

## Структура химического комплекса в России



В.  
4  
Р  
Т  
Ч  
И  
Г  
Б  
В  
Х  
С  
Т  
В  
П  
П  
К  
С  
П  
Р  
Т  
В  
П  
С  
-

## Фракционный состав.

Определяется при лабораторной перегонке

При атмосферной перегонке получают следующие

фракции:

Начало кипения 140оС - бензиновая фракция

140-180 оС лигроиновая ф. (тяжелая нефтя)

140-220 оС – керосиновая фракция

180-350 оС – дизельная фракция

Остаток после отбора **СВЕТЛЫХ** дистиллятов называется Мазутом.

Мазут разгоняют под вакуумом.

Мазут и полученные из него фракции называют **ТЕМНЫМИ**

В зависимости от направления переработки получают:

А – для получения топлив

350-500 оС вакуумный

газойль

≥500 оС вакуумный остаток

(гудрон)

Б для получения масел

300-400 оС легкая масляная фракция,

трансформаторный дистиллят

400-450 оС ср. масляная фракция

(машинный дистиллят)

450-490 оС тяжелая масляная

фракция (цилиндровый дистиллят)

≥500 оС гудрон

## Химические классификации нефтей

~~А) В зависимости от плотности нефти подразделяли на~~

легкие  $\rho_{15} \leq 0.828$

утяжеленные  $\rho_{15} = 0.828 - 0.884$

тяжелые  $\rho_{15} \geq 0.884$

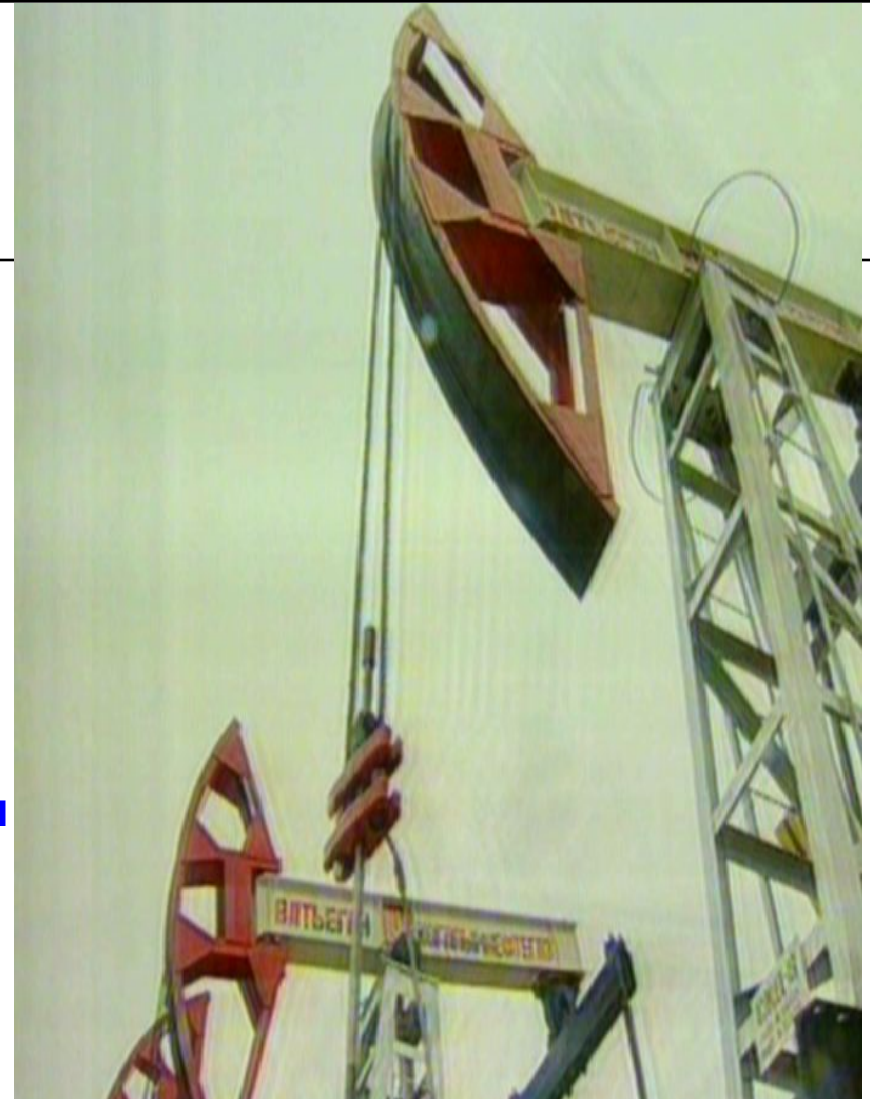
Б) По содержанию классов углеводородов

1. Парафиновые нефти. Содержат значительное количество алканов.
2. Нафтеновые нефти. Для них характерно высокое содержание циклоалканов (до 60%)
3. Ароматические нефти. Характеризуются высокой плотностью. Содержится много Аренов
4. Парафино-нафтенно-ароматические нефти

## Групповой состав нефтей

**В состав нефтей входят 3  
большие группы:**

1. Углеводороды ( алканы, циклоалканы, арены),
2. Гетероатомные соединения (органические соединения азота, серы, кислорода)
3. Смолы и асфальтены (сложная смесь высокомолекуляр-ных углеводородов и ГАС)



## 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

ЭНЕРГИЯ, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА СВЯЗИ  
НАЗЫВАЕТСЯ ЭНЕРГИЕЙ ДИССОЦИАЦИИ  
(ОНА ОТЛИЧНА ОТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ)

---

Например: Эн разр С-Н в молекуле метана 428 кДж/моль

средняя эн связей 415 кДж/моль

При диссоциации происходит изменение геометрии системы  
и валентного состояния атома

ЭНЕРГИЯ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ЗНАЧИТ. ВЫШЕ,  
ЧЕМ ГОМОЛИТИЧЕСКОГО.

МОЖЕТ БЫТЬ ВЫЧИСЛЕНА НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ ПО  
ПОТЕНЦИАЛАМ ИОНИЗАЦИИ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО (МЕТОД ЭЛ. УДАРА)

# **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)**

## Важный термический процесс

---

**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

---

450-550оС небольшое давление, близкое к атмосферному

Процессы коксования нефтяных остатков

Получение

Электродного кокса (выход 10-40%)

Газ (10-20%)

Дистилляты коксования (50-70%)

# ПИРОЛИЗ

Условия:

Т 700-900 оС Р ~ 0.1

МПа

**Сырье:**

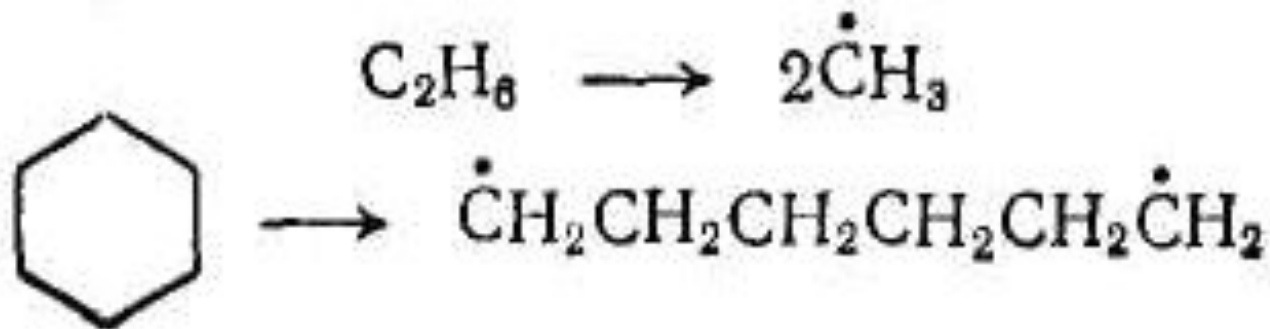
**бензин прямой перегонки  
Керосино-газойлевые фракции,  
Природные и попутные газы**

**Получение газообразных олефинов (гл.о этилена)**

- Термический распад молекул на радикалы

---

### Гомолитический распад



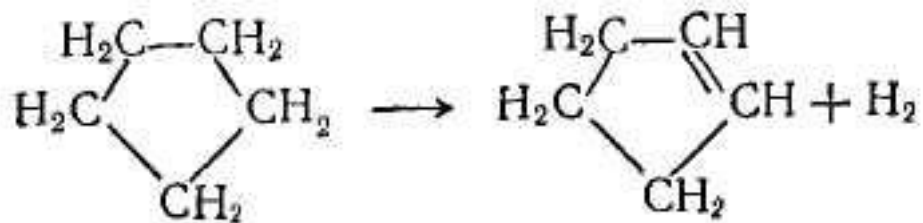
Сравните

### Гетеролитический распад

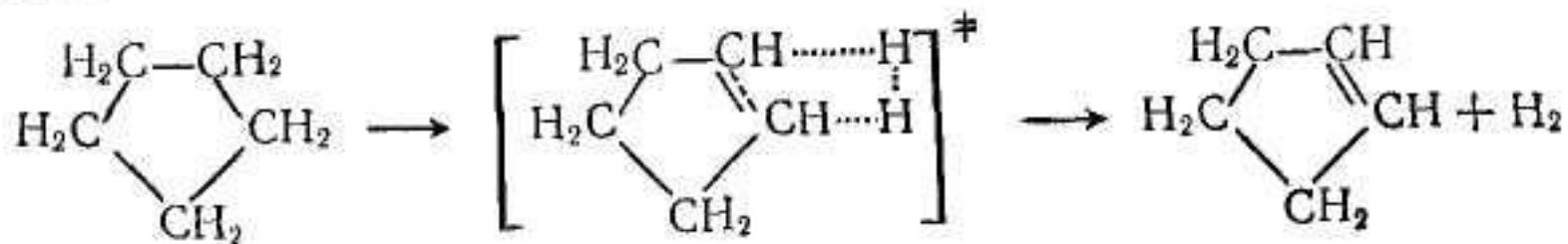


## Термические процессы переработки нефти

- Молекулярные реакции. это элементарные реакции, реагенты и продукты которых являются молекулами
- 



при молекулярном механизме ее должна протекать следующим образом:



Промежут. Состояние- активированный комплекс.



## Бимолекулярное образование радикалов



Радикалы могут образовываться не только при мономолекулярном распаде, но и при бимолекулярных реакциях.

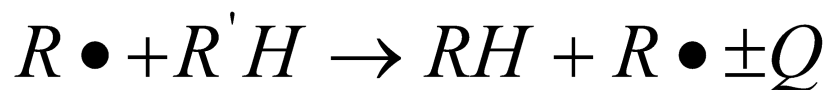


Повышение давления и снижение температуры увеличивает скорость бимолекулярного образования радикалов относительно мономолекулярного

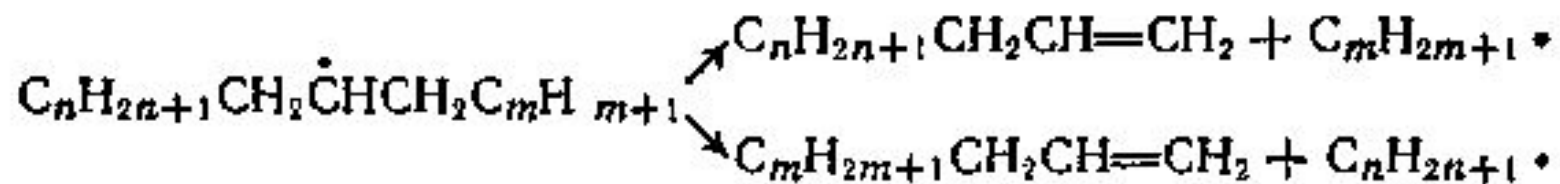


## РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ

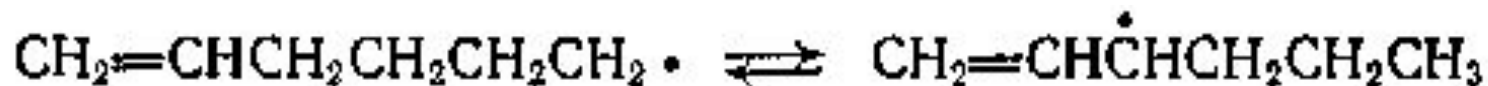
### 1. ЗАМЕЩЕНИЕ (ОТРЫВ АТОМА ВОДОРОДА)



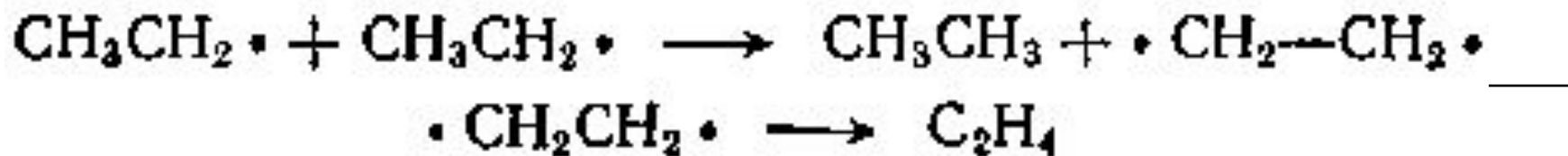
### 2. РАСПАД



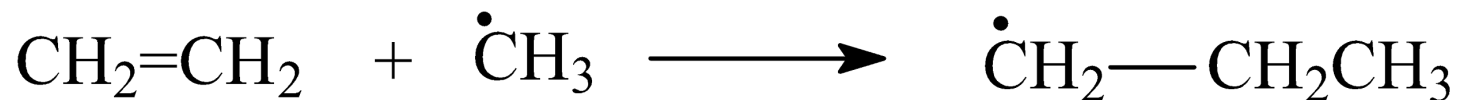
### 3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ



#### 4. РЕКОМБИНАЦИЯ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ



#### 5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ

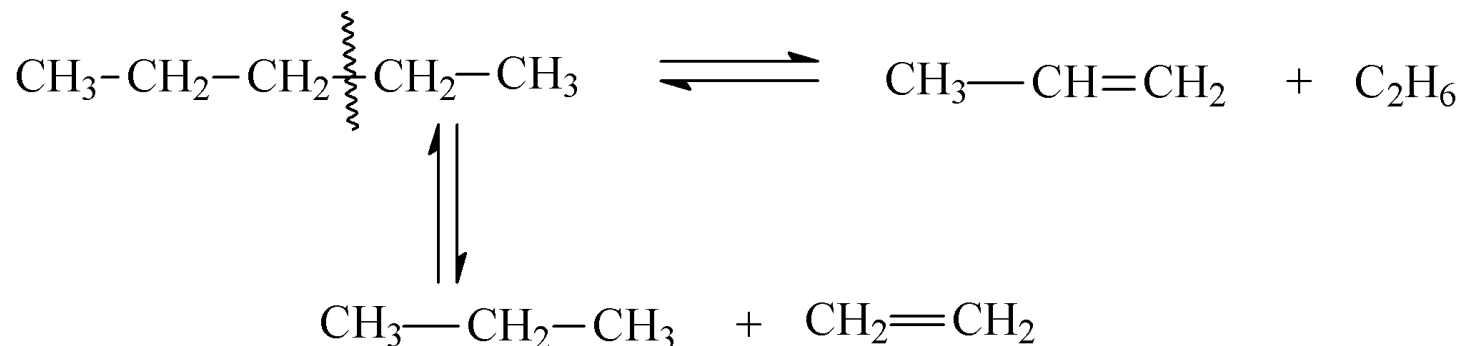


# ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

## Алканы

Расщепляются по связям C-C и C-H

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



При распаде по C-H связям происходит дегидрирование:





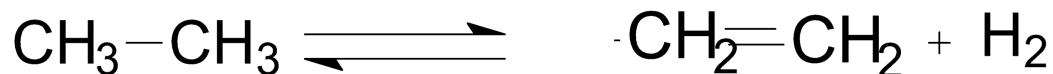
При C-H распаде идет реакция дегидрирования



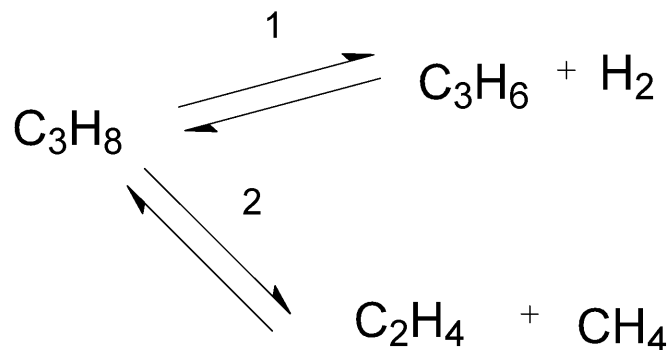
Для низших алканов дегидрирование доминирует  
Для высших алканов преобладает реакция крекинга.

Наиболее термически устойчив метан  $T_{\text{выше}} 560^\circ\text{C}$  ( $900^\circ\text{C}$ )

Этан  $T_{\text{дестр.}}$  более  $500^\circ\text{C}$  ( $800$  оптим). Основная реакция - дегидрирование



Пропан расщепляется легче, чем метан и этан по C-C ( $450^\circ\text{C}$ )



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

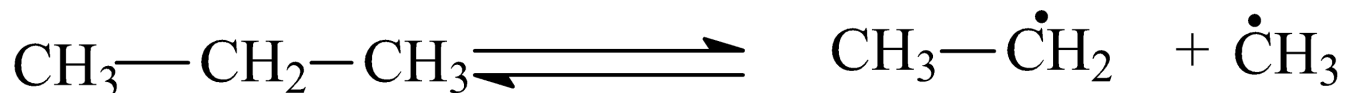
Уменьшается энергия диссоциации C-C с ростом числа атомов углерода

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

Термический крекинг большинства УВ протекает по радикально-цепному механизму (Райс)

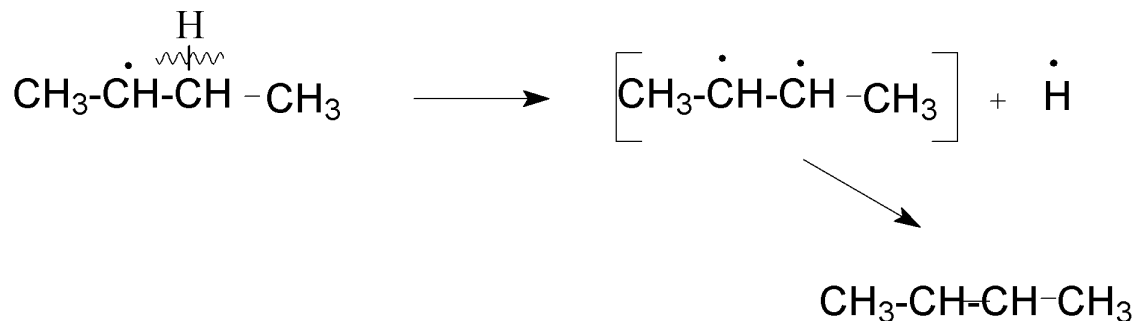
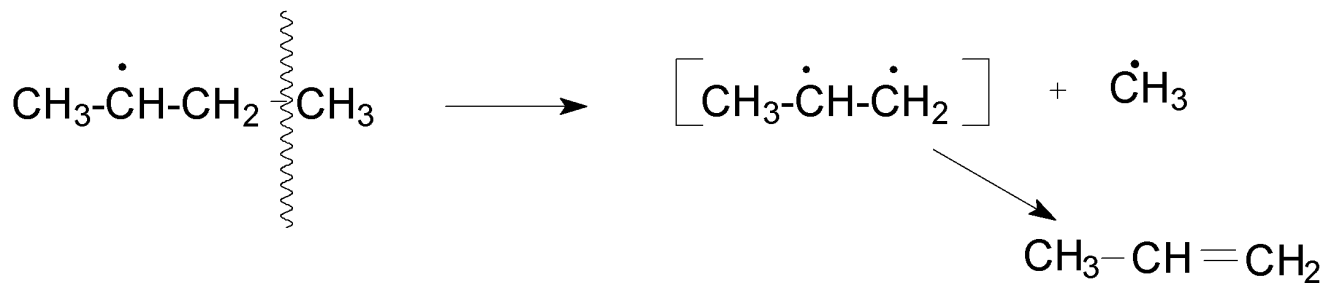
- А) зарождение цепи
- Б) продолжение цепи
- В) обрыв цепи

А) Зарождение цепи – в результате разрыва С-С связи и образования радикалов.



Б) Продолжение цепи

Распад радикалов



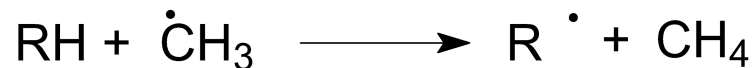
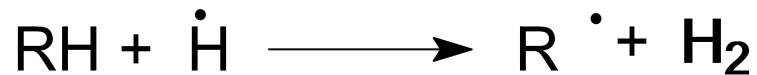
## Изомеризация радикалов

Первичные изомеризуются в более стабильные вторичные.

Внутримолекулярная миграция ат Н

---

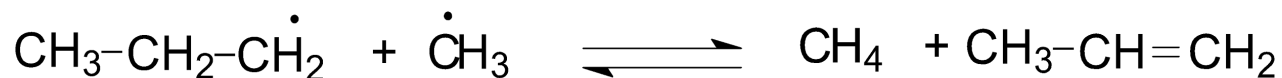
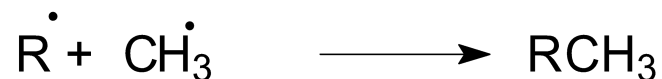
Реакции радикалов с молекулами УВ – передача цепи



Относительные скорости отрыва ат Н от первичного, втор. и третичного атомов С при 600оС находятся в соотношении 1 : 2 :10

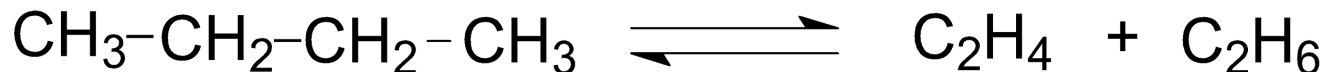
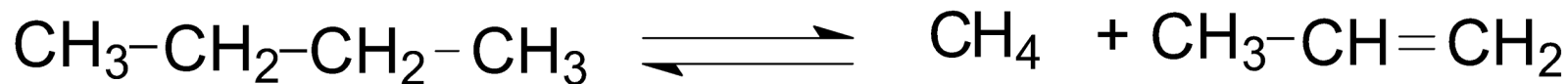
## В) Обрыв цепи

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

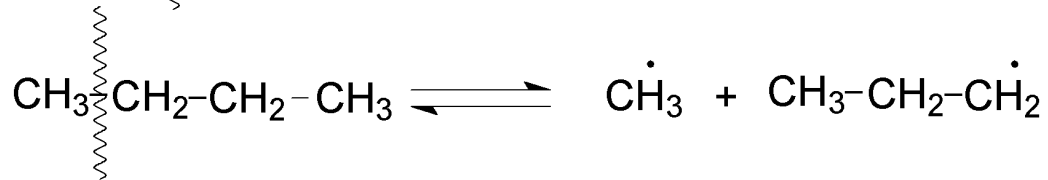
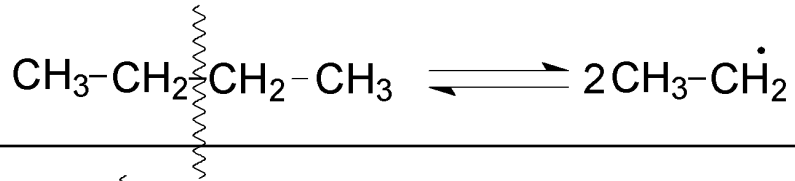


