

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

НОВЫЕ ПОВОЛЖСКИЕ НЕФТИ И СТУПЕНЧАТЫЙ ПАРАФАЗНО-ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ИХ (ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНОВ, ГАЗОВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ)

В предыдущем нашем сообщении о поволжских нефтях мы отметили, что при однократном парафазно-окислительном крекинге их керосинового дистиллата при 550° получается продукт с содержанием бензина 35,0%, что соответствует выходу на сырье 28,3%, причем содержание серы с 0,98% в исходном веществе падает до 0,42% в полученном крекинг-бензине, что затем при обработке хлористым цинком может быть снижено до 0,1%.

В настоящее время мы произвели трехкратный крекинг керосинового дистиллата сызранской нефти, причем изучили его последовательно—по ступеням. Температура, которую мы взяли для этого исследования, была в одной серии опытов 550° , в другой 600° .

Эти опыты дали весьма интересные результаты для будущей промышленной переработки нефтей во Втором Баку, и поэтому мы сочли полезным сообщить о них.

Для опытов была взята сызранская нефть с удельным весом d_4^{20} 0,837, с вязкостью $\epsilon_{10} = 10,5$, $\epsilon_{20} = 5,1$, $\epsilon_{50} = 2,0$, с температурой вспышки $+10^{\circ}$, с содержанием серы 2,16%.

Керосиновый дистиллат из указанной нефти, получающийся в количестве около 20%, характеризовался следующими данными.

Он дал при разгонке по Энглеру следующие фракции: $200-210^{\circ}-1,0\%$; до $220^{\circ}-2,0\%$; до $230^{\circ}-3,5\%$; до $240^{\circ}-6,0\%$; до $250^{\circ}-8,0\%$; до $260^{\circ}-9,5\%$; до $270^{\circ}-11,0\%$; до $280^{\circ}-14,5\%$; до $290^{\circ}-17,0\%$; до $300^{\circ}-19,2-20,0\%$ (в расчете на сырую нефть).

Если же считать на самый керосин, как сырье для крекинга, то в нем было следующее соотношение фракций: $200-210^{\circ}-5,0\%$; до $220^{\circ}-10,0\%$; до $230^{\circ}-17,5\%$; до $240^{\circ}-30,0\%$; до $250^{\circ}-40,0\%$; до $260^{\circ}-47,5\%$; до $270^{\circ}-55,0\%$; до $280^{\circ}-72,9\%$; $290^{\circ}-85,0\%$; до $300^{\circ}-100\%$.

Групповой состав его был: ароматических углеводородов 21,9%, метановых 16,2%, алициклов 59,3%, непредельных углеводородов 2,6%.

Он содержал серу в количестве от 0,98 до 1,02%. Крекинг совершался в аппарате с железной трубкой длиной в 1 м и сечением в 2 см при скорости пропускания продукта 100 г/час с введением воздуха в количестве 200 л на каждый 1 кг керосинового дистиллата.

Выхода газов даются в сводках с вычетом азота.

Крекинг при 550°

Первичный крекинг. В результате этого крекинга на 1 кг сырья было получено жидких продуктов 80,0%, газов 74 L (16% по весу).

Жидкая часть при фракционировании дала: бензина (76—200°) 28,3%, керосина (200—300°) 45,2%, остатка (выше 300°) 6,5%.

Серы в бензине оказалось 0,417%, в керосине 1,02%.

Вторичный крекинг. Оставшаяся от первичного крекинга керосиновая фракция (в количестве 452 г) была подвергнута вторичному крекингу, в результате чего дала жидких продуктов 74,3%, газов 22% по весу (или на первоначальный продукт—10,0%).

Жидкая часть при фракционировании дала: бензина 20,1% (или на первоначальный продукт—9,8%), керосина 45,2% (или на первоначальный продукт—20,4%), остатка 9,0% (или на первоначальный продукт—4,1%).

Серы в бензине оказалось 0,416%, в керосине 1,01%.

Третичный крекинг. Оставшаяся от вторичного крекинга фракция (в количестве 204 г) была подвергнута третичному крекингу, в результате чего дала жидких продуктов 86,0%, газов 10,4% по весу (или на первоначальный продукт—2,0%).

Жидкая часть дала при фракционировании: бензина 14,7% (или на первоначальный продукт—2,9%), керосина 60,4% (или на первоначальный продукт—12,4%), остатка 10,9% (или на первоначальный продукт—2,1%).

Серы в бензине оказалось 0,414%, в керосине 1,00%.

Подводя итоги всему приведенному, можно видеть, что в результате трехступенчатого крекинга при 550° получилось на исходное сырье:

Бензин (76—200°)	41,0%	} Содержание серы в исходном сырье 1,02% снизилось в бензине до 0,41%
Керосин (200—300°)	12,4%	
Остатки (выше 300°)	12,7%	
Газы	28,1%	
Итого	94,2%	

Из керосина и остатков путем дополнительного крекинга может быть получено еще некоторое количество бензина.

При отборе бензина до 220° выход его доходит до 50%. В то время, как при жидкофазном крекинге под давлением получается до 50% более высококипящих продуктов, здесь при парафазно-окислительном крекинге тяжелых продуктов получается лишь 12,7%.

