

КРЕКИНГ-ПРОЦЕСС

Нефть представляет собой маслянистую жидкость с характерным острым запахом и различным, в зависимости от места добычи, цветом. По своему химическому строению она является чрезвычайно сложной смесью различных химических соединений, прежде всего органических веществ — углеводов. Углеводороды называются так потому, что представляют собой химические соединения простых элементов: углерода и водорода. Кроме них в состав нефти входят сера, азот, кислород и многие другие примеси (в том числе вода и песок). Несмотря на то что углеводороды включают в себя только два элемента, количество их огромно. Это объясняется тем, что углерод и водород могут соединяться между собой в самых различных сочетаниях и пропорциях. Поэтому свойства углеводородов очень различны, и их изучением занимается большой раздел химии — химия органических веществ.

Углеводороды могут быть жидкими, газообразными и твердыми. Одни из них легче воды и кипят при более низких температурах, другие тяжелее — и кипят при более высоких. Весьма различен у них удельный вес или плотность (напомним, что удельным весом называют число, показывающее, во сколько раз объем какого-либо вещества тяжелее или легче такого же объема воды, взятой при 4 градусах). Важнейшим свойством нефти и ее продуктов, на котором основана первичная перегонка нефти, является их способность испаряться. В состав нефти входят такие углеводороды, которые начинают испаряться даже при обыкновенной температуре. Если нефть оставить стоять в открытом сосуде без подогрева более или менее продолжительное время, то часть ее испарится, а оставшаяся часть делается плотнее и гуще.

Вследствие того, что в состав нефти входят различные углеводороды с различной температурой кипения, нефть не имеет постоянной точки кипения, как, например, вода. Если мы станем нагревать в сосуде воду, то заметим следующее явление: термометр, погруженный в воду, вначале будет показывать постоянное повышение температуры, но, как только температура достигнет 100 градусов, повышение прекратится. И дальше, сколько бы мы не нагревали сосуд, температура не будет расти, пока не испарится вся вода. Это объясняется однородностью воды, то есть тем, что вода состоит из одинаковых молекул.

Совершенно другую картину мы будем наблюдать при нагревании в сосуде нефти. В этом случае, сколько бы мы не подводили тепло, рост температуры не остановится. Причем в начале нагревания будут испаряться самые легкие по удельному весу углеводороды, из смеси которых получается бензин, затем более тяжелые — образующие керосин, солярку и смазочные масла. На этом принципе была основана первичная перегонка нефти. До изобретения крекинга на крупных керосиновых заводах перегонка велась в больших перегонных кубах, в которые постоянно впускали в больших количествах перегретый водяной пар и одновременно подогревали нефть из топки под

котлом, сжигая уголь или горючий газ. Проходя через нефть, пар увлекал за собой наиболее легкие из нефтяных соединений с низкой температурой кипения и небольшим удельным весом. Эта смесь керосина и бензина с водой направлялась затем в холодильник и отстаивалась. Поскольку продукты перегонки были намного легче воды, они легко отделялись от нее. Затем происходил слив. Сначала стекал верхний слой с удельной плотностью до 0,77 — бензин, который направляли в отдельный бак. Потом сливали керосин, то есть более тяжелые углеводороды с плотностью до 0,86. Полученный таким образом сырой керосин горел плохо. Требовалась его очистка. Для этого его сначала обрабатывали сильным (66%) раствором серной кислоты, а затем раствором едкого натра. В результате получался рафинированный керосин — совершенно бесцветный, не имевший резкого запаха и горевший ровным пламенем, без гари и копоти.

В состав нефти входят еще и такие тяжелые углеводороды, которые, прежде чем достичь своей точки кипения, начинают разлагаться, и чем более нагревать нефть, тем интенсивнее будет происходить разложение. Сущность этого явления сводится к тому, что из одной большой молекулы тяжелого углеводорода образуется несколько более мелких молекул с разной температурой кипения и разным удельным весом. Это разложение стали называть крекингом (от английского crack — разламываться, раскалываться). Таким образом, под крекингом надо понимать разложение под влиянием высокой температуры (и не только температуры, разложение может наступать, к примеру, от высокого давления и по некоторым другим причинам) сложных и крупных частиц углеводородов на более простые и мелкие. Существенным отличием крекинг-процесса от первичной перегонки является то, что при крекинге происходит химическое изменение ряда углеводородов, тогда как при первичной перегонке идет простое разделение отдельных частей, или, как говорят, фракций, нефти в зависимости от точек их кипения.

Явление разложения нефти было замечено давно, но при обыкновенной перегонке нефти такое разложение было нежелательным, поэтому здесь и использовался перегретый пар, который способствовал испарению нефти без разложения. Нефтеперерабатывающая промышленность прошла в своем развитии через несколько этапов. Вначале (с 60-х гг. XIX в. и вплоть до начала XX в.) переработка нефти носила ярко выраженный керосиновый характер, то есть основным продуктом нефтепереработки являлся керосин, который оставался в течение полувека основным источником света. На русских нефтеперерабатывающих заводах, к примеру, образующиеся в ходе перегонки более легкие фракции рассматривались как отходы: их сжигали в ямах или сбрасывали в водоемы.

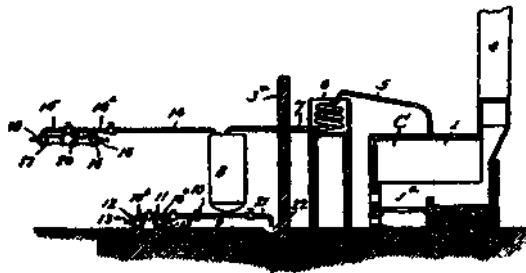
Однако интенсивное развитие автомобильного транспорта расставило другие акценты. Если в США в 1913 году насчитывалось 1 млн 250 тыс. автомобилей, то в 1917 году — около 5 млн, 1918 году — 6,25 млн, а в 1922 году — уже 12 млн. Бензин, который в XIX веке очень мало находил применения и являлся почти что ненужным отбросом, постепенно сделался главной

целью перегонки. С 1900 по 1912 год мировое потребление бензина возросло в 115 раз. Между тем при перегонке даже богатой легкими фракциями нефти на бензин приходилось всего около 1/5 от общего объема выхода. Тогда и возникла идея подвергать тяжелые фракции, выделившиеся после первичной перегонки, крекингу и получать из них тем самым более легкие бензиновые фракции. Вскоре было установлено, что исходным сырьем для крекинга могут служить не только тяжелые фракции (солярка или мазут), но и сырая нефть. Оказалось также, что крекинг-бензин превосходит по качеству тот, что получен путем обычной перегонки, так как имеет в своем составе такие углеводороды, которые плавно сгорают в цилиндрах двигателя без взрывов (детонации). Двигатель, работающий на таком бензине, не стучит и служит дольше.

При жидкостном крекинге основными моментами, определяющими сущность всего процесса, являются: температура и время, в течение которого продукт находится под влиянием этой температуры. Нефть начинает разлагаться уже при 200 градусах. Далее, чем выше будет температура, тем интенсивнее идет разложение. Точно так же — чем дольше длится крекинг, тем больше выход легких фракций. Однако при слишком высокой температуре и большой длительности крекинга процесс идет совсем не так, как требуется — молекулы расщепляются не на равные части, а дробятся так, что с одной стороны получаются слишком легкие фракции, а с другой — слишком тяжелые. Или же вообще происходит полное разложение углеводородов на водород и углерод (кокс), что, конечно же, очень не желательно.

Оптимальные условия для крекинга, дающие наибольший выход легких бензиновых фракций, были найдены в начале XX века английским химиком Бартоном. Еще в 1890 году Бартон занимался в Англии перегонкой под давлением русских тяжелых масел (мазута) для получения из них керосина, а в 1913 году он взял американский патент на первый в истории способ получения бензина из тяжелых нефтяных фракций. Впервые крекинг-процесс по способу Бартона в промышленных условиях был осуществлен в 1916 году, а к 1920 году в производстве находилось уже более 800 его установок.

