

ПЕРВЫЕ СИСТЕМАТИЗИРОВАННЫЕ НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕРМИЧЕСКОМУ КРЕКИНГУ

Ахмадова Х.Х.¹, Идрисова Э.У.¹, Мовсумзаде Э.М.², Сыркин А.М.³

¹Грозненский государственный нефтяной технический университет, г. Грозный, Россия (364051. Грозный, ул. Орджоникидзе, 100), e-mail: hava9550@mail.ru

²Российская академия образования, г. Москва, Россия (119121. Москва, ул. Погодинская 8) e-mail: EldarMM@yahoo.com

³Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия (450062, Р. Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1); e-mail: syrkinam@mail.ru

Проанализированы первые научные работы по исследованию процесса термического крекинга в период 1910–1920-е годы. Показано, что основные исследования в этот период были посвящены изучению крекинга в паровой фазе и проводились в основном в США. Недостатком этих работ являлось то, что не была изучена взаимосвязь двух основных факторов – температуры и скорости реакции, что значительно уменьшало научную ценность указанных работ. Установлено, что процесс крекинга в жидкой фазе при промышленном внедрении оказался предпочтительнее, чем парофазный крекинг. Приведены результаты наиболее значимых исследований отечественных и зарубежных исследователей по крекингу в жидкой фазе. Отечественная наука до появления уникального труда А.Н. Саханова и М.Д. Тиличиева – сотрудников Центральной химической лаборатории Грознефти – имела весьма небольшое число экспериментальных работ по крекингу, хотя к началу XX века в России выдающимися инженерами Г.В. Алексеевым, К.И. Лисенко, А.Н. Никифоровым, В.Г. Шуховым, С.Гавриловым было разработано даже аппаратное оформление процесса. Показано, что исследования советских ученых в области термического крекинга заложили научные основы крекинга и способствовали промышленному строительству установок крекинга в СССР. Уникальный труд А.Н. Саханова и М.Д. Тиличиева в области крекинга, обобщающий результаты многолетних исследований грозненских ученых в области термического крекинга, подтверждает их приоритет в разработке научных основ термического крекинга.

Ключевые слова: крекинг парофазный и жидкофазный, факторы, химизм и механизм крекинга, нефть, гудрон, углеводороды, промышленное внедрение, грозненские ученые, исследования Центральной химической лаборатории Грознефти.

THE FIRST SYSTEMATIZED SCIENTIFIC RESEARCH ON THERMAL CRACKING

Akhmadova K.K.¹, Idrisova E.U.¹, Movsumzada E.M.², Syrkin A.M.³

¹Grozny State Oil Technical University, Grozny, Russia (364051. Grozny, street Ordzhonikidze, 100), e-mail: hava9550@mail.ru

²Russian Academy of Education, Moscow, Russia (119121. Moscow, street Pogodinskaya 8); e-mail: EldarMM@yahoo.com

³Ufa State Oil Technical University, Ufa, Russia (450062, R. Bashkortostan, Ufa, street Kosmonavtov, 1); e-mail: syrkinam@mail.ru

The first scientific works on research of process of thermal cracking during the period are analysed the 1910–1920th years. It is shown that the main researches during this period were devoted to cracking studying in a steam phase and were carried out generally to the USA. Lack of these works was that the interrelation of two major factors – temperatures and reaction speeds wasn't studied that considerably reduced the scientific value of the specified works. It is established that cracking process in a liquid phase at industrial introduction was more preferable, than vapor-phase cracking. Results of the most significant researches of domestic and foreign researchers on cracking are given in a liquid phase. Domestic science before emergence of unique work A.N. Sakhanova and M. D. Tilicheev – the staff of the Central chemical laboratory of Grozneft had very small number of experimental works on cracking, though by the XX century beginning in Russia outstanding engineers G. V. Alekseev, K.I. Lisenko, A.N. Nikiforov, V. G. Shukhov, S. Gavrilov developed even hardware registration of process. It is shown that researches of the Soviet scientists in the field of thermal cracking put scientific bases of cracking and promoted industrial building of installations of cracking in the USSR. Unique work A.N. Sakhanova and M. D. Tilicheev in the field of the cracking, generalizing results of long-term researches of the Grozny scientists in the field of thermal cracking, confirms their priority in development of scientific bases of thermal cracking.

