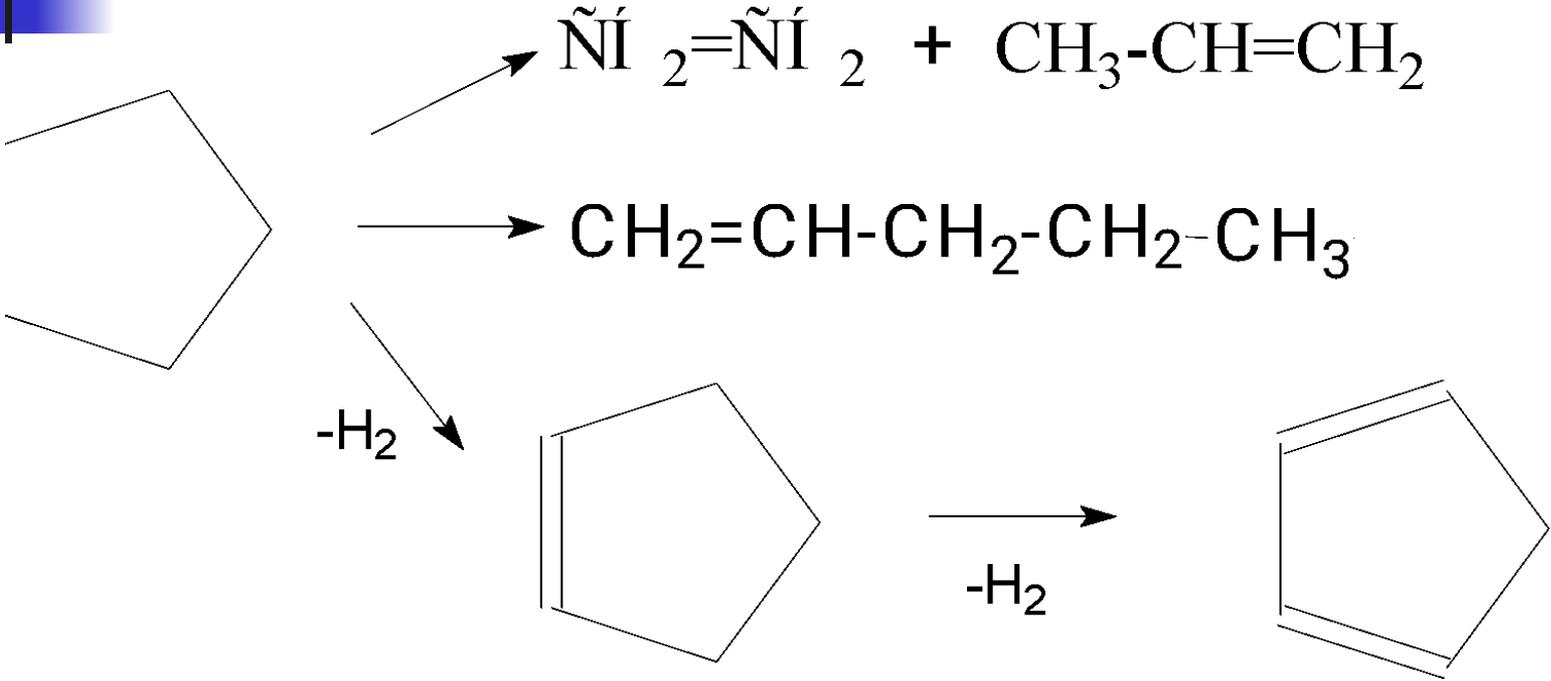
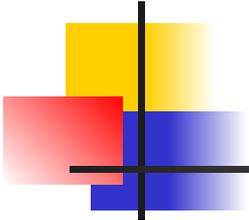


