно-активные вещества, содержащиеся в очищаемом продукте, и концентрировать их на своей поверхности. Структура адсорбентов характеризуется развитой поверхностью. Входящие в состав дистиллятов соединения имеют по нисходящей активности такую последовательность: наибольшую активность и, как следствие этого, наибольшую способность адсорбироваться имеют кислородсодержащие

соединения (смолы, асфальты), далее — ненасыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, парафины и нафтены.

Для очистки нефтепродуктов в качестве адсорбентов применяются естественные глины и синтетические продукты (синтетический алюмосиликат, силикагель и пр.). Химический состав некоторых отбеливающих глин приводится в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав отбеливающих глин

Глина	Содержание, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO	CaO	MgO	H <sub>2</sub> O*	H <sub>2</sub> O* *
Гумбрин ....	62,02	12,3	2,96	1,64	2,16	13,21	5,7
Зикеевская земля	85,25	5,59	1,62	0,77	0,27	2,82	3,10

\* До 110°C.

\*\* Выше 110°C.

Как видно из табл. 1., основными компонентами, входящими в состав отбеливающих земель, являются окислы кремния и алюминия. Отбеливающие земли содержат влагу, часть которой может быть удалена до 110°C; удаление другой части требует более высокой температуры. Влага до 110°C удаляется просушкой глины перед ее применением; просушка повышает активность глины, освобождая поры от влаги. Удаление остальной части воды требует прокаливания при более высоких температурах, при этом важно, чтобы температура была не выше 500 – 550°C, так как глина может потерять свои адсорбционные свойства вследствие спекания каналов.

Ряд глин в натуральном виде не имеет отбеливающих свойств. Эти глины перед употреблением должны быть подвергнуты активации, заключающейся в обработке их слабой серной или соляной кислотой при температуре 90 –

95°С. После кислотной обработки глина промывается водой для удаления избытка серной кислоты и подвергается сушке. При активации кислота растворяет и вымывает из пор глины содержащиеся в них соли и освобождает эти поры, в результате чего увеличивается адсорбционная поверхность и активность глины. Активации могут подвергаться и естественные глины, используемые в натуральном виде, например широко применяемый в нефтяной промышленности гумбрин. Адсорбционные свойства глин после активации повышаются в 2–4 раза.

Принципиальная технологическая схема установки активации адсорбента изображена на рис. 1. Загрузка глины осуществляется в диспергаторе 1, куда закачивается 20%-ная серная кислота. Полученная после перемешивания воздухом пульпа – взвесь глины в серной кислоте – насосом 2 из диспергатора 1 перекачивается в активаторы 3, где суспензия в течение 10 ч подвергается нагреванию до 95°С и перемешиванию; после разбавления водой активированная суспензия перекачивается в промывочные чаны 4.

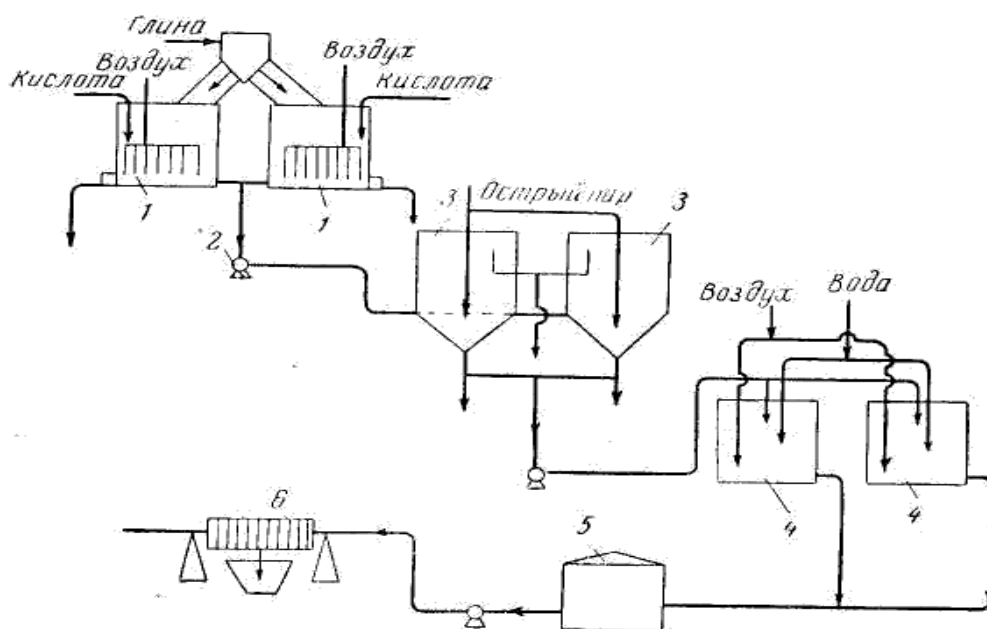


Рис. 1. Технологическая схема установки активации

отбеливающей глины.

Промытая суспензия из чанов 4 самотеком поступает в емкость 5, откуда насосом подается на фильтр 6. Полученный на фильтре в виде лепешки осадок активированной глины сушится продувкой горячим воздухом до содержания влаги 25–30%. Из фильтра готовая глина сбрасывается в бункер, откуда забирается для использования.

В промышленной практике отбеливающие глины применяются либо в виде крупки с диаметром частиц 0,5–1,5 мм, либо в виде тонкого порошка. Тонкость помола характеризуется плотностью сита, через которое при просеивании проходит 85% порошка. Плотность сита определяется количеством отверстий (меш) на линейный дюйм. При процессах очистки, основанных на фильтрации жидких продуктов, а также при очистке продуктов в паровой фазе применяются адсорбенты в виде крупки.

При очистке порошком адсорбент интенсивно перемешивается с очищаемым продуктом. Очистка светлых нефтепродуктов адсорбентами может проводиться в паровой фазе, т.е. пропусканием паров продукта через слой адсорбента.

В последние годы начали разрабатываться методы избирательной адсорбции с помощью адсорбентов нового типа – синтетических цеолитов (молекулярных сит), представляющих собой водные кристаллические алюмосиликаты, содержащие щелочные или щелочноземельные металлы, обладающие однородной пористой структурой, формирующейся в процессе синтеза.

Характеристика синтетических молекулярных сит приведена в таблице 2 и динамическая емкость их по парам полярных и неполярных молекул – в таблице 3.

Таблица 2

## Классификация некоторых синтетических молекулярных сит

Наименование	Размер входных окон, А°
КА	3
NaA	4
CaA	5
CaX	8
NaX	10

Таблица 3

## Характеристика цеолитов CaA

(заводского и полужаводского изготовления)

N/N образцов	Носевенной вес, г/см <sup>3</sup>	Динамическая активность по парам H <sub>2</sub> O		Емкость по парам н-гептана %
		мг/см <sup>3</sup>	%	
1	0,73	103	14,1	7,7
2	0,74	104	14,0	6,6
3	0,66	94	14,3	6,1
4	0,67	64	9,1	3,4

Как видно из приведенных данных динамическая емкость синтетического цеолита CaA по парам полярных веществ (H<sub>2</sub>O) почти в 2 раза больше, чем по органическим веществам (н-гептану).

Сорбция различных веществ синтетическими цеолитами зависит от соизмеримости молекул адсорбируемого вещества и диаметров пор, а также

от полярности данного вещества. Молекулярные сита можно применять для избирательной адсорбции нормальных парафинов из моторных топлив с целью повышения октановых чисел. Одновременно извлекаемые n-парафиновые углеводороды могут быть использованы в качестве сырья для процессов нефтехимии. В качестве адсорбента рекомендуется цеолит кальциевой формы.

Применение цеолитов включает три стадии: подготовку адсорбента удалением из него воды при 350°C и остаточном давлении 250–350 мм рт. ст., адсорбцию нормальных парафинов при температуре на 20–25°C выше температуры конца кипения перерабатываемого продукта, десорбцию нормальных парафинов путем вытеснения их водяным паром.

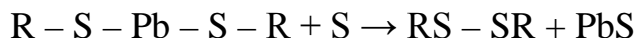
#### **Методы обессеривания при помощи различных реагентов**

Как указывалось выше, путем щелочной очистки бензинов достигается лишь частичное выделение из них меркаптанов вследствие обратимости реакции. Более полно удалить меркаптаны можно очисткой водными растворами плюмбита натрия или гипохлорита. Реакция между меркаптанами и плюмбитом натрия идет по уравнению



В результате образуется свинцовый меркаптид.

При введении в бензин небольшого количества элементарной серы вторая стадия процесса протекает по следующей реакции:

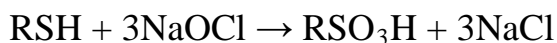


т.е. в результате реакции образуется дисульфид и сернистый свинец. Таким образом, при этом способе очистки активные сернистые соединения – меркаптаны – переводятся в нейтральные соединения – дисульфиды.

При гипохлоритной очистке реакция протекает следующим образом:

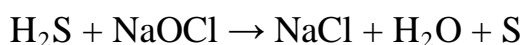


При применении гипохлорита происходит окисление вследствие действия хлорноватистой кислоты, образующейся при гидролизе гипохлорита и имеющей сильные окислительные свойства. При соответствующем подборе режима реакция идет более глубоко с образованием сульфокислот:



Сульфокислоты удаляют из нефтепродукта промывкой водой или щелочью.

Сероводород при действии гипохлорита образует серу



растворяющуюся в бензине и сообщающую ему коррозионные свойства. Поэтому, перед гипохлоритной очисткой сероводород должен быть удален.

Плюмбитная или гипохлоритная очистка не способствует удалению содержащихся в нефтепродуктах сернистых соединений, а переводит их в форму, при которой сера не является агрессивной.

Наиболее радикальным методом обессеривания светлых нефтепродуктов, содержащих значительное количество сернистых соединений, является гидроочистка.

#### **4. Сущность процесса экстракции и требования, предъявляемые к селективным растворителям**

Избирательными, или селективными, растворителями называются такие жидкие вещества, которые обладают способностью извлекать (экстрагировать) при определенной температуре из смеси жидких, нефтепродуктов только некоторые компоненты, не смешиваясь при этом с другими компонентами смеси, т.е. не растворяя их в себе и не растворяясь в них [32]. Таких идеальных растворителей на практике не существует. Каждый растворитель в какой-то степени всегда сам растворяется в очищаемом продукте. Поэтому при выборе того или иного растворителя для очистки необходимо считаться с его селективностью и растворяющей способностью.



Селективность характеризует способность растворителя к избирательному растворению извлекаемых компонентов из исходного сырья. Чем выше селективность растворителя, тем легче обеспечивается четкость разделения очищаемого сырья на желательные и нежелательные компоненты.

Основное качество растворителя – его способность растворять в себе те или иные количества извлекаемого компонента. Чем ниже растворяющая способность селективного растворителя, тем больший объем его необходимо затратить при экстракции для достижения требуемой степени очистки [33].

Оба этих свойства растворителя для данного очищаемого сырья существенно зависят от температуры экстракции: при повышении температуры селективность растворителя уменьшается, а его растворяющая способность, при понижении температуры селективность растворителя возрастает, а растворяющая способность понижается [34–36].

Таким образом, чем выше растворяющая способность растворителя, тем ниже его селективность и, наоборот, чем выше селективность растворителя, тем ниже его растворяющая способность [37–39].

Селективность и растворяющую способность растворителя можно регулировать прибавлением к данному селективному растворителю других растворителей. Так, например, сернистый ангидрид, имеющий лучшую по сравнению с другими избирательными растворителями селективную способность, обладает в то же время низкой растворяющей способностью, которую можно повысить добавлением к нему определенного количества бензола [31,32].

Выбор того или иного растворителя зависит в основном от характера очищаемого сырья и свойства самого растворителя [33].

Селективные растворители должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Обладать резкой селективностью и большой растворяющей

способностью в отношении нежелательных компонентов. Высокая селективность растворителя позволяет получить четкую границу раздела фаз между желательными и нежелательными частями нефтепродукта, что обуславливает высокие выходы конечного продукта и их хорошие качества. От растворяющей способности растворителя зависит экономичность оформления технологического процесса очистки, так как при низкой растворяющей способности увеличивается соотношения растворителя к очищенному сырью, что требует увеличения размеров аппаратуры и дополнительных эксплуатационных затрат (большой расход пара, топлива и электроэнергии).

2. Разница между плотностью растворителя и очищаемого продукта должна быть наибольшей, так как это позволяет облегчить расслаивание.

3. Растворитель должен быть стабильным и в процессе очистки не должен вступать в реакцию с очищаемым сырьем.

4. Он должен обладать низкой растворяющей способностью по отношению к желательным компонентам, что позволяет получить высокие их выходы. Сам растворитель не должен сильно растворяться в полезных компонентах.

5. Растворитель должен легко и полно регенерироваться.

6. Иметь по возможности высокую КТР, что позволяет вести очистку при повышенных температурах.

7. Не должен коррозионно действовать на аппаратуру и оборудование.

8. Токсичность растворителя должна быть минимальной.

9. Растворитель должен быть доступным и дешевым.

Осуществить подбор растворителя, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям, практически не представляется возможным. Поэтому для некоторых процессов очистки применяется смесь двух или трех растворителей, которые дополняют недостающие качества, или удаление нежелательных компонентов проводят путем последовательного применения

различных методов, обеспечивающих удаление вредных компонентов.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

### 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, находить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность [34–39].

#### Кислотность топлива

Определяли спиртовым КОН согласно ГОСТу. Кислотность титруемого образца выражали в мг. КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{V * T * 100K}{50}$$

где, V – объем 0,05 н раствора КОН, установленное титрованием, в мл;

T – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг; 100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл фракции.

#### Температура застывания

Температура, при которой продукты, полученные из топлива в стандартных условиях теряют подвижность, называется температурой застывания. Продукты, из-за многокомпонентности состава, не имеют столь четкой точки температуры застывания, как для температуры кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания изменяется в довольно широких пределах: от –62 до +35°C.

На температуру застывания топлива и ее продуктов существенное значение оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно н-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением фракций (бензиновая →

дизельная → масляная → остаточная) повышается его температура застывания. С позиций физико–химической механики дисперсных систем температура застывания продукта определяется как переход из свободнодисперсного в связаннодисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в фракциях топлив при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

В химмотологии температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют температурой начала кристаллизации. Температура помутнения - это температура, при которой топливо в условиях испытания начинает мутнеть. Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки 3 (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше – (35–45)°С, а температура помутнения – (25–35)°С. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей: их температура начала кристаллизации не должна превышать –55°С.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки для исключения «тепловой предыстории» пробы и выявления зависимости ее от химического состава. При определении температуры застывания предварительную термообработку продукта проводят при 50°С. Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных исходных топлив. Таким образом, проводя термообработку, мы приводим

исходные пробы топливных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемого топлива с последующим охлаждением до температуры, при которой проба теряет подвижность.

Обезвоженную пробу топлива или ее фракции наливают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой  $160 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $20 \pm 1$  мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнанной корковой пробки вставляют соответствующий термометр (по предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар – находиться на расстоянии 8 – 10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ , пока проба не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой  $130 \pm 10$  мм и внутренним диаметром  $40 \pm 2$  мм. Если температура застывания анализируемой фракции ниже  $0^\circ\text{C}$ , то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая проба охладится до  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ , прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты,

обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на  $5^{\circ}\text{C}$  ниже предполагаемой температуры застывания пробы. Температуру охлаждающей смеси поддерживают с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом  $45^{\circ}$  и выдерживают в таком положении, не вынимая охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой пробы. Если мениск сместится, то пробирку с пробой отсоединяют от пробирки-муфты, снова нагревают на водяной бане до  $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре на  $4^{\circ}\text{C}$  ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск жидкости не перестанет смещаться. Затем пробирку с продуктом отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане  $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Новое определение проводят при температуре  $4^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск пробы перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой пробы с точностью до  $4^{\circ}\text{C}$ , определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания но исследование продолжают до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой пробы. При повторном (проверочном) испытании при температуре на  $2^{\circ}\text{C}$  выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания топлива или ее продуктов проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на  $2^{\circ}\text{C}$  выше установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за

температуру застывания анализируемого топлива или ее продукта. Расхождения между результатами не должны превышать 2°С.

### **Определение содержания воды по методу дина и старка**

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах.

#### **Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы**

Колбонагреватель или электроплитка;

Приемник-ловушка;

Обратный холодильник;

Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;

Мерный цилиндр на 1 л;

Бензин марки БР – 1;

Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающей при 80 – 120°С и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40 – 50°С. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1, затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора (рис. 2.).

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника – ловушки 2, а к верхней части приемника–ловушки на шлифе присоединяют



холодильник 3. Приемник – ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

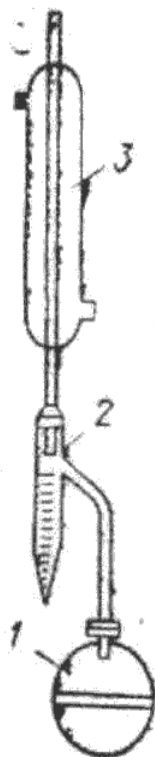


Рис. 2. Прибор Дина и Старка: 1 – колба; 2 – приемник – ловушка; 3 – холодильник.

**Проведение анализа.** Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или электрической плитки. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 – 4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник – ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и

растворитель мутный, то приемник помещают на 20 – 30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике – ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X, %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G}$$

где V – объем воды, собравшейся в приемнике – ловушке мл; G – навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника – ловушки.

### **Показатель преломления**

Показатели преломления смесей веществ (фракций) определялись на рефрактометре ИРФ – 23 при температуре 293 К с точностью до +1,10 при длине волны натрия по формуле:

$$\eta_D^{20} = \frac{\sin \lambda}{\sin \beta}$$

### **Определение механических примесей весовым методом**

#### **Реактивы, лабораторная посуда, материалы**

Бензол или бензин марки Б – 70 или БР–1 Этиловый спирт–ректификат

Смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему.)

Стаканчик с крышкой

Стакан высокий с носиком

Воронка стеклянная

Палочка стеклянная с оплавленным концом

Промывалка с резиновой грушей

Бумажные фильтры беззольные

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105 – 110°C.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов топлива, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105 – 110°C. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2) / m_3] \cdot 100,$$

где,  $m_1$  – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г;  $m_2$  – масса стаканчика с чистым фильтром, г;  $m_3$  – масса навески продукта, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005%, то это рассматривается как их отсутствие.

## **Метод испытания на медной пластинке**

Настоящий стандарт распространяется на метод определения воздействия на медную пластинку содержащихся в топливе для двигателей активных сернистых соединений или свободной серы, заключающийся в фиксации изменения цвета медной пластинки, погруженной в исследуемое топливо.

Применение метода предусматривается в стандартах и ведомственных технических условиях на топливо для двигателей

### **Подготовка к испытанию**

1. Пластинки из электролитной меди обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 180 до чистоты поверхности V8; новые пластинки предварительно обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 150.

После шлифовки пластинки промывают в фарфоровой чашке спиртом и эфиром и просушивают на фильтровальной бумаге.

Не допускается касание руками больших поверхностей пластинок.

### **Проведение испытания**

2. Испытуемое топливо наливают в пробирку до высоты около 60 мм и опускают в него щипцами свежее очищенную пластинку.

Предварительная фильтрация топлива через бумажный фильтр не допускается.

3. Пробирку с пластинкой, предварительно закрыв корковой пробкой, помещают в водяную баню, где выдерживают при температуре  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива в пробирке.

4. По истечении срока испытания пластинку извлекают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто – бензольной смесью.

5. Для каждого образца топлива проводится два испытания.

#### **Установление показаний**

6. Топливо считается не выдержавшим испытание в том случае, если хотя бы при одном испытании пластинка покрылась черными, темно – коричневыми или серо – стальными налетами и пятнами.

При всех других изменениях или отсутствии изменений цвета пластинки продукт считается выдержавшим испытание.

#### **Метод определения водорастворимых кислот и щелочей**

Настоящий стандарт устанавливает метод определения в одорастворимых кислот и щелочей в жидких продуктах, консистентных смазках, арафинах, церезинах и восковых составах.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на нефтепродукты.

#### **Аппаратура и реактивы**

1. При проведении испытания применяют следующую аппаратуру и реактивы:

- а) воронки делительные вместимостью 2500 – 500 мл;
- б) чаши фарфоровые выпарительные;
- в) колбы конические вместимостью 100 – 250 мл;
- г) меры вместимости стеклянные технические цилиндры измерительные вместимостью 25 и 50 мл; микробюретки вместимостью 2 и 5 мл;
- д) пробирки из бесцветного стекла;
- е) пипетка;
- ж) стеклянная палочка;
- з) бензин марки Б – 70, или бензин для промышленно – технических целей, или бензин растворитель для резиновой промышленности марки БР – 1, проверенные на нейтральность;

- и) спирт этиловый, разбавленный в соотношении 1:1 дистиллированной водой, проверенный на нейтральность;
- к) вода дистиллированная, проверенная на нейтральность;
- л) фенолфталеин, 1% – ный спиртовой раствор;
- м) метиловый оранжевый, 0,02% – ный водный раствор.

### **Подготовка к испытанию**

2. Пробу испытуемого жидкого нефтепродукта хорошо перемешивают трехминутным встряхиванием в. склянке, заполненной не более чем на 3/4 емкости. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 40 – 50°C.

При испытании консистентных смазок с поверхности испытуемого образца шпателем снимают и отбрасывают верхний слой, затем в нескольких местах (не менее трех) берут пробы, примерно в равных количествах, не вблизи стенок сосуда. Пробы складывают вместе в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают.

### **Проведение испытания**

3. При испытании жидких топлив в делительную воронку наливают 50 мл подогретого до 70 – 80°C испытуемого нефтепродукта и 50 мл подогретой проверенной на нейтральность дистиллированной воды.

Если вязкость продукта более 75 Сст при 50°C, его предварительно смешивают с равным количеством проверенного на нейтральность бензина. Дистиллированную воду в этом случае надо брать в равном объеме с неразбавленным испытуемым нефтепродуктом.

Светлые нефтепродукты (бензин, лигроин, керосин и пр.) не подогревают.

Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя водную вытяжку сливают в две пробирки, по 1 – 2 мл в каждую.

4. В одну из пробирок с водной вытяжкой испытуемой пробы прибавляют две капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет водной вытяжки с цветом такого же объема дистиллированной воды, налитой в третью пробирку, в которую добавлено две капли раствора метилового оранжевого. Окрашивание испытуемой водной вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом продукте водорастворимых кислот.

Во вторую пробирку с водной вытяжкой прибавляют три капли раствора фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый или красный цвет указывает соответственно на слабощелочную или щелочную реакцию.

Если при анализе дизельного топлива, масел щелочной очистки, масел с присадками и неочищенных остаточных нефтепродуктов водная вытяжка покажет щелочную реакцию на фенолфталеин (которая может быть вследствие возможного гидролиза мыл) или если образуется стойкая эмульсия при смешении этих продуктов с водой, производят контрольное испытание холодного продукта путем обработки его нейтральным водным спиртом (1:1), нагретым до 50°C, аналогично выше указанной обработке горячей водой.

Пробы считаются не содержащей свободной щелочи при отсутствии окрашивания водной или спиртоводной вытяжки от фенолфталеина и не содержащей водорастворимых кислот – при неизменяющейся окраске водной вытяжки от метилового оранжевого.

### **Разгонка светлых фракций нефтей и нефтепродуктов (разгонка по энглеру).**

На рис 3. приводится прибор для разгонки нефтепродуктов и светлых фракций нефти. В приборе имеют следующие части:

1) стеклянная колба Энглера; 2) железный кожух для колбы с толщиной 0,5 мм, укрепленный на штативе и состоящий из двух частей: верхней (съёмной) и нижней (неподвижной), прикрепленной к штативу; 3 –

холодильник, приготовленный из цельнотянутой латунной трубки и впаянный в металлическую ванну, снабженную трубками для подачи и отвода воды; 4 – термометр на длинной ножке с делениями от 0 до 3601; с градуировкой при полном погружении через 1°С; 5-мерный цилиндр на 100 мл, градуированный при 20°С; 6 – горелка.

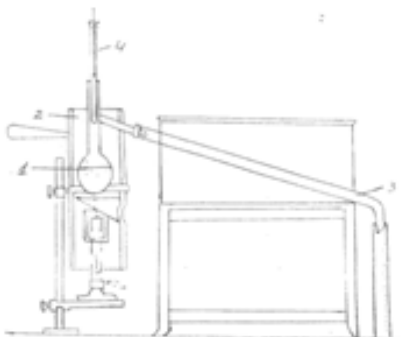


Рис.3. Разгонка по Энглеру Стандартный прибор принятый ГОСТом для разгонки светлых фракций

Осуществляли перегонку следующим образом: нефтепродукт  $V = 100$  мл наливали в цилиндр и начинали греть, соблюдая все правила перегонки ГОСТа. После установления начало перегонки определяли температуру кипения каждые 10°С.

### Методы определения плотности

Плотность измеряется массой тела, заключенной в единице его объема, и в системе единиц см, г, сек, имеет размерность  $\text{г/см}^3$ . Удельный вес представляет собой отношение веса тела к весу воды в том же объеме и является отвлеченным числом, не имеющим размерности. Так как, в системе единиц см, г, сек за единицу массы принимается масса 1 см<sup>3</sup> воды при температуре 4°С, то плотность, выраженная в г/см<sup>3</sup>, будет численно равна удельному весу по отношению к воде при температуре 4°С.

Плотность нефтепродукта относится к нормальной температуре 20°С и к плотности воды при температуре 4°С, принятой за единицу. Эта плотность (в



г/см<sup>3</sup>), обозначаемая  $\rho_4^{20}$ , численно равна удельному весу (представляющему собой отвлеченное число) по отношению к воде при температуре 4°С.

В тех случаях, когда плотность нефтепродукта, по условиям опыта, определяется не при температуре 20°С, а при другой температуре  $t^\circ\text{C}$ , ее значение  $\rho_4^t$  может быть пересчитано в нормальное значение  $\rho_4^{20}$  указанным ниже способом.

Плотность нефтепродуктов определяют при заводском контроле, при сдаче приемке с целью определения количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета) и в научно-исследовательских работах.

В данной работе плотность топлива определяли пикнометром.

#### **Определение плотности топлива пикнометром**

Плотность топлива пикнометром определяют только при нормальной температуре 20° С.

При определении применяется следующая аппаратура:

а) пикнометры с меткой и с капиллярным отверстием в пробке емкостью 5, 10 и 25 мл;

б) термостат (или водяная баня), дающий возможность поддерживать постоянную температуру +20°С с точностью до 0,1° С; в качестве водяной бани. Можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

в) термометр ртутный стеклянный с интервалом температур от 0° до +30°С и ценой деления шкалы в 0,1°С;

г) пипетка с оттянутым капилляром.

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

а) хромовую смесь;

б) спирт этиловый ректификованный.

в) воду дистиллированную.

Перед определением плотности топлива по возможности обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре 15 – 25°С в твердом состоянии, измельчают на мелкие кусочки.

Для определения плотности топлива пикнометром предварительно устанавливают его «водное число», т.е. массу воды в объеме пикнометра при +20°С.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18 – 20°С водой (пикнометр с меткой – немного выше метки, а с капиллярным отверстием в пробке – доверху) и помещают его в термостат или баню с температурой 20° С, удерживая пикнометр на пробковом поплавке.

Пикнометр выдерживают при 20°С в течение 30 мин. Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться, избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска.

В капиллярных пикнометрах вода выступает из капилляра и избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°С уровнем воды тщательно вытирают снаружи (лучше всего льняной тряпочкой, которая не дает хлопьев) и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра ( $\tau$ ) вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1$$

где,  $m_2$  – масса пикнометра с водой в г, определяемая путем взвешивания;  
 $m_1$  – масса пустого пикнометра в г, определяемая путем взвешивания.

Проверку установленного водного числа пикнометра производят не реже одного раза после 20 определений плотности нефтепродуктов.

### Определение кинематической вязкости

#### Приборы

Вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ

Термостат

Резиновая трубка

Водоструйный насос или резиновая груша

Секундомер

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ (ГОСТ 10028 – 81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ – 4, ВНЖ (ГОСТ 10028 – 81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ – 4 и ВПЖТ – 2.

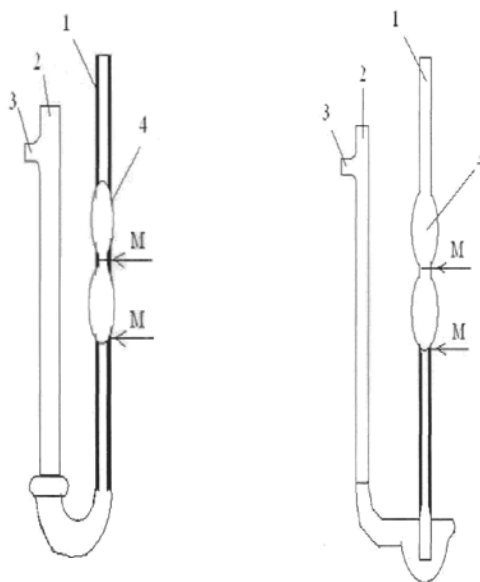


Рис.4. Вискозиметры Пинкевича а – тип ВПЖТ – 4; б – тип ВПЖТ – 2;

1,2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 – расширение капиллярной трубки.

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки  $M_2$ , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) образовалось пузырьков воздуха. Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до  $V_3$  высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки  $M_1$  до  $M_2$  (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость  $\nu$ , мм/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau,$$

где,  $C$  – постоянная вискозиметра, мм/с;  $\tau$  – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Допускаемые расхождения последних определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, С: 60 – 30; 30 – 15; 15 – 150

Допускаемое расхождение, %: +2,5; +1,5; +1,2.

Для удаления из светлых продуктов содержащихся в них вредных примесей применяются различные процессы.

Щелочная очистка, или выщелачивание. Процесс заключается в обработке бензиновых, керосиновых и дизельных фракций водными растворами каустической или кальцинированной соды.

При обработке щелочью из бензинов удаляют сероводород и частично меркаптаны, из керосинов и дизельных топлив – нафтеновые кислоты.

Кислотно – щелочная очистка. Этот процесс заключается в обработке продукта серной кислотой и нейтрализации его водным раствором щелочи. Кислотно – щелочная очистка применяется в тех случаях, когда необходимо удалить непредельные и ароматические углеводороды и смолы.

Депарафинизация. Депарафинизация светлых нефтепродуктов применяется для понижения температуры застывания дизельных топлив и заключается в обработке продукта раствором карбамида, с которым парафиновые углеводороды образуют комплекс, и отделении этого комплекса от продукта. Затем комплекс путем нагрева разлагают на парафин и карбамид, который опять возвращается в производственный цикл.

Гидроочистка. Этот процесс применяется для удаления сернистых соединений из бензиновых, керосиновых и дизельных фракций прямой перегонки высокосернистых и сернистых нефтей. Процесс гидроочистки осуществляется введением водорода при повышенном давлении (50 ат) над катализаторами. При этом водород вытесняет серу в виде сероводорода. Гидроочистка применяется также и для очистки продуктов вторичного происхождения от непредельных соединений, которые, присоединяя водород, превращаются в предельные.

Каталитическая очистка алюмосиликатными катализаторами. Каталитическая очистка алюмосиликатным катализатором применяется для облагораживания бензинов, полученных в процессе каталитического крекинга. При этом в бензине уменьшается содержание непредельных

углеводородов и повышается октановое число. Процесс применяется для производства бензинов авиационных марок.

Ингибирование. Этот процесс не является процессом очистки и заключается в добавлении к продукту вещества, имеющего антиокислительные свойства и оказывающего тормозящее действие на реакции окисления и полимеризации. Ингибирование применяется к бензинам термического крекинга, содержащим значительное количество непредельных углеводородов, а потому нестабильным при хранении и эксплуатации.

Кроме указанных процессов, широко распространенных в заводской практике, существуют также и другие методы очистки светлых нефтепродуктов. К ним относятся очистка светлых нефтепродуктов отбеливающими реагентами, различные способы обессеривания бензинов, очистка солями, сольвентная экстракция.

### **Щелочная очистка**

Очистка бензинов прямой перегонки нефти, термического и каталитического крекинга щелочью осуществляется по следующей принципиальной технологической схеме. Подвергаемый очистке бензин закачивается в пустотелую колонну, заполненную примерно на  $\frac{1}{3}$  высоты раствором щелочи. На трубопроводе для подачи бензина в колонну устанавливается инжектор, в который засасывается из колонны раствор щелочи. В инжекторе осуществляется интенсивный контакт реагента с очищаемым продуктом. Смесь продукта со щелочью подается в нижнюю часть колонны. Щелочь, имеющая более высокий удельный вес, чем бензин, опускается вниз, а бензин направляется вверх, проходя при этом через слой щелочи. На современных заводах расположенных непосредственно на перегонных установках этим достигается комбинирование процессов перегонки и очистки, что исключает необходимость наличия промежуточных

емкостей, дополнительных насосов и уменьшает число обслуживающего персонала. Кроме того, быстрое удаление из бензина сероводорода предотвращает возможность перехода  $H_2S$  в трудноудаляемую элементарную серу.

Схема очистки бензина щелочью приведена на рис.5. Схема устройства инжектора показана на рис.6.

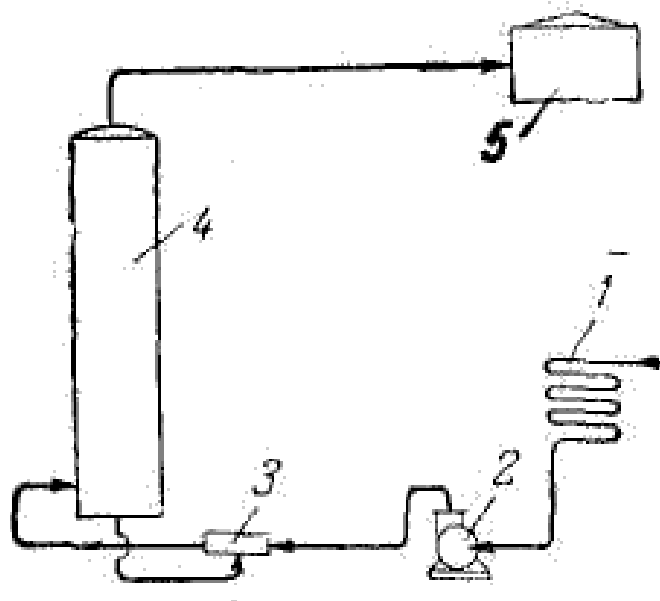
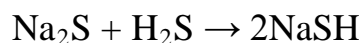
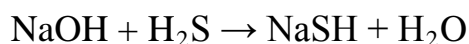
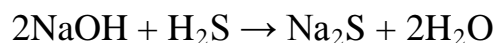


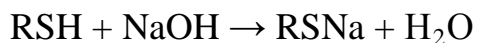
Рис.5. Схема очистки бензина щелочью:

1 – холодильник для бензинового дистиллята; 2 – центробежный насос; 3 – инжектор; 4 – отстойник; 5 – мерник готового бензина

Удаление сероводорода из бензина осуществляется по следующим реакциям:



В присутствии избытка щелочи образуется  $Na_2S$ , при недостатке –  $NaSH$ . При выщелачивании бензинов каустической содой содержащиеся в них меркаптаны частично реагируют по схеме



Высокомолекулярные меркаптаны извлекаются при выщелачивании значительно труднее, чем низкомолекулярные.

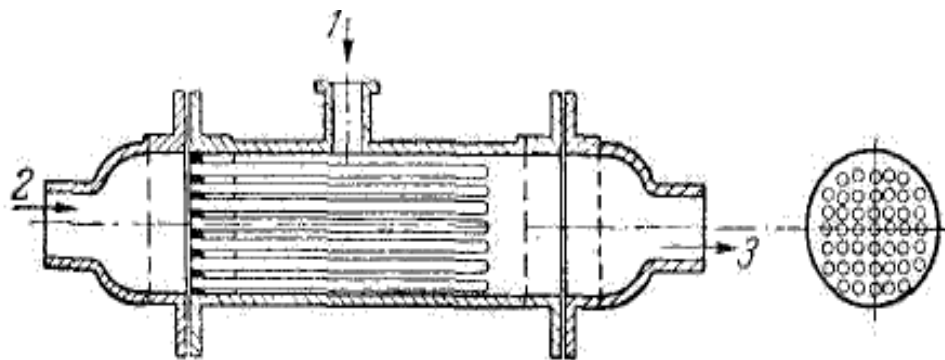


Рис.6. Трубчатый инжектор:

1 – ввод реагента; 2 – ввод дистиллята; 3 – выход смеси.

Процесс очистки бензина в колонных аппаратах осуществляется полунепрерывно, т.е. бензин поступает непрерывно, щелочь сменяется периодически.

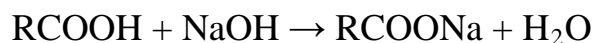
На некоторых заводах сохранилась очистка бензина на очистных установках, не связанных с перегонными. Эти установки состоят из нескольких отстойников. Отстойники, в которых осуществляется выщелачивание бензина, работают по описанной выше схеме. Обработку бензина щелочью целесообразно осуществлять в две или три ступени, так как при этом более полно отрабатывается щелочь. В этом случае свежую щелочь, закачивают в последний по ходу продукта отстойник, а наполовину отработанная щелочь из этого отстойника поступает во второй, а затем в первый отстойник. При такой схеме работы соблюдается противоток: свежий продукт встречает отработанную щелочь, а частично выщелоченный продукт – свежую щелочь. В последующих отстойниках осуществляется дополнительное отделение от бензина унесенных частичек щелочного раствора. Отстойники, применяемые для очистки светлых продуктов щелочью, могут быть расположены либо вертикально, либо горизонтально. В



горизонтальных отстойниках отстой продукта от раствора щелочи осуществляется лучше, однако они требуют большей площади.

### **Очистка керосина и дизельного топлива**

При щелочной очистке керосина и дизельного топлива из них выделяются нафтенновые кислоты, которые реагируют со щелочью по уравнению



Полученные в результате реакции натриевые соли нафтенновых кислот нерастворимы в керосине, по хорошо растворимы в воде и поэтому переходят в щелочной слой. Чем больший молекулярный вес имеет подвергаемая обработке щелочью фракция, тем выше температура, при которой ее выщелачивают. Так, если бензины выщелачиваются без подогрева, то дизельное топливо перед выщелачиванием подогревается до температуры 90 – 95°C.

В зависимости от молекулярного веса фракции применяется щелочь различной концентрации. Подбор температуры щелочной обработки дистиллятов и концентрации щелочи определяется с учетом способности продукта образовывать эмульсии. Понижение температуры обработки и повышение концентрации щелочи усиливают эмульгирование нефтепродуктов; обычно для каждого продукта подобраны оптимальные температуры и крепость щелочи. Для предотвращения эмульгирования при выщелачивании дизельных топлив практикуют добавление в щелочь натриевых мыл более низкомолекулярных керосиновых нафтенновых кислот в количестве 10 – 15% на щелочь.

Расход щелочи зависит от содержания нафтенновых кислот в нефтепродукте. С увеличением содержания нафтенновых кислот растет расход щелочи. Для обеспечения необходимой степени выщелачивания расход щелочи должен быть выше теоретически необходимого на 10 – 15%.

Технологическое оформление процесса выщелачивания керосинов (топлива Т-1, керосинов осветительных и тракторных) аналогично выщелачиванию бензина, т.е. очищаемый продукт смешивается со щелочью в отстойнике и отделяется от водного раствора натриевых мыл нафтеновых кислот. Если выщелачивание ведется в нескольких отстойниках, то продукт и щелочь проходят отстойники в противоположных направлениях. Для полного отделения от мыл в некоторых случаях, например при очистке топлива Т-1, применяют промывку продукта пресной, лучше паровой, водой или фильтрацию через специальные гравийные фильтры.

Удаление следов воды из керосина и дизельного топлива осуществляют в аппарате, состоящем из двух частей: в нижней части через влажный продукт пропускают горячий воздух и в верхней (расширенной) части улавливают продукты, уносимые воздухом. Нижняя часть аппарата снабжена четырьмя тарелками. Нагретый воздух подается в сушильную часть колонны под нижнюю тарелку, керосин или дизельное топливо – на верхнюю тарелку. Встречаясь на тарелках с горячим воздухом, продукт осушается. Насыщенный влагой воздух поступает в скрубберную часть колонны, имеющую слой насадки из колец Рашига высотой 1м. В верхнюю часть скруббера подается вода. Сконденсировавшийся продукт вместе с водой поступает в водоотделитель, где отделяется от воды. Устройство сушильной колонны показано на рис.7.

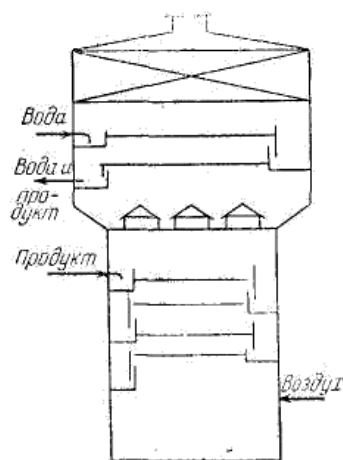


Рис.7. Сушильная колонна

На некоторых установках вместо промывки керосина конденсатом применяется фильтрация выщелоченного продукта через гравийный фильтр (рис.8.), представляющий собой вертикальный цилиндрический аппарат, внутри которого укреплены четыре горизонтальные решетки. На решетках уложен гравий, причем на трех нижних полках размер частиц гравия равен 10 – 20 мм, а на верхней полке 5 – 10 мм. Высота слоя насадки составляет 1м. Керосин вводится в верхнюю часть фильтра через перфорированный маточник.

Продолжительность работы фильтра зависит от степени предварительного отделения мыл от нефтепродукта. Для керосинов, хорошо отстающих в процессе очистки от мыл, продолжительность непрерывной работы гравийного фильтра без регенерации составляет 2 – 3 месяца. Регенерация фильтра осуществляется путем промывки его водой снизу вверх и просушки насадки подачей в фильтр воздуха, подогретого до 80°С. Цикл регенерации завершается в течение одних суток.

Щелочная очистка дизельного топлива проводится аналогично очистке керосина, с той разницей, что дизельное топливо перед обработкой щелочью подогревают до 95° С. Схема установки щелочной очистки дизельного топлива приведена на рис.8.

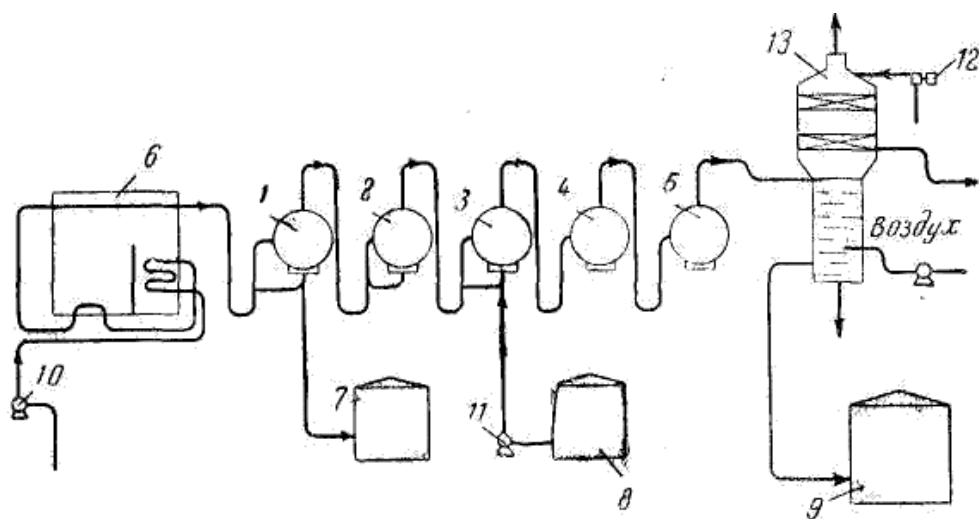


Рис.8. Технологическая схема установки щелочной очистки дизельного топлива:

1, 2, 3 – аппараты для выщелачивания; 4, 5 – отстойники; в – печь; 7 –емкость для щелочных отбросов; 8–емкость свежен щелочи; 9 – емкость для очищенного дизельного топлива; 10 – насос для подача сырья; 11 – насос для подачи щелочи; 12 – насос для подачи воды; 13 – сушильная колонна.

Конструкция щелочного отстойника показана на рис.10. Дистиллят поступает в отстойник через перфорированный маточник, проходит через слой щелочи и направляется вдоль горизонтально расположенных перегородок. Отстоявшиеся частицы полуотработанной щелочи или щелочных отходов собираются на перегородках и выводятся к инжектору, а осветленный продукт выходит с верхней части отстойника.

Растворы натриевых мыл нафтеновых кислот, образующиеся при выщелачивании керосинов и дизельных топлив, называются щелочными отходами, которые являются ценными продуктами и используются в качестве заменителей растительных и животных жиров при производстве мыла, для выработки химикатов, применяемых при пропитке древесины с целью защиты ее от гниения, как ростовое вещество в сельском хозяйстве, для производства сиккативов в лакокрасочном производстве.

При выщелачивании светлых нефтепродуктов возможно применение не только каустической, но и более слабой кальцинированной соды (кальцинированной содой при выщелачивании керосинов может быть заменено около 50% каустической).

При этом повышается склонность нефтепродуктов к образованию эмульсий. Для нормального ведения процесса необходимо повышение температуры продукта и перемешивание воздухом для удаления образовавшегося в процессе углекислого газа. Расход кальцинированной соды увеличивается по сравнению с каустической примерно в 1,5 раза. Применение кальцинированной соды при выщелачивании дизельных топлив вызывает интенсивное эмульгирование продукта с раствором щелочи.

#### **Кислотно – щелочная очистка**

Кислотно – щелочная очистка применяется в тех случаях, когда светлые нефтепродукты как первичного, так и вторичного происхождения надо освободить от непредельных соединений, сернистых соединений, ароматических углеводородов, смол.

Так, например, получаемые в процессе пиролиза ароматические углеводороды очищаются от непредельных углеводородов обработкой серной кислотой. Технологический процесс очистки заключается в том, что дистилят процесса пиролиза при температуре 45 – 50°C закачивают в мешалку. Подачу кислоты осуществляют по следующей схеме: очищаемый продукт циркуляционным насосом забирается с верхней части кислотной мешалки и направляется в смеситель, в который из напорного бачка насосом подается серная кислота. Полученная смесь поступает в холодильник для отвода тепла реакции и затем в нижнюю часть мешалки. В мешалке продукт отстаивается от кислого гудрона. Циркуляция осуществляется в течение 30 мин после окончания подачи кислоты. При этом в смеситель поступает

кислый гудрон из конуса мешалки. После окончания циркуляции отстоенный продукт перепускается в щелочную мешалку, где он промывается водой и затем нейтрализуется щелочью (каустической или кальцинированной содой концентрацией 10 – 14%). В процессе кислотной обработки образуются продукты полимеризации и конденсации; для отделения от них очищенных ароматических углеводородов продукт перегоняют в кубе при помощи открытого водяного пара. В кубе остается – 15% полимеров и сернистых соединений.

Схема установки очистки продуктов пиролиза серной кислотой приведена на рис.9.

Очистка ароматических продуктов осуществляется серной кислотой (92 – 96%-ной). При очистке фракций бензола, толуола и ксилола расход кислоты составляет 10 – 12%. Очищенные фракции поступают на вторичную ректификацию с целью получения товарных продуктов.

При сернокислотной очистке бензинов-растворителей (например, бензина «Галоша»), которая имеет целью удаление ароматических углеводородов, процесс ведется с применением серной кислоты повышенной концентрации (98%) или олеума.

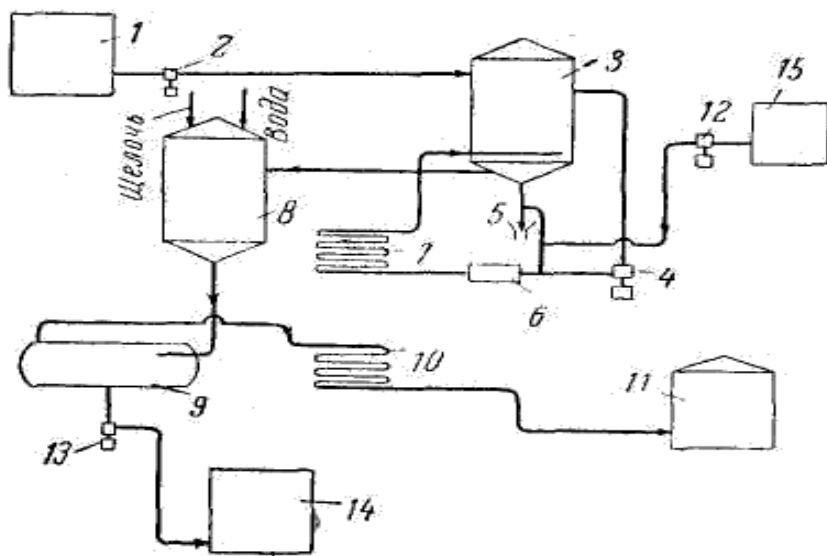


Рис.9. Технологическая схема установки очистки ароматических нефтепродуктов кислотой и щелочью:

1 – емкость для сырья; 2 – насос; 3 – кислотная мешалка; 4 – циркуляционный насос; 5 – спуск кислого гудрона; 6 – смеситель; 7 –холодильник; 8 – щелочная мешалка; 9 – выпарной куб; 10 – холодильник; 11 – мерник для очищенного продукта; 12 – насос для подачи кислоты; 13 – насос для откачивания полимеров; 14 – емкость для полимеров; 15 – емкость для кислоты.

Очистка осветительного керосина (улучшение его цвета за счет удаления смол и уменьшения содержания ароматических углеводородов для получения продукта, горящего некоптящим пламенем) заключается в обработке его 92 – 94%-ной серной кислотой при расходе последней от 1 до 3%.

Очистка бензинов и керосинов серной кислотой проводится либо периодически в мешалочных аппаратах, либо непрерывно по схеме, аналогичной схеме очистки раствором щелочи, с той разницей, что на первых стадиях очистки осуществляется одно или двукратная обработка продукта серной кислотой, затем после отстоя в одном или двух отстойниках – обработка щелочью. Получающийся в результате кислотной обработки кислый гудрон содержит 70 – 75% серной кислоты.

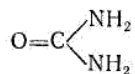
#### **Депарафинизация дизельных топлив**

Депарафинизация дизельных топлив необходима для получения арктических и зимних сортов их, так как температура застывания дизельных топлив этих марок не должна быть выше – 60 и – 45°С.

Для выделения парафинов из дизельных топлив применяется метод депарафинизации, основанный на способности парафинов образовывать комплексы с некоторыми веществами. Принципиальная схема депарафинизации комплексообразованием заключается в следующем: очищаемый продукт приводится во взаимодействие с комплексообразующим

агентом в присутствии растворителей, способствующих получению комплекса. Парафиновые углеводороды образуют с реагентом твердый комплекс, который удаляется из очищаемого продукта фильтрацией, фугованием, отстаем и т.д., после чего продукт, очищенный от парафинов, приобретает требуемую температуру застывания и помутнения.

Выделенный из продукта комплекс подвергается разрушению с получением парафиновых углеводородов и исходного реагента. В промышленности в качестве комплексообразующего депарафинирующего реагента применяется карбамид (мочевина)



При депарафинизации дизельного топлива карбамидом исключается необходимость охлаждения продукта: процесс осуществляется при 30–50°C.

## 2. Объекты исследования

Объектами исследования были;

1. Средние дистилляты от перегонки новых местных нефтей и светлые нефтепродукты, получаемые из них.
2. Щелочные отходы от очистки керосина и дизельного топлива.
3. Различные растворители, щелочи и кислоты.
4. Моно– и полифазные (хроматографические) сорбенты.



## ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Щелочная очистка светлых нефтепродуктов и пути утилизации их щелочных отходов

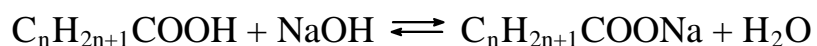
В задачи щелочной очистки входит удаление всех кислых соединений: нафтеновых и жирных кислот, фенолов, сероводорода, меркаптанов, а также накопившихся в очищаемом продукте после сернокислотной очистки сульфокислот, сложных эфиров и, наконец, остатков серной кислоты. Со всеми другими компонентами нефтепродуктов щелочи не реагируют.

После сернокислотной очистки и до щелочной часто проводят промывку водой для удаления остатков серной кислоты и кислых эфиров.

Для щелочной очистки чаще всего применяют водные растворы NaOH. Иногда используют другие щелочные реагенты, например, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>. концентрацию растворов варьируют от 3 до 20%.

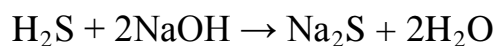
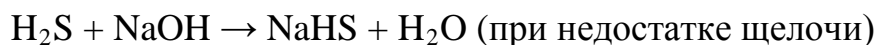
Химизм очистки заключается в том, что все кислые вещества образуют соответствующие соли. Все эти соли растворимы в воде и таким образом попадают в щелочной слой.

Реакция нейтрализации щелочью кислых органических веществ обратима. Поэтому полностью удалить нафтеновые кислоты и фенолы очень трудно:



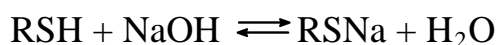
Для смещения равновесия вправо необходимо увеличивать концентрацию щелочи. Однако часто это сопровождается образованием стойких эмульсий типа «кислое масло в водной щелочи». Эта гидрофильная эмульсия образуется под воздействием гидрофильных эмульгаторов, которыми является сами продукты реакции – соли нафтеновых кислот. Особенно стойкие эмульсии получаются при очистке масел. Выбор концентрации щелочи для очистки в каждом конкретном случае диктуется

этими двумя обстоятельствами: гидролизом солей и появлением эмульсий. Сероводород реагирует со щелочами с образованием кислых и средних солей:



Получающиеся соли ядовиты и их нельзя сбрасывать со сточными водами.

Во – первых, меркаптиды легко гидролизуются.



Во – вторых, меркаптаны нерастворимы в воде, и это затрудняет их контакт со щелочью.

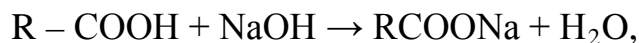
Высокомолекулярные меркаптаны вообще трудно образуют соли, так как их кислые свойства по мере увеличения молекулярной массы снижаются.

Так как очистка от меркаптанов имеет очень большое практическое значение, то предложено много разнообразных методов их удаления. Среди них – обработка концентрированными растворами щелочи с добавлением веществ, усиливающих растворение меркаптанов. К усилителям растворения относятся: метиловый спирт, таннин, калиевая соль изомасляной кислоты, этаноламины, алкилфеноляты калия и другие органические вещества.

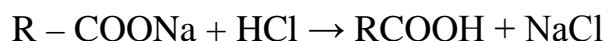
Очистка и промывка светлых нефтепродуктов водными растворами щелочей применяются как самостоятельный метод и в сочетании с сернокислотной очисткой. В этом случае щелочная промывка может осуществляться либо до, либо после сернокислотной очистки. В некоторых случаях щелочную промывку проводят до и после обработки серной кислотой, за щелочной очисткой часто следует водная промывка для удаления остатков щелочи и растворения солей, оставшихся в дистилляте. При очистке масел во избежание образования эмульсий используются мало

концентрированные растворы щелочей. Это не обеспечивает полной нейтрализации масел, и их доочищают после этого отбеливающими глинами.

При щелочной очистке средних дистиллятов перегонки нефтей, кислородсодержащие соединения, в частности, кислые компоненты переходят в соли по следующей реакции:



которые затем под действием кислот переходят в исходные кислородсодержащие вещества, например карбоновые кислоты по следующей реакции:



Последняя может быть удалена с помощью промывки водой.

С целью получения щелочных отходов смесь Джаркурганских нефтей была разогнана на фракции. В таблице 4. дана характеристика светлых фракций этих нефтей.

Таблица 4

Разгонка Джаркурганских нефтей

Номер фракции	Температура, °С	Выход на нефть, масс. %	D <sup>20</sup> <sub>4</sub>
1	78 – 178	3,02	0,7675
2	208	2,96	0,8073
3	112	3,37	0,8400
4	132	3,07	0,8574
5	154	3,15	0,8669
6	172	3,05	0,8751
7	182	3,07	0,8929
8	194	3,12	0,9010
9	238	3,41	0,9091
10	236	3,31	0,9150
11	252	2,68	0,9220
12	276	2,91	0,9280
13	300	2,47	0,9310

В результате перегонки смеси Джаркурганских нефтей было получена 13 фракции, которые были охарактеризованы по температурам кипения, показателю преломления и выхода на нефть.

Под кислородсодержащими компонентами в литературе подразумеваются нафтеновые и жирные кислоты, фенолы и др. Решение вопроса выделения их анализа и применения позволит резко увеличить выпуск важных остродефицитных реагентов.

С этой целью разработана методика анализа карбоновых кислот методом газожидкостной хроматографии, а также точности их анализа.

Точность разработанного метода проверялась на искусственных смесях жирных кислот с определением качественного и количественного состава  $C_5$  –  $C_{16}$ . При расчете их хроматограмм калиброванный коэффициент  $K$  (отношение взятого количества компонента к полученному) всех колебался в пределах единицы и при вычислениях им пренебрегли. Результаты анализа смеси жирных кислот состава  $C_5$  –  $C_{16}$  методом ГЖХ приведены в таблице 5.

Таблица 5

Наименование кислот	Состав, % масс		Относительное время удерживания $V_t$
	Заданный	Найденный	
Валериановая	15,63	14,26	1,0
Капроновая	14,69	15,95	3,20
Энантовая	15,39	16,48	5,62
Миристиновая	32,00	31,82	11,00
Пальмитиновая	22,28	21,48	26,12

Рабочие условия таковы: хроматограф ЛХМ – 7 А, насадочная колонка 5%  $\beta$  –  $\beta^1$  ТДПН на хроматоне N – AW – DMCS длиной 2м и диаметром 4 мм при следующем рабочем режиме: температура колонки 250<sup>0</sup>С, сила тока 100

мА, скорость газа – носителя гелия 120 мл в мин. скорость диаграммной ленты 60 мм/мин., чувствительность равнялась 1.

Хроматограмма карбоновых кислот приведена на рисунке 10.

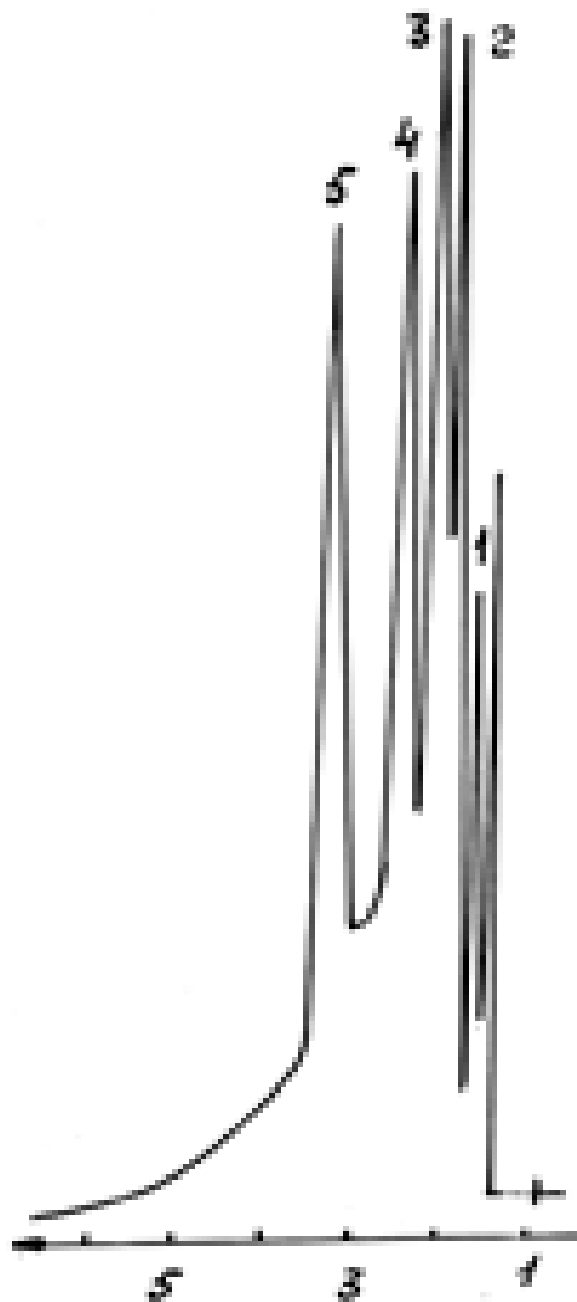


Рис.10. Хроматограмма разделения карбоновых кислот

1 – валериановая, 2 – капроновая, 3 – энантовая, 4 – миристиновая, 5 – пальмитиновая

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ)

1. На основе анализа отечественной и зарубежной литературы, данных Интернета, сделан литературный обзор о состоянии вопроса очистки нефтепродуктов от кислородсодержащих веществ и путях использования щелочных отходов нефтепереработки.

2. Сделан подбор соответствующих классических и современных методов исследования таких сложных компонентов, как кислородсодержащих веществ средних дистиллятов перегонки нефтей.

3. Рассмотрен химизм щелочной очистки, суть которого заключается в нейтрализации щелочью кислых органических веществ с образованием соответствующих солей.

4. Найден оптимальный способ получения из этих побочных продуктов нефтепереработки очень нужных для экономики различных реактивов – кислородсодержащих веществ, путем действия на них посредством кислот.

5. Решение вопроса получения из побочного продукта нефтепереработки – щелочных отходов от очистки нефтяных масел соответствующих кислородсодержащих веществ, например карбоновых кислот, позволяет расширить ресурсы очень дефицитных реактивов – нефтяных кислот.

6. С целью утилизации нефтяных кислот, выделяемых из щелочных отходов, разработана методика их качественного и количественного анализа методом газо – жидкостной хроматографии с подбором оптимальных рабочих условий. Приводятся полученные хроматограммы анализа этих кислородсодержащих веществ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрянский А.Ф. Химия нефти Гостоптехиздат, 1991, 430с.
2. Черножуков Н.И. Технология нефти. Часть III. Гостоптехиздат, 1998
3. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа, 1993
4. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1991, 112 с.
5. Гуреев А.А. Автомобильная промышленность, 1993, М: Химия, 210с.
6. Вольф М.Б. Химическая стабильность моторных и реактивных топлив. М.: Химия, 1998, 372 с.
7. Черножуков Н.И. Значение химического состава масел в практике их производства и эксплуатации. Химический состав и эксплуатационные свойства. М., Гостонттехиздат, 1997.
8. Эрих В.Н. Химия нефти и газа, Л. Химия. 1966, 282с.
9. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение М.: Химия, 1998, 470с.
10. Химия нефти. Под редакц. Покановой З.С., М., Химия, 1985, 235 с.
11. Чичибабин Основные начала органической химии, Т. 1.2, М., Госхимиздат, 1993, 910 с.
12. Черножуков Н.И. Очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов. М.: 1996, 360 с.
13. Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов. Ташкент, ФАН, 1970, 182 с.
14. Арипов Э.А. Активные центры природных минеральных сорбентов. Изд-во ФАН, Ташкент, 1993, 200с.
15. Гурвич В.Л., Сосновский Н.П. Избирательные растворители в переработке нефти. Гостоптехиздат, 1997.
16. Фукс И.Г. Очистка нефтепродуктов. М.: МИНХ и ТП, 2005, 150 с.
17. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и

природного газа, М., Химия, 1999, 568 с.

18. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М., нефть и газ, 1998, 373 с.

19. Яушев Р.Г. Интенсификация процесса селективной очистки масел фенолом на основе теории регулирования фазовых переходов. Автореферат канд.дис. М: 2006. 21 с.

20. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. М., Химия, 2008, ч. 2, 388 с.

21. Папок К.К., Рагозин Н.А. Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. 4-ое издание М: Химия, 1999, 392 с.

22. Шагин С.М. Очистка масел фенолом., М., Гостоптехиздат, 1962, 40 с.

23. Справочник нефтепереработчика М., Химия, 1996, 648 с.

24. Бадыштова К.М., Чесноков А.А., Бурмистров Г.Г. Деасфальтизации масел. М: Гостоптехиздат, 1995, 152 с.

25. Шербина Е.И., Гуревич И.Л. Нефтехимия и нефтепереработка, М., Химия, 1996, 360 с.

26. Jovan A. Journab of the Gerbian Chemical Society, 1994, v. 59, №9, p-p. 619 – 625.

27. Русановский Е.С. Установка селективной очистки масел фенолом., М., Химия, 2006, 96 с.

28. Сафиева Р.С. Физико – химия нефти, М., Химия, 1998, 448 с.

29. Уильям Леффлер Переработка нефти. М., ЗАО «Олимп - Бизнес», 2003, 224 с.

30. Аметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. УРА, Гилем, 2002, 425 с.

31. Фукс И.Г. Очистка нефтепродуктов. М., МИНХ и Т.П., 1974, 150 с.

32. Варшавер Е.М., Вассерман Л.К., Думский Ю.В. Производство масел с применением избирательных растворителей и его технико – экономические показатели. П., ЦНИИТЭнертехим., 1989, 79 с.



33. Физико – химическая свойства растворителей. М., Гостоптехиздат, 1972, 280 с.
34. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1979, 1 и 2 том, 396 с.
35. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1997, 1 и 2-ой том, 416 с.
36. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., Стандартгаз, 1992, 1 и 2 том, 980 с.
37. Химия нефти. Практическое руководство. Ленинград. 1990, 260 с.
49. Эрих В.Н. Технический анализ нефти и нефтепродуктов. М., Химия, 2004, 300 с.
38. Материалы Респ. конф. Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане. Ташкент 1996.
39. Материалы Респ. конф. Актуальные проблемы переработки нефти и перспективы производства смазочных материалов в Узбекистане. Ташкент 2000.

# ПРИЛОЖЕНИЕ