Keywords: cracking in the vapour and liquid phase, factors, chemistry and mechanism of cracking, oil, tar,

hydrocarbons, industrial implementation, groznenskie scientists, research of the Central chemical laboratory Groznefti.

Несмотря на начавшее широкое промышленное внедрение процесса крекинга в период 1910–1920е годы и его огромное значение для производства бензина, систематические исследования по этому процессу были немногочисленны и проводились в основном в США.

Американская промышленность, имея огромные возможности для осуществления той или иной технической идеи, обладая развитой научно-технической базой для исследований, имела благодаря этому уже во втором десятилетии XX века самый высокий уровень развития процессов крекирования нефтяного сырья и промышленного их внедрения в мире [1].

Одна из наиболее важных причин, способствующих лидерству США в развитии крекинга, – это мощная организация исследовательских работ, направленных на увеличение производства бензина для растущего быстрыми темпами автомобильного транспорта и улучшение его качества [2].

Громадные суммы выделялись в этой стране на исследовательские работы с целью изыскания промышленного способа переработки мазута на бензин. По ориентировочным оценкам на разработку промышленно применимых крекинг-процессов только в 1928 г. в США было затрачено свыше 40 млн долларов [3].

Для успешного развития бензиновой промышленности было необходимо детальное изучение термических превращений углеводородов, исследования их химии, кинетики и влияния различных факторов на процесс крекирования.

Вопросами термического крекинга индивидуальных углеводородов, нефти, ее дистиллятов и нефтяных остатков с получением автомобильных бензинов и сырья для нефтехимии занимались многие исследователи, как за рубежом, так и в СССР. Однако обобщенного взгляда на сущность процесса крекинга, его химизм, механизм, кинетику, роль отдельных условий и факторов процесса, влияния состава и строения сырья у исследователей не было.

Первые работы в области крекинга были посвящены исследованиям крекинга в паровой фазе.

Первая систематизированная работа Ритмана, Дутона и Дина «Manufacture of Gasoline», опубликованная в 1916 г. в Вашингтоне, относилась к исследованиям крекинга керосиновых и лигроиновых фракций в паровой фазе в широком интервале температур от 450 до 850 °С, причем температуры 450–500 °С были исследованы поверхностно [18].

Предметом более позднего исследования Е.В. Дина и В.А. Джекобса также был крекинг этих фракций в паровой фазе, но уже в более узком температурном интервале от 550 до 650 °С [8].

Эглофф, Твоми и Моор в 1916–1917 гг. проводили исследования крекинга керосина и различных нефтяных фракций в паровой фазе [23]. Несколько раньше Энглер и Спаниер [4] исследовали крекинг в паровой фазе разных лигроиновых и керосиновых фракций при 450–500 °С и атмосферном давлении.

Недостатком этих работ являлось то, что не была изучена взаимосвязь двух основных факторов – температуры и скорости реакции, что значительно уменьшало научную ценность указанных работ.

Осуществление крекинг-процесса в жидкой фазе оказалось экономически более выгодным, чем в паровой фазе, и поэтому жидкофазным процессам крекинга было отдано предпочтение перед парофазными [4]. Интенсивное применение их в промышленности началось с 1913 года со строительством установок крекинга системы Бартона.

Одно из первых систематизированных исследований крекинга в жидкой фазе было сделано Бруксом в 1915 г., исследовавшим разложение нефтяных масел при температурах до 437 °С и давлении до 27 атм [6, 22].