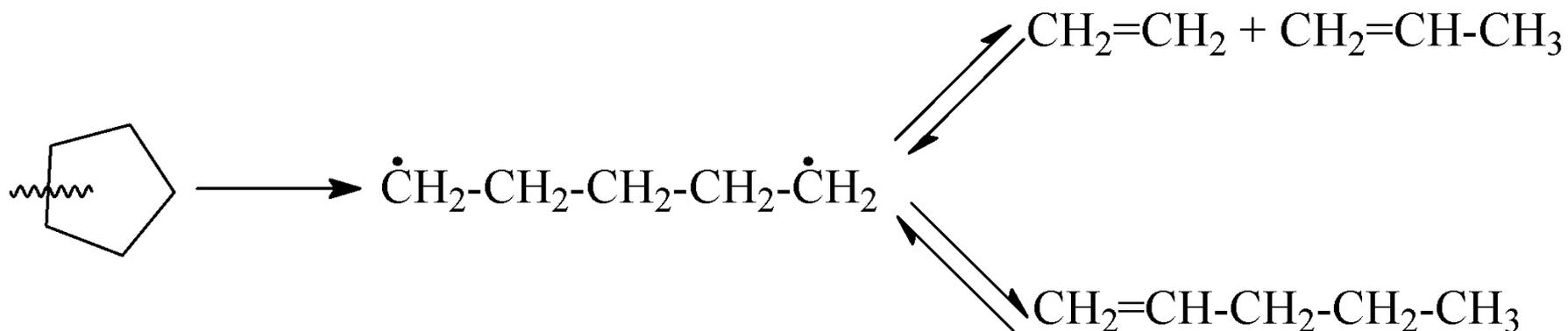
# Нафтен



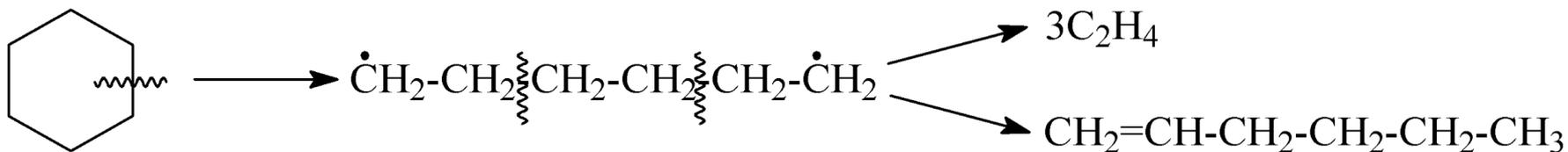
Термически стабильнее **алканов**

## Механизм распада

До 700-750°C **радикальный** (но не цепной)



Быстрая стабилизация образующихся радикалов

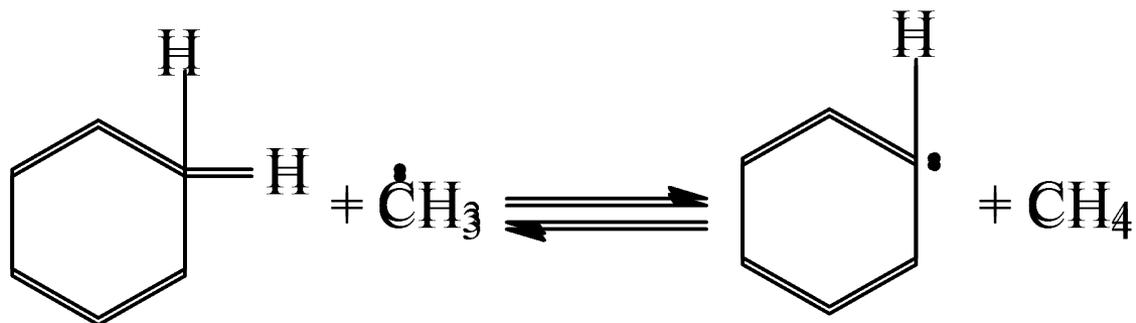
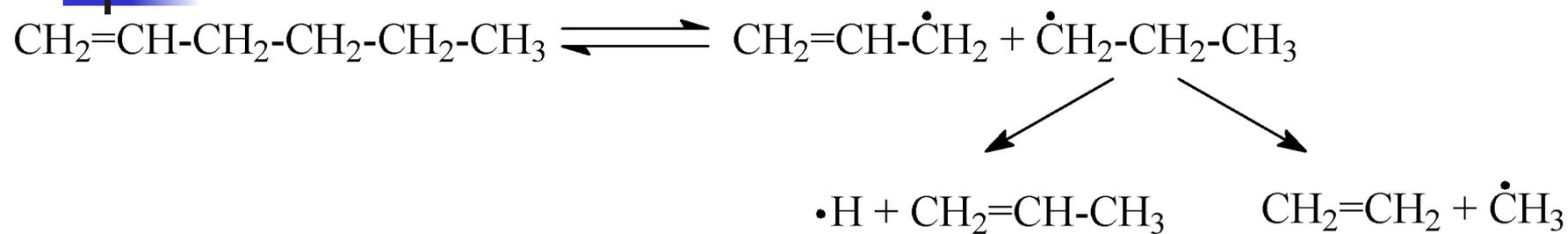


Однако при накоплении в реакционной смеси олефинов

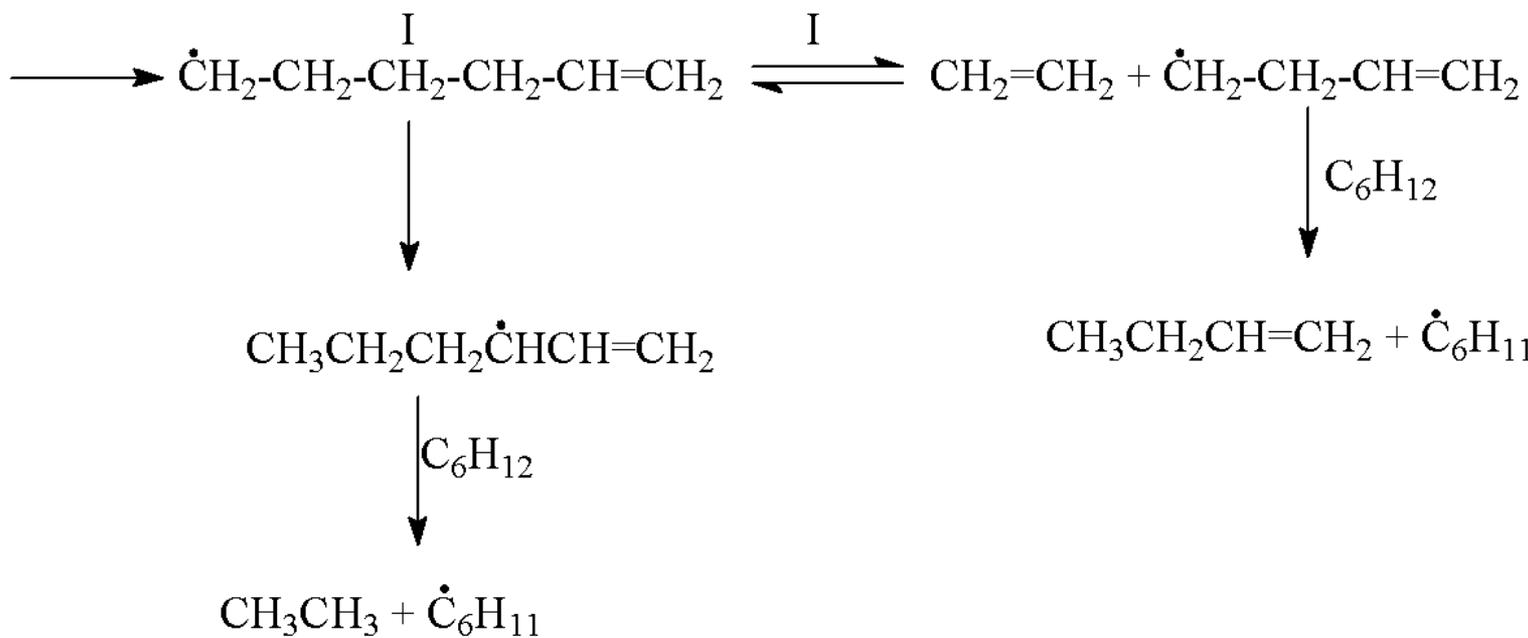
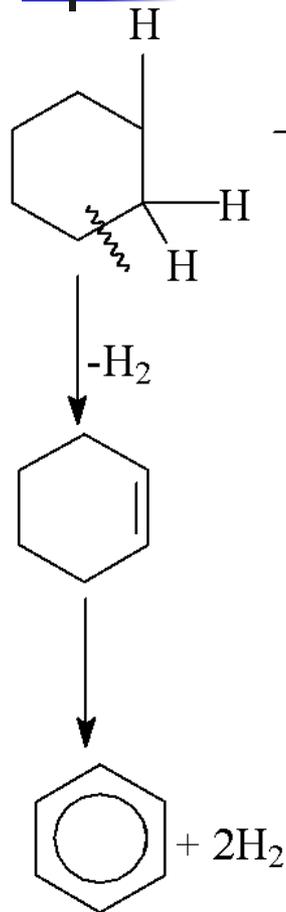
(слабая  $\beta$ -C-C связь) может быть радикально-цепной механизм

Повышение  $T$  крекинга выше  $750^\circ\text{C}$  приводит к увеличению вероятности рад-цеп. механизма

Повышение T крекинга выше 750oC приводит к увеличению вероятности рад-цеп. механизма



# Циклогекса





## Алкилциклопентаны и алкилциклогексаны

### Радикально-цепной механизм

Зарождение цепи начинается с разрыва боковой С-С связи

### Бициклические нафтены

**Подвергаются дециклизации и дегидрированию**

Продукты: смесь УВ ряда бензола, олефинов, нафталина



## Термические превращения ароматических углеводородов

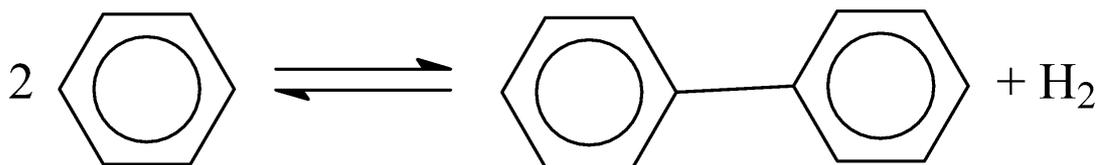
**АУ обладают высокой термической  
стабильностью**

Незамещенные стабильнее замещенных

Самая слабая связь – С-Н

$E_{\text{диссоц. С-Н}} = 427 \text{ кДж/моль}$

$E_{\text{диссоц. С-С}} = 494 \text{ кДж/моль}$



Поэтому в условиях **пиролиза** основная реакция - дегидроконденсация

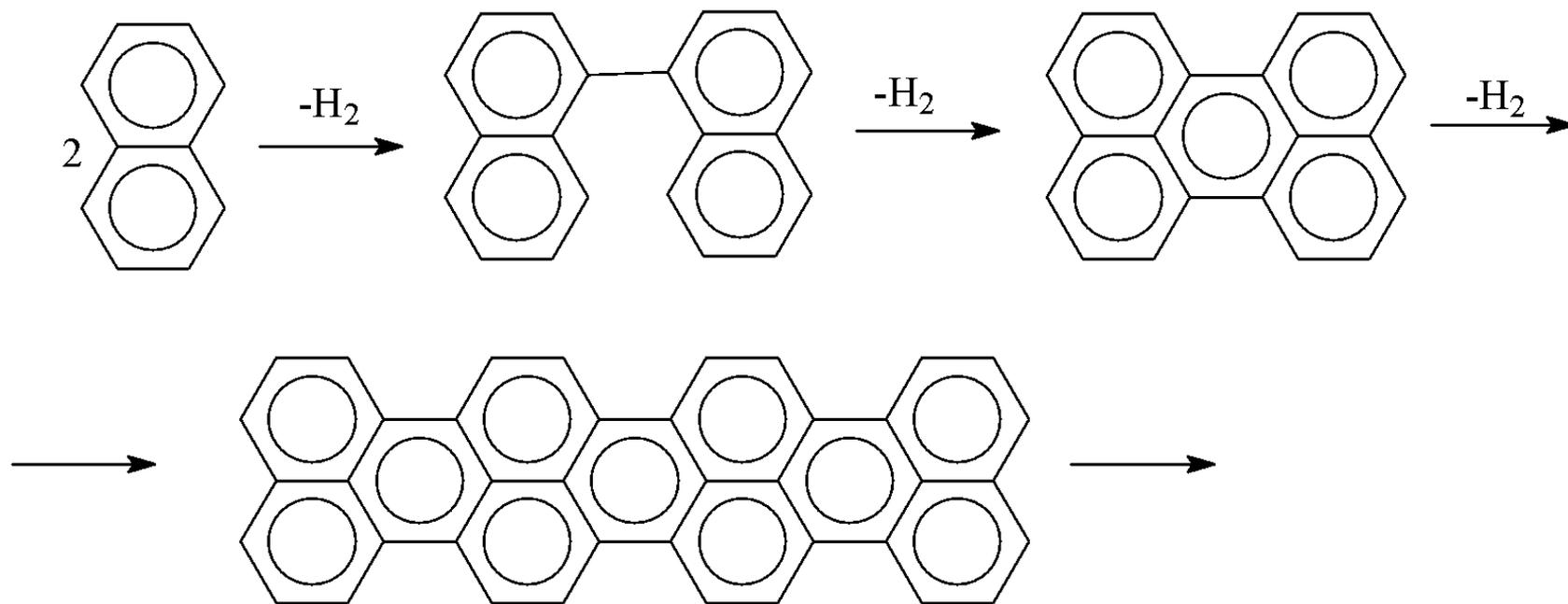
Продукты: дифенил

## В основе процесса образования «кокса»

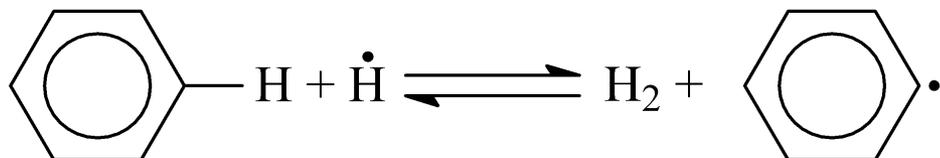
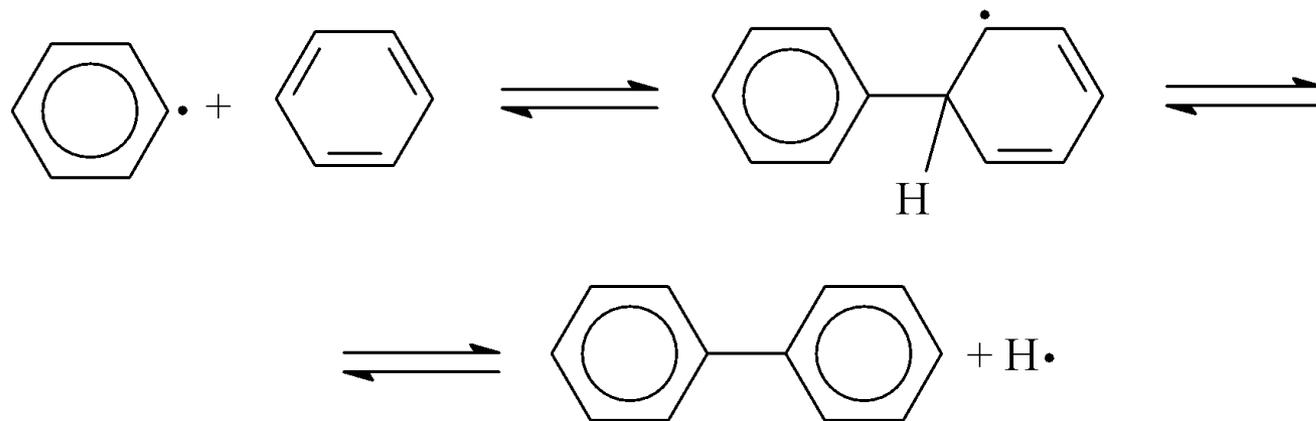
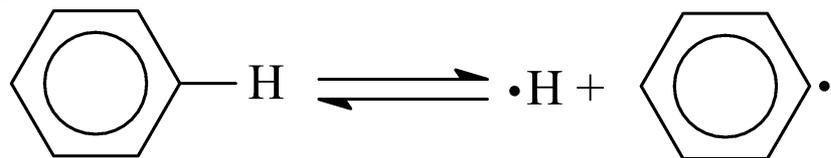
### при крекинге или пиролизе

лежат реакции дегидроконденсации АУ и реакции диенового синтеза

«Кокс» - поликонденсированная ароматическая система, образовавшаяся в процессе дегидроконденсации ароматич ядер:



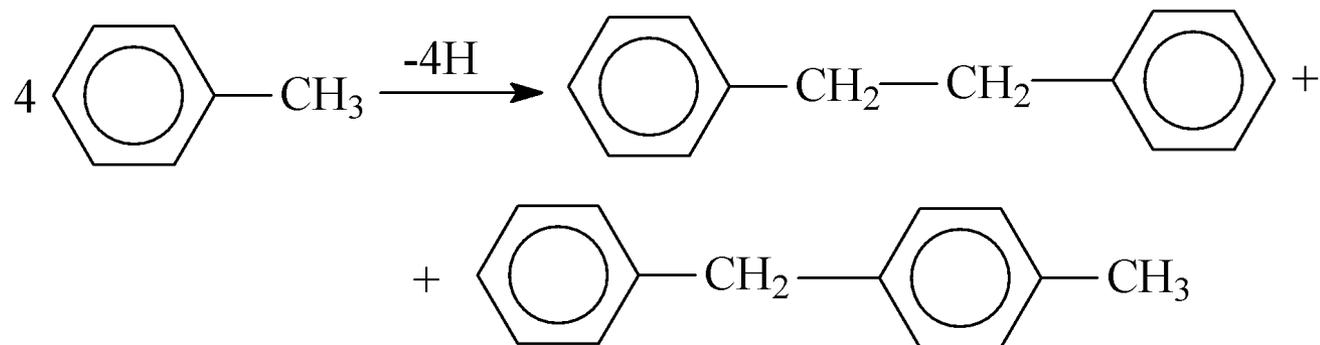
# Реакция дегидроконденсации протекает по радикально-цепному



# Толуол

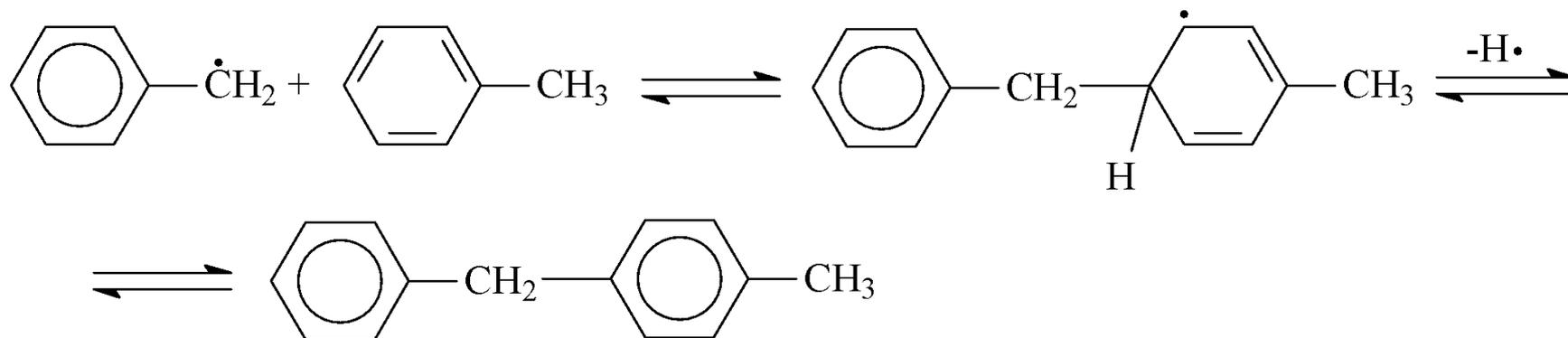
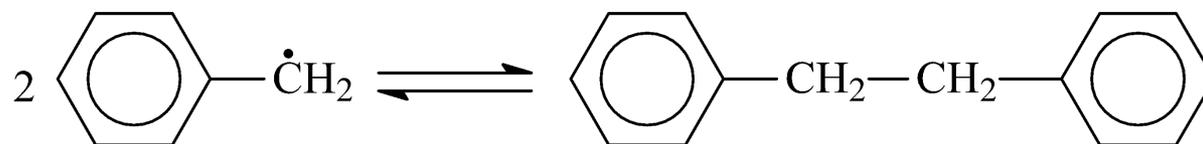
Наиболее слабая связь: С-Н боковой цепи

$E_{\text{диссоц. C-H}} = 326 \text{ кДж/моль}$

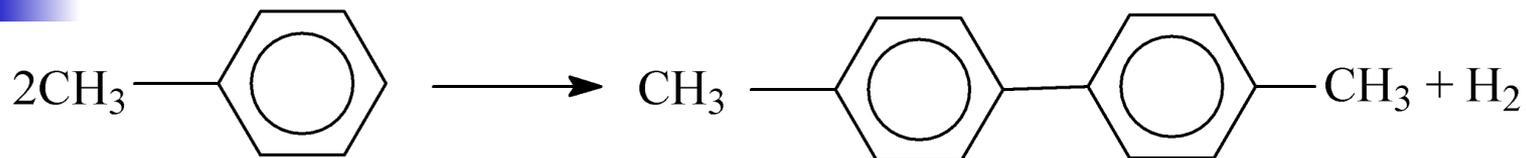


**Продукты: дибензил,  
метилдифенилметан**

# Механизм термической деструкции толуола



**Менее вероятен разрыв Сар-Н**



**Продукт: д и т о л и л**

**Деметилирование толуола при пиролизе**



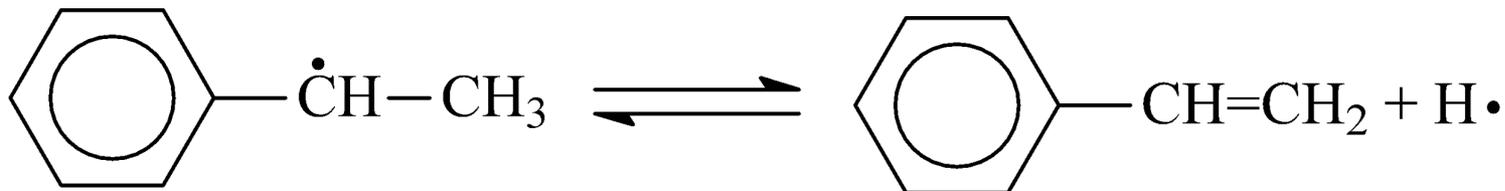
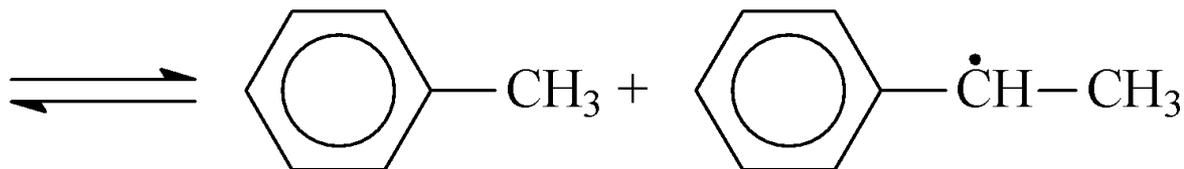
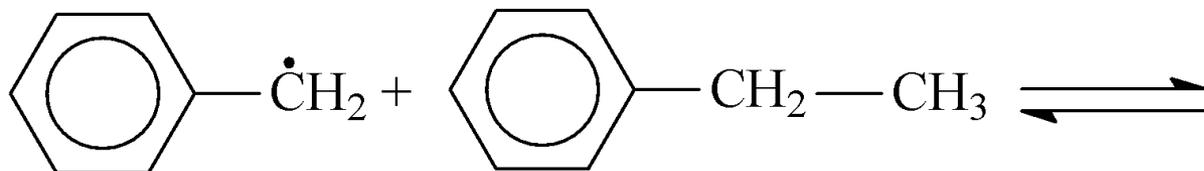
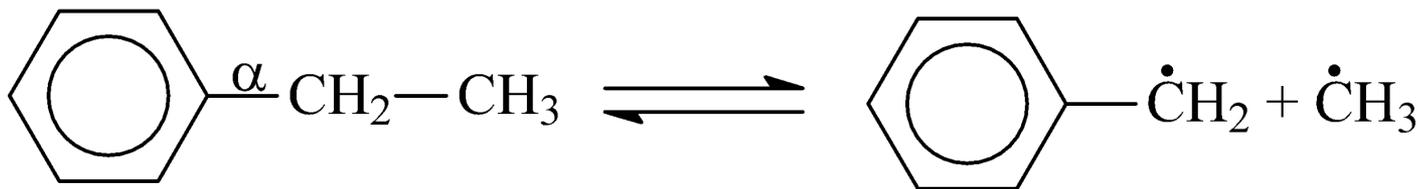
**Продукт: б е н з о л**