Наиболее благоприятная температура для крекинга — 425—475 градусов. Однако, если просто нагревать сырую нефть до такой высокой температуры, большая часть ее испарится. Крекинг продуктов в парообразном состоянии связан был с некоторыми трудностями, поэтому целью Бартона было не дать нефти испариться. Но как до-



Установка Бартона

биться такого состояния, чтобы при нагревании нефть не закипала? Это возможно, если проводить весь процесс под высоким давлением. Известно, что под большим давлением любая жидкость закипает при более высокой, чем при нормальных условиях, температуре, и эта температура тем выше, чем больше давление.

Установка имела следующую схему. Работающий под давлением котел (1) находился над топкою (1а), снабженной дымогарной трубой (4). Котел изготавливался из хорошего прочного железа с толщиной стенок около 2 см и был тщательно проклепан. Поднимающаяся вверх труба (5) вела к водяному холодильнику (6), откуда трубопровод (7) шел к сборному резервуару (8). После того как продукт крекинга проходил через счетный аппарат для жидкостей (10), находившаяся на днище этого резервуара труба (9) разветвлялась на две боковые трубки (10а и 10в). Каждая боковая трубка снабжалась контрольным краном; одна из них вела к трубе 11, а другая к трубе 12.

В начале крекинга котел (1) наполняли мазутом. Благодаря теплу печи (1а) содержимое котла медленно нагревалось приблизительно до 130 градусов. При этом из мазута испарялись остатки содержащейся в нем воды. Сгущаясь в холодильнике (6), вода стекала потом в резервуар (8), из которого через трубу (21) спускалась в канаву (22). Одновременно из мазута выходил воздух и другие газы. Они также попадали через холодильник в резервуар (8) и по трубе (14а) отводились в трубопровод (16).

После того как мазут избавлялся от воды, растворенного в нем воздуха и газов, он был готов к крекингу. Топку усиливали, и температура в котле медленно повышалась до 345 градусов. При этом начиналось испарение легких углеводородов, которые даже в холодильнике оставались в газообразном состоянии. Они попадали в резервуар (8), а затем через трубу 14а (выходной кран которой был закрыт) в трубопровод (17), трубу (14) и обратно в резервуар (8). Так как эти легкие газообразные фракции не находили выхода, давление внутри установки начинало повышаться. Когда оно достигало 5 атм, легкие углеводороды уже не могли улетучиваться из главного котла. Эти сжатые газы поддерживали одинаковое давление в котле (1), холодильнике (6) и резервуаре (8). Между тем под влиянием высокой температуры происходил процесс расщепления тяжелых углеводородов, которые превращались в более легкие, то есть в бензин. При температуре порядка 250 градусов они испарялись, попадали в холодильник и здесь конденсировались. Из холодильника бензин перетекал в резервуар (8) и по трубе 9, а потом 11 или 12 поступал в специальные уплотненные котлы. Здесь при пониженном давлении из бензина испарялись растворенные в нем легкие газообразные углеводороды. Эти газы постепенно удалялись из котлов, а полученный сырой бензин сливался в специальные баки.

По мере испарения легких фракций с повышением температуры содержимое в котле (1) становилось все более упорным по отношению к теплоте. Работа прерывалась как только более половины его содержимого превращалось в бензин и проходило через холодильник. (Это количество было легко

рассчитать благодаря счетчику жидкости (10.) После этого соединение с трубопроводом (17) прерывалось, а кран трубопровода (На), соединенный с компрессором, открывался, и газ медленно улетучивался в компрессор низкого давления (одновременно закрывался трубопровод (9), прерывая связь установки с полученным бензином). Топку гасили, и когда содержимое котла (1) остывало, его сливали. Затем котел очищали от коксового налета и приготавливали к следующему запуску.

Метод крекинга, разработанный Бартоном, положил начало новому этапу в нефтеперерабатывающей промышленности. Благодаря ему удалось повысить в несколько раз выход таких ценных нефтепродуктов, как бензин и ароматические углеводороды.

Источник: Рыжков К.В. 100 великих изобретений. — М.: Вече, 1999. — 528с. — (100 великих).