Исследования Лесли и Потхофа [23], появившиеся в печати несколько ранее уникального труда Саханова и Тиличеева, также были направлены на исследования крекинга в жидкой фазе [18].

Лесли и Потхоф исследовали скорость крекинга при 372 °С и 427 °С под давлением до 35 атм. В качестве исходных продуктов были взяты прямогонный газойль, мазут и крекинг-газойли. Кроме весьма важных выводов в области кинетики крекинга авторы экспериментально определили теплоту реакции крекинга, которая оказалась приблизительно равной 500 кал/ г крекинг-бензина.

Белл в своих исследованиях указывает, что в крекинг-процессе играют роль два существенных фактора: температура и время, в течение которых молекулы подвергаются действию этой температуры [5]. Он считал, что давление находится в зависимости от температуры, причем для разложения углеводородов большого удельного веса необходимы более низкая температура и меньшее время, чем для разложения простейших, т.е. давление является как бы второстепенным фактором крекинг-процесса.

В.Б. Льюэс также полагал, что главным фактором при образовании простейших углеводородов из более сложных, определяющих течение процесса крекинга и характер получаемых продуктов, являлась температура. Льюэс подобно Беллу считал давление второстепенным фактором [14, 12]. Он указывал, если вести процесс при атмосферном

давлении, то наиболее благоприятная температура будет 500°C , при которой почти не образуется кокса.

Е.В. Дин и В.А. Джекобс указывали, что выгоднее проводить процесс при повышенном давлении, но слишком его повышать нет смысла [9, 13].

Отечественная наука до появления уникального труда А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева – сотрудников Центральной химической лаборатории Грознефти – имела весьма небольшое число экспериментальных работ по крекингу, хотя к началу XX века в России выдающимися инженерами Г.В. Алексеевым, К.И. Лисенко, А.Н. Никифоровым, В.Г. Шуховым, С.Гавриловым было разработано даже аппаратное оформление процесса [2].

Работа Ю.В. Мельницкого «Разложение парафинистого мазута», опубликованная в 1921 г., относится к крекингу парафинистого мазута при температуре $550\text{--}560^{\circ}\text{C}$ и давлении 5 атм в трубчатой системе [15], с выходом бензина в процессе до 25 %.

Н.Г. Пацуков [17] в 1921 г. исследовал разложение парафинистого мазута в лабораторных условиях, но отсутствие сколько-нибудь определенных данных о времени крекинга делает полученные результаты недостаточно обоснованными [18].

В.Ф. Герр [7] в 1923 г. описал результаты разложения биби-эйбатского и балаханского мазутов, произведенных на установке Квитко, а также произведенные им самим опыты их разложения. В результате этих опытов при давлении 4 атм и температуре 400°C получался продукт с более низкой температурой застывания и около 20 % бензина непредельного характера.

Процесс по этому способу крекинга осуществлялся периодически, что являлось его существенным недостатком.

Одним из основных направлений исследования по крекингу, особенно в американской нефтеперерабатывающей промышленности, являлась разработка технологии процесса крекинга в непрерывном режиме, преимущества которого перед периодическими процессами были очевидны, на что указывает в своей статье В.С. Меликов [16].

Э.Ф. Пыхеле в 1926 г. опубликовал данные о разложении челекенской нефти, грозненского парафинистого и сураханского мазутов при атмосферном давлении и температуре $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$, также показывающих возможность понижения температуры застывания разлагаемого продукта с одновременным получением 4–6,5 % бензина [18].

В том же году были опубликованы первые результаты исследований в области крекинга, полученные в Центральной химической лаборатории Грознефти, которые представляли огромную ценность для разработки отечественной технологии крекинга [19].

Результаты исследований К.В. Кострина в 1927 г. по осуществлению легкого крекинга сураханской нефти при атмосферном давлении в трубчатой установке, предназначенной для

прямой перегонки нефтей на заводе № 2 имени Джапаридзе 1-й группы заводов Азнефти [13], показали технологическую гибкость процесса крекинга и возможность его осуществления на оборудовании других процессов [11].