### ПРИМЕР

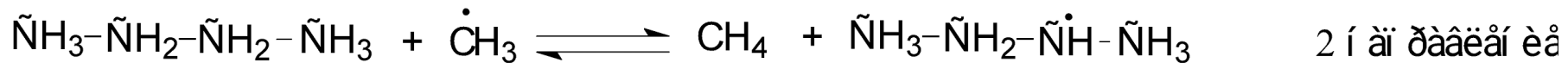
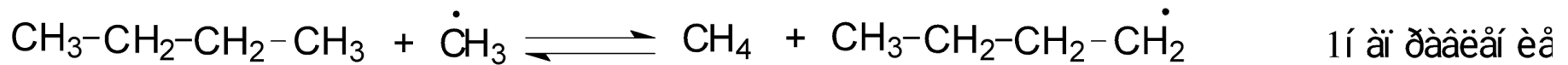
Рассмотрим **термический крекинг бутана** при  $T = 500-600^\circ C$



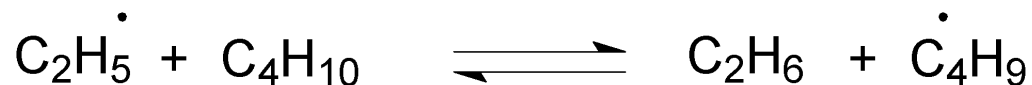
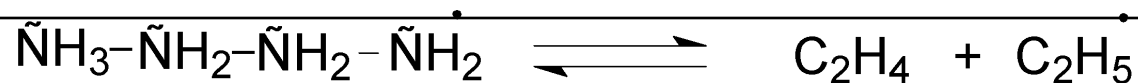
Зарождение цепи:



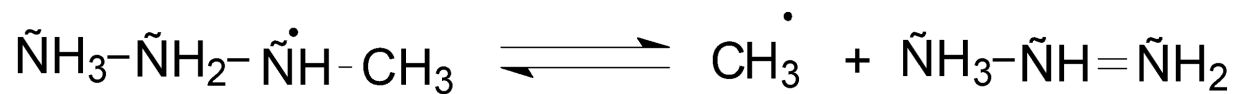
Столкновение свободных радикалов с молекулами бутана – развитие цепи



Первичный бутил распадается с образованием этилена и этана

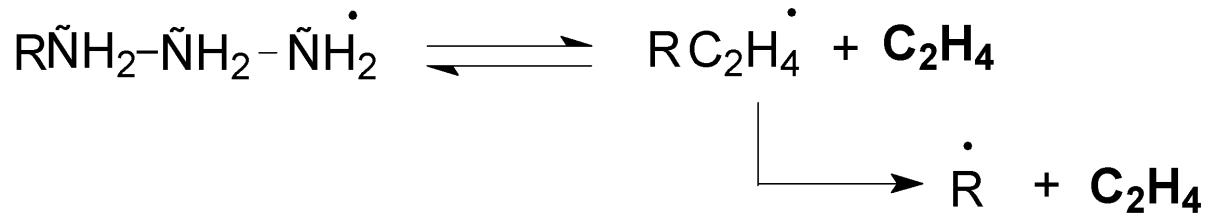


Вторичный бутил распадается с образованием пропилена и метана



Радикальный механизм термического расщепления углеводородов  
Распад радикалов по **бета-связи**)  
объясняет преобладание этилена в газообразных продуктах **пиролиза**

---



Выход этилена значительно меньше расчетного, т.к.  
Незначительно идет изомеризация первичных радикалов во вторичные