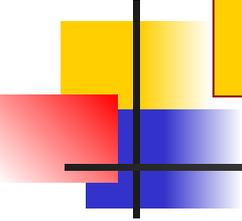
# Алкилбензол

Распадаются по  $\beta$ -С-С ( по отношению к Ар.ядру)  
E диссоц. **C-C** = 272 кДж/моль

Этилбензол

Продукты: толуол, стирол





## Термические превращения высокомолекулярных компонентов нефти в жидкой фазе

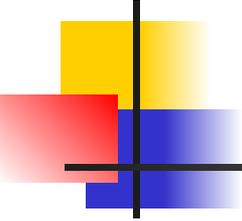
В сырье термического крекинга (висбрекинга) и коксования (мазут, гудрон) содержится большое количество ВМС нефти: углеводородов, смол, асфальтенов

Например

**Гудрон:** Алканы C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, полициклические АУ, нафтено-АУ,  
Смолы – молекулы содержат 5-6 Ар и нафтеновых Колец или гетероциклов  
Асфальтены –молек содержат до 20 и более колец, боковые алкильные группы.

Суммарное содержание асфальтенов и смол в гудроне – до 60%

# Асфальтен



---

молекулы содержат до 20 и более колец, боковые алкильные группы.

Входят металлокомплексные соединения: Атом переходного металла координирован с гетероатомами (S,N,O)

**Низкая термическая стабильность**

Объясняется значительным числом парамагнитных центров

# Нефтяные

При обычных условиях- структурированные коллоидные системы, состоящие из дисперсной среды (углеводороды) и дисперсной фазы (ассоциированные молекулы смол и нафтенов)

В процессе термического крекинга и коксования значительная часть сырья находится в жидкой фазе

## **Особенности Термических превращений высокомолекулярных компонентов нефти в жидкой фазе :**

1. Гомолитический разрыв не приводит к быстрому образованию 2-х разобщенных радикалов (молек. Сольватирована).  
Дополнительно- энергия активации диффузии

Так энергия активации химического взаимодействия



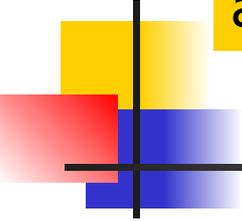
Будет значительно меньше энергии активации диффузии

Поэтому

При жидкофазном термическом крекинге УВ смеси с высоким содержанием АУ выход газа и легких фракций будет небольшим, т.к. АУ – «ловушки» радикалов

**АУ** подвергаются дегидроконденсации с образованием асфальтенов и





2. Высокое содержание в сырье АУ (хорошие астворители для асфальтенов) Благоприятствует выходу кокса

---

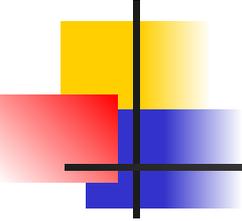
Термическая деструкция асфальтенов и смол происходит с разрывом более слабых боковых цепей

Образовавшиеся радикалы объемны и как следствие малоподвижны. Они реагируют внутри ассоциата (П-симтема АУ. Либо с ассоциатами асфальтенов и смол).

3. В процессе термического распада асфальтенов исчезают слабые связи, появляются прочные

Происходит сшивка мол.асфальтенов и соединение ассоциатов друг и другом  
Образ. Крупные, плохо растворимые в УВ частицы

ВМС нефти (полициклические АУ, асфальтены, смолы) в результате термической деструкции превращаются в НМС и карбоиды (кокс)



Механизм конденсации асфальтенов в кокс – радикально-цепной

**Стадия зарождения цепи:**

Распад асфальтена по слабой С-С связи.

Образование асфальтенового и альфатического радикала

**Стадия развития цепи:**

Эти радикалы взаимодействуют с другими мол.асфальтенов

**Обрыв цепи:**

образование малоактивного высокомолекулярного радикала в результате поликонденсации

Либо рекомбинация радикалов