В результате осуществления опытно-промышленного пробега на установке прямой перегонки нефти было получено 33,5 % крекинг-дистиллята. Крекинг-остаток процесса представлял собой хороший топочный мазут со значительно пониженной против исходного мазута температурой застывания на 12 °С (-9°С), с несколько меньшим содержанием акцизных смол (8,5 %) и с повышенным удельным весом (0,8798) и вязкостью (при 50 °С по Энглеру - 2,25) [13,21].

Промышленное внедрение процесса термического крекинга в СССР сдерживалось разными причинами экономического и политического характера. Одна из основных причин – это отсутствие широкого спроса на бензин из-за отставания в развитии отечественной автомобильной и авиационной промышленности. Другая немаловажная причина, сдерживающая развитие крекинга, существующее в СССР мнение, что крекинг-бензин является лишь суррогатом натурального бензина, моторным топливом второго сорта [16].

Однако, несмотря на значительное отставание в промышленном внедрении установок крекинга, в СССР большое внимание уделялось научным исследованиям в этой области.

В 1926–1928 гг. в Центральной химической лаборатории Грознефти под руководством А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева были проведены серьезные научно-исследовательские работы по технологии термического крекинга.

Результаты этих исследований изложены в трудах Центральной химической лаборатории «Итоги исследования грозненских нефтей», опубликованных в 1927 г., в которых глава «Крекинг грозненских нефтяных продуктов» была посвящена крекингу различных фракций грозненской нефти [20], и в книге А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева «Крекинг в жидкой фазе», опубликованной в 1928 г. и являющейся до сих пор настольной книгой нефтепереработчиков [18].

В этой книге впервые всесторонне и подробно рассмотрены вопросы влияния основных факторов на процесс крекинга с приведением подробной методики исследования по каждому из факторов. Эта весьма обстоятельная работа А.Н. Саханова и М.Д. Тиличеева освещала вопрос о крекинге с такой полнотой, что оставляла позади большинство опубликованных исследований в этой области [10].

Для выяснения основных закономерностей, управляющих явлениями крекинга, ими был изучен крекинг различных фракций нефти.

А.Н. Сахановым и М.Д. Тиличевым было также подробно исследовано влияние основных факторов на процессы уплотнения, коксообразования в процессе крекинга,

изучены различные формы крекинга от наиболее легких форм до форм наиболее глубоких с почти полным превращением продукта в бензин, кокс и газы.

Показано, что первая форма крекинга применяется для понижения вязкости или температуры застывания нефтетоплива. Вторая форма крекинга применяется для получения бензина и нефтетоплива, третья – для получения бензина и кокса. Показано, что для различных форм крекинга применяется различная заводская аппаратура. Выбор той или иной формы крекинга находится в большой зависимости от ряда местных условий и конъюнктуры рынка.

А.Н. Саханов и М.Д. Тиличев показали, что исследование различных нефтей и нефтепродуктов в отношении крекинга должно быть индивидуально и детально разработано, и в исследованиях всеми исследователями должна применяться единая методика.

Саханов А.Н. и Тиличев М.Д. большое внимание уделяли исследованию химизма процесса. Ими показано, что все многообразие реакций крекинга сводится к двум основным направлениям: к реакциям расщепления, с образованием более легких продуктов, и к реакциям уплотнения и конденсации, конечной стадией которых является образование кокса. Они рассматривают химизм крекинга с точки зрения исследования этих двух основных направлений процесса. Ими подробно изучены реакции разложения парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов. Большое внимание уделено описанию влияния различных физико-химических факторов на направление и химизм крекинга и изучению химического состава продуктов крекинга.

В трудах Центральной химической лаборатории Грознефти приводится обзор по основным промышленным системам крекинга, применяемым в 1920-е годы в нефтеперерабатывающей промышленности разных стран, с описанием основного оборудования и принципиальных технологических схем процесса [18].