Газы, получающиеся при парафазно-окислительном крекинге, богаты непредельными углеводородами (последних в этих газах—около 50%); из них этилена около 18%, пропилена 20%, бутиленов и амиленов около 12%. Благодаря этому эти газы представляют большую ценность для химических синтезов.

Сера в бензине содержится в среднем 0,41%; это является значительным снижением сравнительно с исходным продуктом, в котором серы до 1,02%; но и это количество после обработки бензина в паровой фазе хлористым цинком на коксе снижается до 0,1%.

Крекинг при 600°

Первичный крекинг. При крекинге в 600° на 1 кг сырья было получено: жидких продуктов 72,3%; газов 183 L (24% по весу).

Жидкая часть при фракционировании дала: бензина (60—200°) 30,7%, керосина (200—300°) 35,4%, остатка (выше 300°) 6,5%.

Серы в бензине оказалось 0,360%, в керосине 0,945%.

Вторичный крекинг. Оставшаяся от первоначального крекинга керосиновая фракция (в количестве 354 г) была подвергнута вто-

ричному крекингу, в результате чего дала жидких продуктов 72,1%, газов 24,5% по весу (или на первоначальный продукт—7,9%).

Жидкая часть при фракционировании дала: бензина 15,0% (или на первоначальный продукт—5,3%), керосина 48,7% (или на первоначальный продукт—17,2%), остатка 8,4% (или на первоначальный продукт—2,9%).

Серы в бензине оказалось 0,360%, в керосине 0,944%.

Третичный крекинг. Оставшаяся от вторичного крекинга керосиновая фракция (в количестве 172 г) была подвергнута третичному крекингу, в результате чего дала жидких продуктов 71,0%, газов 25,0% по весу (или на первоначальный продукт—4,3%).

Жидкая часть при фракционировании дала: бензина 13,4% (или на первоначальный продукт—2,2%), керосина 48,4% (или на первоначальный продукт—8,3%), остатка 9,2% (или на первоначальный продукт—1,6%).

Серы в бензине оказалось 0,360%, в керосине 0,940%.

В итоге—в результате трехступенчатого крекинга при 600°—получилось на исходное сырье:

Бензин (60—200°)	38,0%	} Содержание серы в исходном сырье 1,02% снизилось в бензине до 0,36%
Керосин (200—300°)	8,3%	
Остатки (выше 300°)	11,0%	
Газы	36,2%	
Итого	93,7%	

Путем дополнительного крекирования полученного керосина и остатков может быть получено еще некоторое количество бензина.

При отборе бензина до 220° выход последнего повышается до 46%.

Тяжелого остатка в результате всех трех ступеней крекирования при 600° получилось 11,0%.

Полученные газы богаты непредельными углеводородами; общее содержание непредельных доходит до 58%, что представляет большую ценность для химических целей.

Серы в бензине содержится около 0,36%, а в исходном продукте было 1,02%; после обработки хлористым цинком содержание серы снижается до 0,1%.

В заключение опытов трехступенчатого крекирования сызранской нефти по парафазно-окислительному методу следует отметить следующие характерные моменты.

1. Продукт при парафазно-окислительном крекинге весьма мало уплотняется и не загрязняется ни коксом, ни сажей, вследствие чего как после первой ступени крекинга, так и после второй и даже третьей ступени он, за выделением бензина, остается почти таким же подвижным, каким был в самом начале—до крекинга; но состав его всетаки постепенно меняется, в частности, в бензиновой фракции до 200° нарастает количество ароматических углеводородов: при 550°—с 22,0% после первого крекинга до 25,6% после второго крекинга и до 29,1% после третьего крекинга; при 600°—с 23,0% после первого крекинга до 27,9% после второго крекинга и до 33,7% после третьего крекинга.

2. При рециркуляции всего в 70% получается в каждой отдельной фракции бензина: при 550° после первого крекинга 28,3%, после второго крекинга 20,1%, после третьего крекинга 14,7%; при 600°—после первого крекинга 30,7%, после второго крекинга 15,0%, после третьего крекинга 13,4%.

3. Газы при парафазно-окислительном крекинге сызранской нефти, считая на отдельные порции, получают в следующих количествах: при 550° после первого крекинга 16,0%, после второго крекинга 22,0%, после третьего крекинга 10,4%; при 600°—после первого крекинга 24,0%, после второго крекинга 24,5%, после третьего крекинга 25,0%.

4. Сера при ступенчатом парафазно-окислительном крекинге сызранской нефти распределяется следующим образом: из 1,02% серы первоначального керосинового дистиллата после каждого крекинга при 550° остается в бензине 0,41%; при 600° остается в бензине 0,36%, из чего видно, что при окислительном крекинге совершается сильная деструкция сернистых соединений, с понижением серы в бензинах в 2,5 раза при 550° и почти в 3 раза при 600°. После обработки бензина хлористым цинком содержание серы снижается до 0,1%.

Из приведенных табличек суммарных выходов отдельных продуктов можно видеть, что парафазно-окислительный крекинг поволжских нефтей может оказать ценные услуги как для нефтяной промышленности и энергетических целей в деле получения больших выходов высококачественных бензинов, с значительным понижением серы в них, так и для химической промышленности, в целях получения значительных количеств высококачественных газов, из которых могут быть получены ценные растворители и ценные сырьевые материалы для ряда органических синтезов.

В работе приняли участие В. А. Полонникова и К. П. Юдина.

Поступило
27 XI 1939