

ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

1. ТЕРМИЧЕСКАЯ
2. БИОХИМИЧЕСКАЯ
3. ХИМИЧЕСКАЯ

ПОД ДЕЙСТВИЕМ:

1. КАТАЛИЗАТОРОВ
2. ИНИЦИАТОРОВ
3. ФЕРМЕНТОВ (КОФЕРМЕНТОВ, БИОКАТАЛИЗАТОРОВ)
4. РЕАГЕНТОВ

НО ПРИ ЭТОМ РАЗРЫВ СВЯЗИ МОЖЕТ ПРОИСХОДИТЬ ТОЛЬКО ПО ГОМОЛИТИЧЕСКОМУ ЛИБО ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОМУ МЕХАНИЗМУ С ОБРАЗОВАНИЕМ РАДИКАЛОВ ЛИБО ИОНОВ

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

Определяется энергией Гиббса образования углеводородов из простых веществ (кДж/моль)

Зависимость от температуры:

$$\Delta G_{\text{о}}^{\text{і ао}} = \hat{A} + \hat{A}C$$

Коэффициенты можно найти, если известна энергия Гиббса при темп. 298 и 700К

Например:

Зная уравнение зависимости энергии Гиббса реакции крекинга какого-либо углеводорода от температуры можно найти T при который возможен крекинг этого углеводорода

Крекинг пентана с обр. метана и бутена



$$\Delta G_0^{\text{í áð}} = A + B \quad (1)$$

В справочнике находим Эн.Г образования всех 3 веществ при T 298 и 700K
Это +29485 и – 28743 кДж/моль, соответственно

Решаем систему уравнений

$$G_{298} = A + B_{298}$$

$$G_{700} = A + B_{700}$$

Находим $A = 72621$, $B = 144,8$ Подставляем в уравнение (1)

Следовательно, при $G = 0$, температура выше которой возможно протекание реакции крекинга в данном направлении равна 510 K

Химизм и механизм термических превращений углеводородов и других компонентов нефти и газа

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ:

1. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ
2. КОКСОВАНИЕ
3. ПИРОЛИЗ

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Устаревший процесс - Т.КР. мазута под давлением с образованием бензина.

Сейчас Т.КР. тяжелых очищенных дистиллятов нефти главная цель получение не бензина, а крекинг-остатка с низким содержанием асфальтенов, и далее игольчатого кокса (высок. степ. чистоты и механич. прочности)

Легкий крекинг гудрона (висбрекинг) **T 450-480°C P 0.2 МПа малое время контакта**

– получение

Небольшого кол-ва газа
бензина,
дизельной фракции

20%

Котельного топлива

80%

Коксование

Условия

450-550°C небольшое давление, близкое к атмосферному

Процессы коксования нефтяных остатков

Получение

Электродного кокса (выход 10-40%)

Газ (10-20%)

Дистилляты коксования (50-70%)

ПИРОЛИЗ

Условия:

T 700-900 °C $P \sim 0.1$

МПа

Сырье:

**бензин прямой перегонки
Керосино-газойлевые фракции,
Природные и попутные газы**

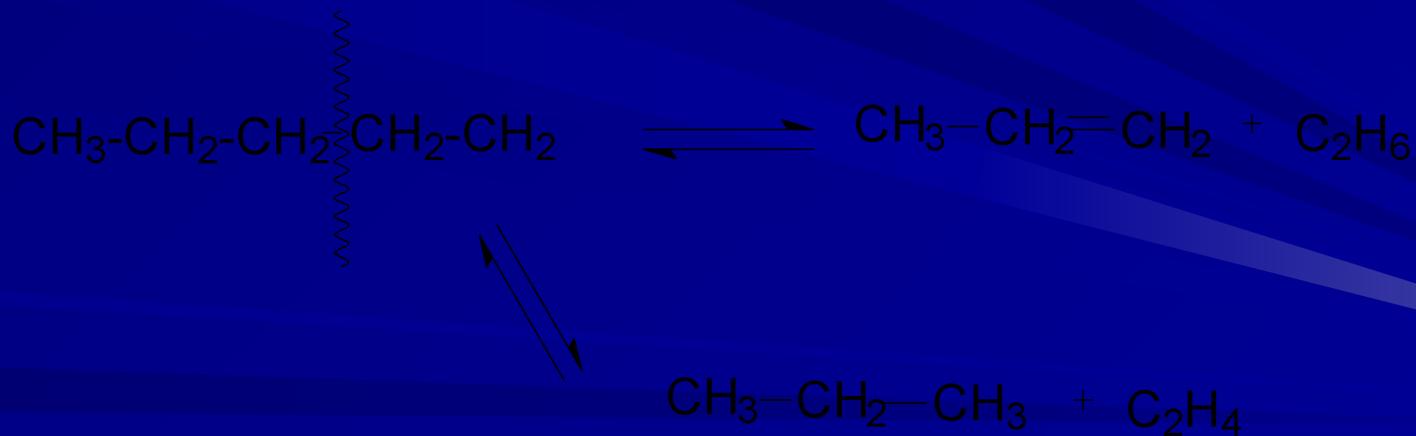
Получение газообразных олефинов (гл.о этилена)

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Алканы

Расщепляются по связям C-C и C-H

При крекинге (расщепление C-C) из алкана образуются алкен и алкан :



При C-H распаде идет реакция дегидрирования



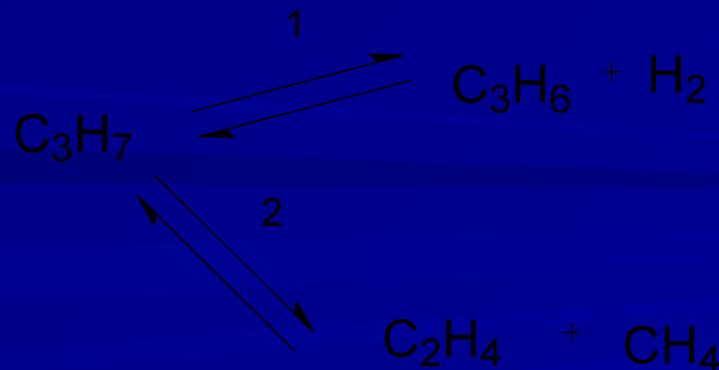
Для низших алканов дегидрирование доминирует
Для высших алканов преобладает реакция крекинга.

Наиболее термически устойчив метан Твыше 560oC (900oC)

Этан Тдестр. более 500oC (800 оптим). Основная реакция - дегидрирование



Пропан расщепляется легче, чем метан и этан по C-C (450oC)



Начиная с пентана расщепление по C-C становится преобладающим

Относительная скорость крекинга:

Число ат С	5	6	7	8	10	12	20
V	1	4	9	10	32	46	120

Уменьшается энергия диссоциации C-C с ростом числа атомов углерода

Место разрыва определяется энергиями связей, энергиями переходных состояний, изомерией молекулы, условиями процесса

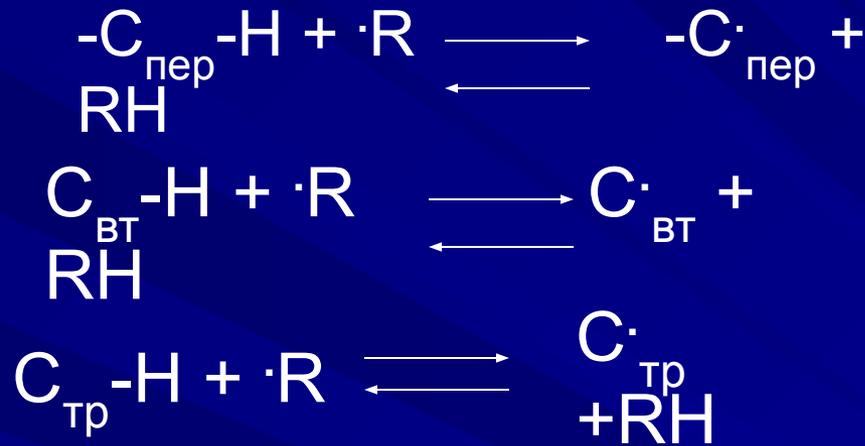
Изомеризация радикалов

Первичные изомеризуются в более стабильные вторичные.
Внутримолекулярная миграция атомов H

Реакции радикалов с молекулами УВ – передача цепи



Относительные скорости отрыва атомов H от первичного, втор. и третичного атомов C при 600°C находятся в соотношении 1 : 2 : 10



Легкость разрыва связей С-Н при соударении с радикалом характеризуются константами скоростей соответствующих реакций

$$\hat{E}_{\text{пер}} = a_{\text{пер}} \cdot e^{-A_{\text{пер}}/RT};$$

K - константы скорости образования
 a – предэкспоненциальные множители
 $a_{\text{пер}} \approx a_{\text{вт}} \approx a_{\text{тр}}$

$$\hat{E}_{\text{вт}} = a_{\text{вт}} \cdot e^{-A_{\text{вт}}/RT};$$

E – энергии активации реакции отрыва атом Н

$$\hat{E}_{\text{тр}} = a_{\text{тр}} \cdot e^{-A_{\text{тр}}/RT};$$

Энергии активации можно вычислить по ур-ю Семенова-Поляни для экзотермических еакций

$$E=11,5-0,25Q$$

Q - тепловой эффект реакции

Вычислив энергии активации можно найти отношения констант скоростей отрыва ат Н и найти относительные скорости отрыва соответствующих атомо

$$K_{пер} : K_{вт} : K_{тр} = V_{пер} : V_{вт} : V_{тр}$$

Относительные скорости отрыва ат Н от первичного, втор. и третичного атомов С при **600оС** находятся в соотношении 1 : 2 :10 (по Райсу, велико влияние Т)

Пример: Рассмотрим расчет относит. Скоростей отрыва первичных, вторичных и третичн. ат.Н при 600оС (873К). Сравним с данными Райса

Известно:

$$Q_{\dot{\alpha}} = 21 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_{\alpha} = 42 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_{\ddot{\alpha}} = 57 \text{ кДж/моль}$$

Расчитанные по формуле Семенова-Поляни значения энергий активации:

$$E_{i\text{a}o} = 43 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{a0} = 38 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{o0} = 33 \text{ кДж/моль}$$

Находим отношения констант скоростей реакции, которые равны отношению скоростей отрыва атомов Н

$$\begin{aligned} V_{a0} / V_{i\text{a}o} &= \hat{E}_{a0} / \hat{E}_{i\text{a}o} = e^{(E_{i\text{a}o} - E_{a0}) / RT} = \\ &= 10^{(43000 - 38000) / (19,11 \cdot 873)} = 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{o0} / V_{i\text{a}o} &= \hat{E}_{o0} / \hat{E}_{i\text{a}o} = e^{(E_{i\text{a}o} - E_{o0}) / RT} = \\ &= 10^{(43000 - 33000) / (19,11 \cdot 873)} = 4 \end{aligned}$$

Сравним: по Райсу 1 : 2 : 10, т.е. отношения третичного с первичным не совпадают. Он использовал эн. Диссоциации (это неточно), а мы энергии активации.

Зная относительные **скорости** отрыва различных атомов **водорода** можно
 рассчитать относительные **вероятности** их отрыва и, следовательно
 относительные **вероятности образования** соответствующих **радикалов**

$$W_{\text{H}_1} = V_{\text{H}_1} \cdot n_{\text{H}_1}$$

$$W_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{H}_2}$$

$$W_{\text{H}_3} = V_{\text{H}_3} \cdot n_{\text{H}_3}$$

W - относительная вероятность отрыва атома водорода

V - относительная скорость отрыва атома водорода

n - относительное количество атомов водорода

Зная относительные вероятности можно рассчитать состав продуктов термического крекинга алканов. Расчетные данные хорошо коррелируют с экспериментом

В) Обрыв цепи

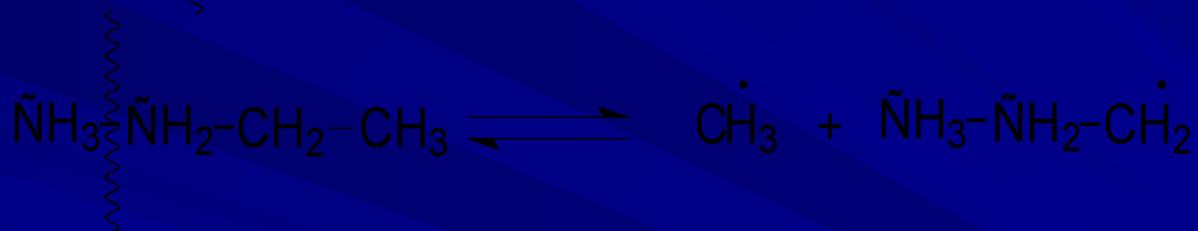
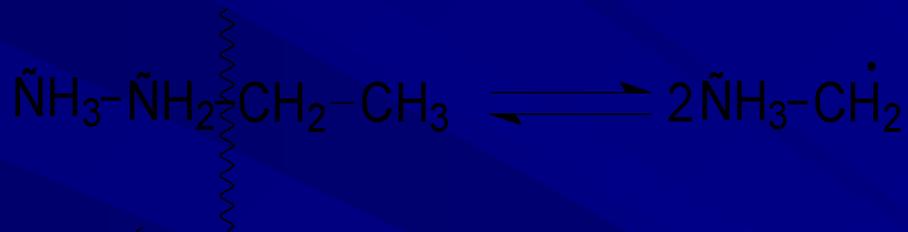
Происходит при столкновении радикалов, когда их концентрация в системе становится значительной. **Рекомбинация либо диспропорционирование**



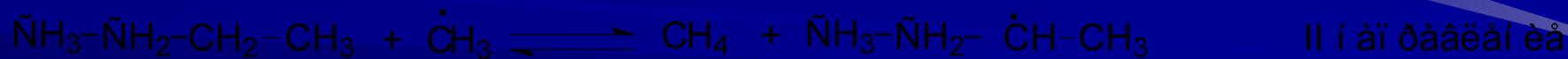
Рассмотрим **термический крекинг бутана** при $T = 500-600^\circ C$



Зарождение цепи:



Столкновение свободных радикалов с молекулами бутана – развитие цепи



Первичный бутил распадается с образованием этилена и этана



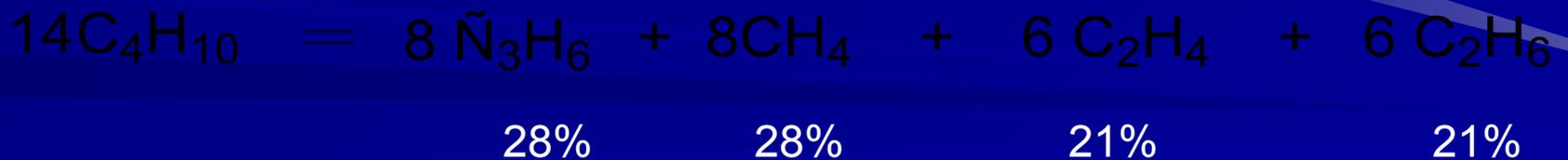
Вторичный бутил распадается с образованием пропилена и метана



Соотношение между продуктами распада бутила и втор-бутила определяется соотношением вероятностей их образования

$$\frac{W_{\text{втор.бут.}}}{W_{\text{н-бут.}}} = \frac{V_{\text{втор.}} n_{\text{втор.}}}{V_{\text{н-бут.}} n_{\text{н-бут.}}} = \frac{2 \cdot 4}{1 \cdot 6} = \frac{8}{6}$$

Из 14 мол бутана 8 превращаются во втор.бутил и дают пропилен и метан ,
А 6 мол превращаются в н-бутил и затем в этилен и этан:



Термические превращения алкенов