Этот уникальный труд, обобщающий результаты многолетних исследований грозненских ученых в области термического крекинга, подтверждает их приоритет в разработке научных основ термического крекинга. Эти исследования [18, 20] заложили фундамент для промышленного строительства установок термического крекинга в СССР.

Список литературы

1.Ахмадова Х.Х., Сыркин А.М., Мусаева М.А. Развитие систем жидкофазного крекинг-процесса // Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития (коллективная монография). – Ставрополь, 2012. – С. 8.

2. Ахмадова Х.Х., Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Предпосылки создания процесса термического крекинга // Социально-гуманитарные проблемы современности: человек, общество и культура. Монография / отв. ред. Я.А. Максимов. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2011. – Кн. 3. – С. 58.
3. Ахмадова Х.Х., Турлуев Р.А-В., Сыркин А.М. // История науки и техники. – 2007. – № 1. – С. 108.
4. Ахмадова Х.Х., Турлуев Р.А-В., Сыркин А.М. // История науки и техники. – 2007. – № 6, спецвыпуск № 1. – С. 72.
5. Белл. А.Б. Американские методы переработки нефти. – М.: Гос. научно-технич. горно-геолого-нефтяное издательство, 1925. – 167 с.
6. Брукс Б.Т. // Chem. and Met. Eng. 1926. – Март. – С. 169.
7. Герр В.Ф. // Азерб. Нефт. Хоз. – 1923. – № 11. – С. 85.
8. Дин и Джекобс. О крекинге. Изд. Совета Нефтяной Промышленности, 1924.
9. Дин Е.В., Джекобс В.А. Получение бензина из тяжелых нефтяных продуктов посредством крекинга // О крекинге. – М.; Л., 1924. – 86 с.
10. Добрянский А., Мурреев А. // Нефтяное хозяйство. – 1927. – № 3. – С. 411.
11. Захаренко А.Г., Мищенко К.В. // Азерб. Нефт. Хоз. – 1927. – № 4. – С. 42.
12. Кострин К.В. О крекинг-процессе при низких давлениях // Азерб. Нефт. Хоз. – 1925. – № 2. – С. 79.
13. Кострин К.В. // Нефтяное хозяйство. – 1927. – № 1. – С. 39.
14. Льюэс В.Б. Химизм крекинг-процесса // О крекинге. – М.; Л., 1924. – 86 с.
15. Мельницкий Ю.В. // Нефтяное и Сланцевое Хозяйство. – 1927. – № 1–4.
16. Меликов В.С. // Азерб. Нефт. Хоз. – 1924. – № 5–6. – С. 49.
17. Пацуков Н.Г. // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1921. – № 9–12.
18. Саханов А.Н., Тиличев М.Д. Крекинг в жидкой фазе. – М.; Л.: Нефтяное изд. НТУ ВСНХ СССР, 1928. – 371 с.
19. Саханов А.Н., Тиличев М.Д. // Нефтяное и сланцевое хозяйство. – 1926. – № 11–12. – С. 704.
20. Саханов А.Н., Тиличев М.Д. Итоги исследования грозненских нефтей. – М.; Л.: СНП, 1927. – 651 с.
21. Сыркин А.М., Абубакарова З.Ш., Ахмадова Х.Х. Становление промышленных процессов термического крекинга на Кавказе. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2012. – 200 с.
22. Brooks B.T. // J. Ind. Engin. Chem, 1915, no. 7, pp. 180.
23. Leslie. Motor Fuels. 1924. P. 278.

Рецензенты:

Махмудова Л.Ш., д.т.н., профессор, заведующая кафедрой «Химическая технология нефти и газа», декан технологического факультета, ФГБОУ ВПО Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М. Д. Миллионщикова, г. Грозный.

Грудников И.Б., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Нефтехимия и химическая технология», ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа.