

В. В. ЧЕЛИНЦЕВ, член-корреспондент Академии Наук СССР

НОВЫЕ ПОВОЛЖСКИЕ НЕФТИ

(Новые графики для нефтей)

I

СЫЗРАНСКАЯ НЕФТЬ, ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПАРОФАЗНО-ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЕЕ

Залежи нефтей в Поволжье и в первую очередь в Сызрани открывают новые перспективы для хозяйства и промышленности Поволжья и всего СССР.

Если провести прямую линию от нефтяной площади «Чусовские Городки» на Каме через Ишимбаево до реки Эмбы и затем построить на ней, как на основании, равнобедренный треугольник с вершиной, поднятой на 8° долготы (от 56° до 48°), то как раз эта вершина и попадает на новые сызранские нефтяные месторождения.

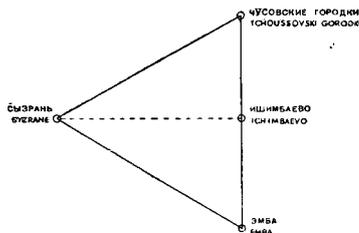
Наша экспедиция, снаряженная в июне 1938 г., взяла образец нефти из скважины № 17, суточный дебит которой равнялся 70 т нефти. Эта нефть подавалась с глубины 1100—1140 м из горизонта «В», относящегося к Турнейскому ярусу нижнего карбона C₁. Нефтеносная площадь расположена приблизительно в 8 км от Волги. Взятая нефть оказалась довольно подвижной.

Фракционный состав. При разгонке по Энглеру нефть дала следующие фракции: Начало кипения—76°; от 76 до 100°—2.0%; до 110°—3.0%; до 120°—4.0%; до 130°—5.5%; до 140°—7.0%; до 150°—8.5%; до 160°—10.5%; до 170°—12.6%; до 180°—14.5%, до 190°—16.5%, до 200°—18.5%. Таким образом бензинового дестиллата нефть дает 18.5%.

Для керосинового дестиллата нефть дала в интервале 200—300° следующие фракции: от 200 до 210°—1.0%; до 220°—2.0%; до 230°—3.5%; до 240°—6.0%; до 250°—8.0%; до 260°—9.5%; до 270°—11.0%; до 280°—14.5%, до 290°—17.0%; до 300°—19.2%. Таким образом керосинового дестиллата нефть дает 19.2%.

Тяжелого масла от 300° до конца кипения получено 46.4%. Остаток—около 16%.

Определение влажности по Дину-Старку показало, что нефть совсем не содержит воды. Механических примесей найдено всего 0.002%. Уд. вес



Фиг. 1.—Основание треугольника 12° сев. широты (от 47° до 59°). Углы у основания ок. 42°. Перпендикуляр—8° вост. долготы (от 48° до 56°).

$d_4^{20}=0.832-0.838$, в среднем—0.835. Вязкость по Энглеру: $E_{10}=10.5$; $E_{20}=5.1$; $E_{50}=2.0$. Температура вспышки по Абель-Пенскому $+10^\circ$.

Содержание асфальтенов и смол: асфальтены—4.48%; акцизные смолы—36.0%.

На основании полученных данных при сравнении их с соответствующими данными для других нефтей можно видеть, что сызранская нефть представляет известные особенности, отличающие ее как от ближайших к ней восточных нефтей—чусовской, ишимбаевской и эмбенской, так и от кавказских и ухтинской нефтей.

Чтобы показать эти отличия сызранской нефти, мы составили особые диаграммы, где по оси координат откладываем удельные веса и вязкость (в масштабе, представленном с левой стороны диаграммы), и далее— содержание асфальтенов и акцизных смол, а также вспышку (в масштабе, указанном с правой стороны диаграммы) (фиг. 1).

Из 8 приведенных нефтей можно видеть, что по разным показателям они распределяются в следующем порядке:

По удельным весам: на 1-м месте стоит эмбенская II—0.783, далее идут: грозненская (слабо-парафинистая)—0.835, сызранская—0.835, эмбенская I—0.864, ишимбаевская—0.867, сураханская—0.873, ставропольская—0.887, чусовская—0.950.

По вязкости (50°) на 1-м месте стоит грозненская нефть 1.05, далее следуют: эмбенская II—1.16, эмбенская I—1.44, сураханская НКП—1.58, ишимбаевская—1.65, чусовская—1.74, ставропольская—1.76, сызранская—2.0.

По содержанию асфальтенов: на 1-м месте стоит эмбенская II—0; далее следуют: эмбенская I—сл., сураханская НКП—сл., ишимбаевская—0.56, грозненская (слабо-парафинистая)—1.2, сызранская—4.48, ставропольская—4.65, чусовская—5.2.

По содержанию акцизных смол: на 1-м месте стоит эмбенская II—2.0; далее следуют: эмбенская I—5.0, сураханская НКП—8.6, грозненская (слабо-парафинистая)—16.0, ишимбаевская—30.0, ставропольская—34.0, сызранская—36.0, чусовская—54.5.

По вспышке: на 1-м месте стоит эмбенская II— $>-15^\circ$, ишимбаевская— -12° , грозненская (слабо-парафинистая)— -11° , чусовская— -7° , сызранская— $+10^\circ$, ставропольская— $+10^\circ$, сураханская НКП— $+16^\circ$, эмбенская I— $+27^\circ$.

Из этого сравнения сызранской нефти с другими нефтями СССР видно, что по основным показателям сызранская нефть стоит особняком; по некоторым показателям она попадает между ишимбаевской и чусовской, по другим—стоит выше их.

Групповой состав углеводородов бензина. По характеру составных частей сызранский бензин состоит из следующих групп углеводородов:

Ароматические углеводороды	Метановые углеводороды	Алициклы	Непредельные углеводороды
2.5%	76.6%	20.5%	0.4%

Вместе с выходами бензина, а также и керосина, можно представить это сравнительно с бензинами из других советских нефтей в виде особой диаграммы (фиг. 2). Величины в этой диаграмме мы даем в масштабе, в котором выше привели содержание асфальтенов и акцизных смол в нефтях. Диаграмму эту мы построили таким образом, что по оси абсцисс разместили выхода бензина и керосина, а затем отдельные группы углеводородов, а по оси ординат даем числовые значения этих величин.

По этим данным отдельные взятые нами нефти распределяются в следующем порядке:

По выходам бензинов: на 1-м месте стоит эмбенская II—Искинэ и Сагиз—39.6; далее следуют: грозненская—27.5, ишимбаевская—27, чусовская—24.5, сызранская—18.5, сураханская—16.5, эмбенская I, Доссор, Косчагыл—11.0%.

По выходам керосинов: на 1-м месте стоит сураханская—32.8, далее следуют: эмбенская I, Доссор, Косчагыл—31.0, грозненская—27.0, эмбенская II, Искинэ, Сагиз—24.0, сызранская—19.2, ишимбаевская—17.0, чусовская—12.0%.

По содержанию ароматических углеводородов в бензинах: на 1-м месте стоит чусовская—48.0, затем следуют: ишимбаевская—18.0, грозненская—16.0, эмбенская II, Искинэ и Сагиз—8.0, эмбенская I, Доссор и Косчагыл—4.0, сураханская—2.6, сызранская—2.5%.

По содержанию метановых углеводородов в бензинах: на 1-м месте стоит сызранская—76.6; затем следуют: эмбенская II, Искинэ и Сагиз—60.0, ишимбаевская—56.0, грозненская—52.0, сураханская—35.5, эмбенская I, Доссор и Косчагыл—33.0, чусовская—26.0%.

По содержанию алициклов в бензинах: на 1-м месте стоит эмбенская I, Доссор и Косчагыл—63.0; затем следуют: сураханская 61.9, грозненская—33.0, эмбенская II, Искинэ и Сагиз—32.0, ишимбаевская—26.0, чусовская—26.0, сызранская—20.5%.

По содержанию непредельных в бензинах: сызранская—0.5%, все остальные—0.

По приведенным данным можно видеть, что сызранская нефть по выходам бензина и керосина является средней, по содержанию ароматических и алициклических углеводородов в бензине стоит ниже всех других нефтей. По содержанию метановых, наоборот, стоит выше всех других нефтей, чем она и выделяется из всех нефтей (фиг. 3).

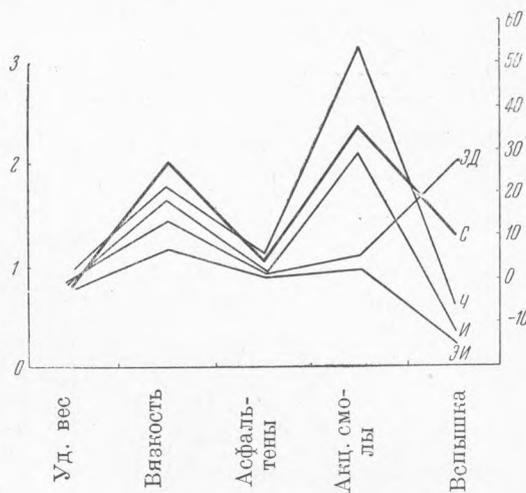
Групповой состав углеводородов керосина. По характеру составных частей сызранский керосин состоит из следующих групп углеводородов:

Ароматические углеводороды	Метановые углеводороды	Алициклы	Непредельные углеводороды
21.9%	16.2%	59.3%	2.6%

В отличие от бензина здесь преобладающими являются алициклы; затем идут ароматические углеводороды; метановые же углеводороды падают до очень небольшого содержания.

Содержание серы в нефти, в бензине и в керосине. Общее количество серы в нефти оказалось равным 2.16. Сравнительно с другими восточными нефтями это содержание является довольно значительным.

Чусовская	Сызранская	Ишимбаевская	Эмбенская
5.40%	2.16%	2.68%	0.11%



Фиг. 2.

При разгонке сернистые соединения сызранской нефти распределяются между бензином и керосином следующим образом:

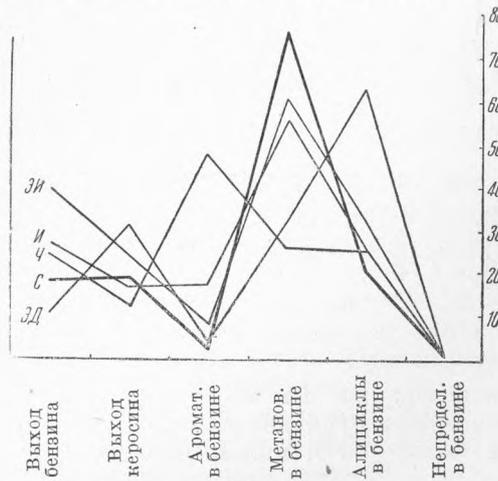
Сызранский бензин (76—200°)	Сызранский керосин (200—300°)
Общее содержание S	Общее содержание S
0.25%	0.98%

Для сравнения приводим также содержание серы в бензине и керосине прямой гонки из чувовской и ишимбаевской нефтей:

Чувовская нефть		Ишимбаевская нефть	
Бензин до 160°—S	0.08%	Бензин S	0.72%
Керосин 150—275°—S	1.42%	Керосин S	1.10%

Значительное содержание серы в бензине и керосине сызранской нефти делает необходимым их обессеривание. Самым целесообразным методом переработки сызранской нефти с одновременным ее обессериванием является метод парофазно-окислительного крекинга.

Парофазно-окислительный крекинг сызранской нефти. Получив из сызранской нефти 18.5% бензина с содержанием серы 0.25% и 19.2% керосина с содержанием серы 0.98%, мы подвергли последний крекированию по парофазно-окислительному методу. В результате этого мы получили при однократном крекировании из керосина при 550° и 220 L воздуха на 1 кг керосина, при скорости пропускания продукта на каждые



Фиг. 3.

4 см² сечения 100 г в 1 час, следующие количества жидких продуктов и газов на 1 кг сырья:

Общее количество жидких продуктов	80.0%
Газы (за вычетом N воздуха)	70 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
35.0%	55.1%	9.9%

Сера при крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (550°)	Крекинг-керосин (550°)
Общее содержание S	Общее содержание S
0.42%	0.98%

Таким образом общее количество серы в бензине, сравнительно с исходным керосином прямой гонки, упало на 50%; количество же серы в керосине осталось тем же, что и в исходном продукте.

Вторая серия опытов крекирования была проведена при 600° с той же скоростью пропускания продукта.

При таком же количестве воздуха—200 L на 1 кг керосина при 600°—при однократном крекировании получены следующие количества жидких продуктов и газов:

Общее количество жидких продуктов	72.0%
Газы (за вычетом N воздуха)	200 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
43.0%	48.6%	8.4%

Сера при этом крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (600°) Общее содержание S	Крекинг-керосин (600°) Общее содержание S
0.36%	0.94%

Таким образом при 600° при парофазно-окислительном крекинге количество серы в бензине, сравнительно с исходным керосином прямой гонки, упало почти до 37% ее первоначального содержания; в керосине же количество серы изменилось лишь очень немного. Дальнейшим очищением крекинг-бензинов с $ZnCl_2$ содержание серы в них доводится до 0.1 и 0.06%, т. е., иначе говоря, бензин практически сбессеривается.

Газы, получающиеся при парофазно-окислительном крекинге с содержанием в них непредельных до 60% и выше, являются ценным сырьем для органических синтезов.

В работе приняли участие Т. Л. Дмитриева, В. А. Полонникова и А. С. Трубникова.

II

СТАВРОПОЛЬСКАЯ НЕФТЬ И ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКА И ПАРОФАЗНО-ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЕЕ

Ставропольская площадь представляет собою второе месторождение нефти на Волге, открытое в 1936 г. Эта площадь расположена у основания Жигулевских гор, на правом берегу Волги, как раз против Ставрополя.

Относительно Сызранского месторождения это Ставропольское месторождение расположено совершенно симметрично по другую сторону Самарской Луки, в расстоянии около 0.3 км от берега Волги и около 80 км от Сызрани (фиг. 1).

Нами в экспедицию в июне 1938 г. был взят образец нефти из скважины № 1, которая перед этим фонтанировала, давая до 300 т нефти в сутки. Нефть подается здесь с глубины 991 м из пласта «В» из-под каменноугольных известняков.



Фиг. 1.

Фракционный состав: при перегонке по Энглеру нефть дала следующие фракции:

начало кипения—76°; от 76 до 100°—2%; до 110°—3.6%; до 120°—4.0%; до 130°—4.5%; до 140°—6%; до 150°—8%; до 160°—9%; до 170°—10.5%; до 180°—13%; до 190°—15.5%; до 200°—17.5%.

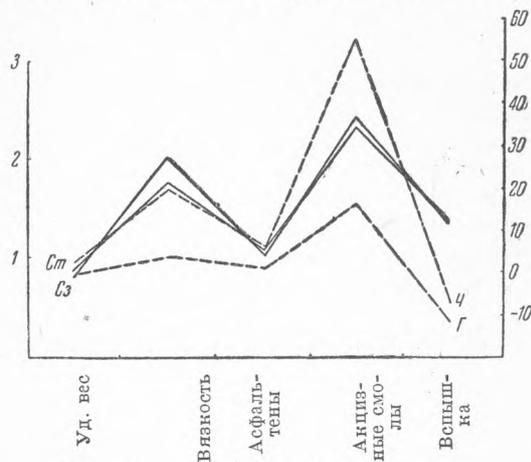
При дальнейшей перегонке в интервале 200—300° получены следующие фракции: от 200 до 210°—2%; до 220°—3%; до 230°—4%; до 240°—5.5%; до 250°—8.5%; до 260°—11.0%; до 270°—13.0%; до 280°—16%; до 290°—19%; до 300°—22.0%.

Таким образом керосинового дистиллата из нефти получено 22.0%. Остаток 60.5%—тяжелые продукты; из них при перегонке получается 46.0% тяжелого масла. Крекированный остаток—14.5%.

Определение влажности по Дину-Старку показало, что нефть совсем не содержит воды. Количество механических примесей—около 0.003. Удельный вес $d_4^{20}=0.887$. Вязкость по Энглеру— $E_{10}=77$; $E_{20}=4.1$; $E_{50}=1.7$. Температура вспышки по Абель-Пенскому +10°. Содержание асфальтенов и смол: асфальтены—4.65%, акц. смолы—34.0%.

На основании полученных данных можно видеть, что несмотря на расстояние от Сызранского месторождения в 80 км ставропольская нефть очень близка по своим главнейшим показателям к сызранской нефти. Можно сказать, что эти нефти—как будто из одного и того же естественного нефтехранилища.

Чтобы яснее показать близость ставропольской нефти к сызранской, мы приводим обе эти нефти на особой диаграмме, составленной таким образом,



Фиг. 2.

(фиг. 2). Другие нефти мы здесь специально не приводим, но из диаграмм статьи о сызранской нефти можно видеть, насколько эта нефть отличается от других восточных нефтей, а также кавказских и северных по главнейшим общим показателям.

В указанных диаграммах приведены все найденные константы для отдельных нефтей Союза, по которым и можно видеть место ставропольской нефти среди других нефтей.

Групповой состав углеводородов бензина. Углеводороды, входящие в состав ставропольского бензина, представлены по группам следующим образом:

Ароматические углеводороды	Метановые углеводороды	Алициклы	Непредельные углеводороды
1.9%	63.4%	34.3%	0.4%

Вместе с выходом бензина, а также и керосина мы даем содержание всех этих групп углеводородов на особой, составленной нами диаграмме. Масштаб для этой диаграммы нами избран тот же, что и в диаграмме, показывающей содержание асфальтенов и акцизных смол. По оси ординат в этой диаграмме мы откладываем как выхода бензина и керосина, так и содержание отдельных групп углеводородов в ставропольской и сызранской нефтях, а для сравнения приводим также те же величины для двух сильно отличающихся от них грозненской и чувовской нефтей.

Для других нефтей мы не приводим здесь специальных данных, но из диаграмм в статье о сызранской нефти, а также из приведенных там таблиц можно видеть, насколько поволжские нефти отличаются в указанном отношении от других восточных, кавказских и северных нефтей.

Что касается характера ставропольской нефти и получающегося из нее бензина в сравнении с сызранской нефтью и бензином, то и тут между этими двумя нефтями нет никакой существенной разницы. Обе они дают почти совершенно равные количества бензина (17.5% и 18.5%) и керосина

(22.0% и 19.2%); в обеих нефтях почти нет ароматических углеводородов (1.9% и 2.5%), но зато много метановых углеводородов (63.4% и 76.6%), среднее количество алициклов (34.3% и 20.5%) и ничтожное количество непредельных углеводородов (0.6% и 0.5%).

Если чусовскую нефть, на основании большого содержания ароматических углеводородов в бензинах можно назвать сильно ароматизированной нефтью, а сураханскую НКП, доссорскую и косчагыльскую нефти на Эмбе следует характеризовать как сильно алициклические нефти, то ставропольскую нефть, а еще больше сызранскую нефть следует классифицировать как высокометановые нефти (фиг. 2).

Групповой состав углеводородов керосина. По характеру углеводородов ставропольский керосин состоит из следующих групп их:

Ароматические углеводороды	Метановые углеводороды	Алициклы	Непредельные углеводороды
23.5%	18.1%	54.4%	3.0%

В керосине из ставропольской нефти, как и в керосине из сызранской нефти, в отличие от их бензинов преобладающее место переходит к алициклам; количество же метановых углеводородов очень сильно падает.

Содержание серы в нефти, в бензине, в керосине. Общее количество серы в нефти оказалось равным 2.10%, т. е. почти таким же, как и в сызранской нефти, и значительно меньшим, чем в ишимбаевской нефти:

Ишимбаевская	Сызранская	Ставропольская	Эмбенская I
2.68%	2.16%	2.10%	0.11%

При разгонке сернистые соединения ставропольской нефти распределяются между бензином и керосином следующим образом: Ставропольский бензин (76—200°) Ставропольский керосин (200—300°)

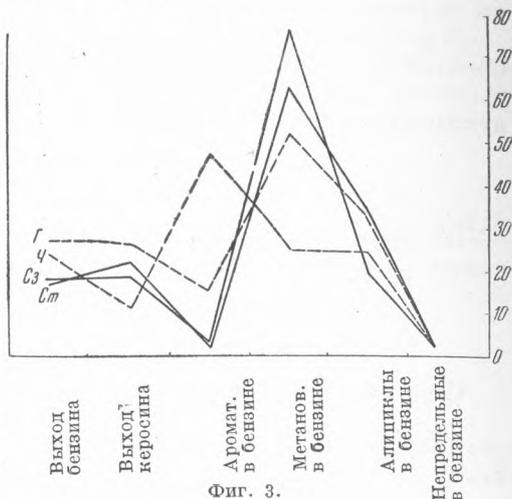
Общее содержание S	Общее содержание S
0.17%	0.96%

Для сравнения приводим также содержание серы в бензине и керосине прямой гонки других восточных нефтей:

Чусовская нефть	Ишимбаевская нефть
Бензин... до 160° — S 0.08%	Бензин... S 0.72%
Керосин... 150—275° — S 1.42%	Керосин... S 1.10%

Указанное количество серы в бензине и керосине ставропольской нефти делает необходимым ее обессеривание.

Для цели переработки такой нефти, так же как и переработки сызранской нефти с одновременным ее обессериванием, может быть рекомендовано, как лучший, парофазно-окислительный крекинг.



Фиг. 3.

Парофазно-окислительный крекинг ставропольской нефти. Получив из ставропольской нефти бензин в количестве 17.5% с содержанием серы 0.17% и керосин в количестве 22.0% с содержанием серы 0.96%, мы подвергли последний крекированию по парофазно-окислительному методу.

В результате этого крекирования мы получили за однократный пробег продуктов из керосина при 500° и 160 L воздуха на 1 кг керосина, при скорости пропускания продукта на каждые 4 см² сечения 100 г в 1 час, следующие количества жидких продуктов и газов на 1 кг сырья:

Общее количество жидких продуктов . . . 73%
 Газы (без N воздуха) 64 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты разделились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
17.5%	63.7%	18.8%

Сера при крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (500°)	Крекинг-керосин (500°)
Общее содержание S 0.52%	Общее содержание S 0.90%

Таким образом общее количество серы в бензине существенно уменьшилось сравнительно с содержанием ее в исходном керосине, количество же серы в керосине мало изменилось.

Вторая серия опытов крекирования была проведена при 550°—при том же количестве воздуха—160 L на 1 кг керосина, с той же скоростью пропускания продукта; при однократном крекировании получены следующие количества жидких продуктов и газов:

Общее количество жидких продуктов . . . 74.4%
 Газы (без N воздуха) 76 L

По фракциям бензина (30—200°) и керосина (200—300°) жидкие продукты распределились следующим образом:

Бензин	Керосин	Остаток
27.0%	56.4%	15.6%

Сера при этом крекировании распределилась следующим образом:

Крекинг-бензин (550°)	Крекинг-керосин (550°)
0.42% S.	0.90% S.

Таким образом при 550° при парофазно-окислительном крекинге количество серы в бензине сравнительно с исходным керосином прямой гонки упало более, чем на 50%; в керосине же содержание ее уменьшилось лишь немного. Дальнейшим очищением с ZnCl₂ содержание серы в бензине доводится до 0.1—0.06%.

Газы, получающиеся при окислительном крекинге, являются ценным сырьем для органических синтезов.

В работе приняли участие С. Р. Кауфман, М. С. Копелева.

Поступило
4 IV 1939.