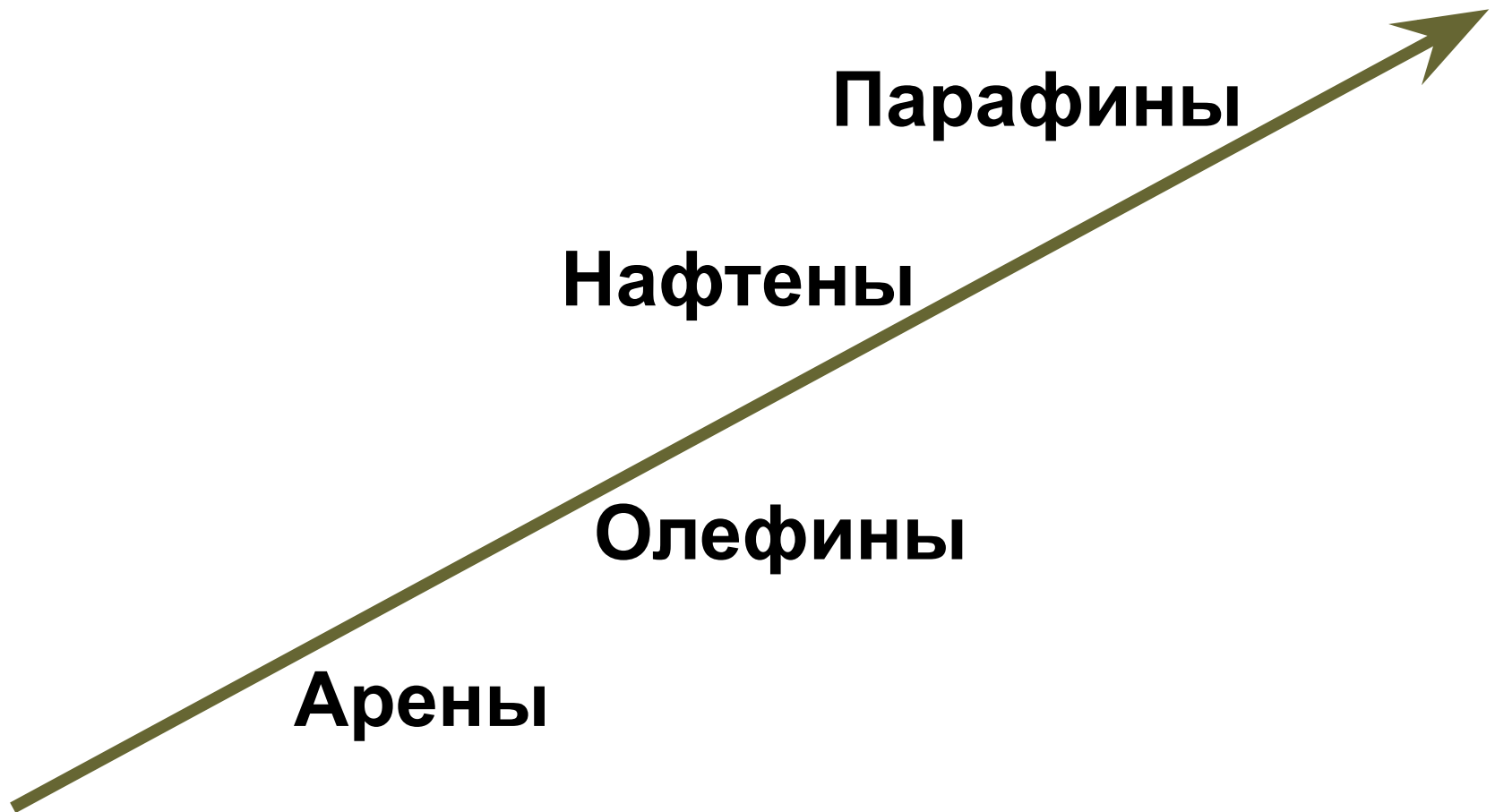


# ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

- *При обычной температуре*



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

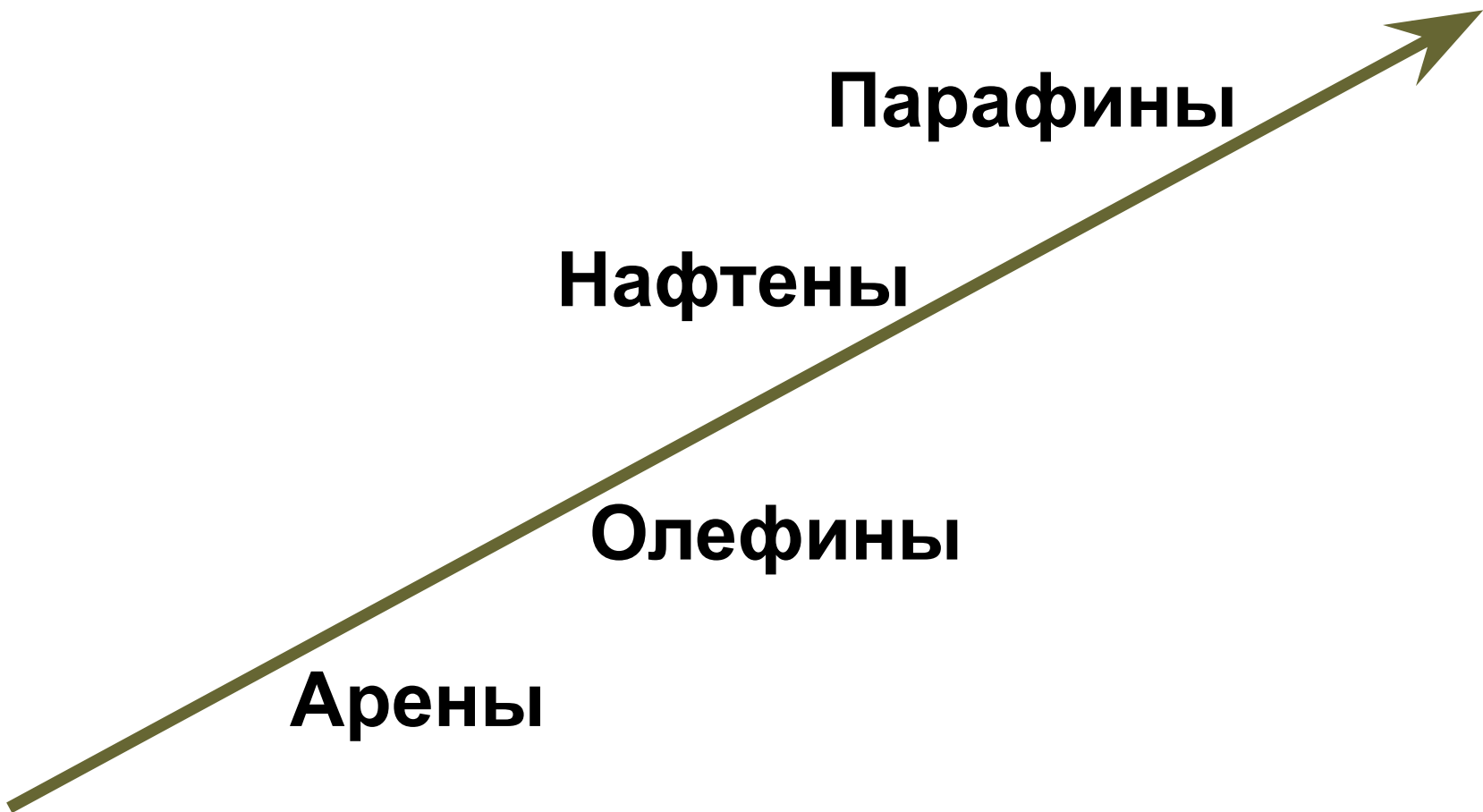
- *При повышении температуры*

Парафины

Нафтены

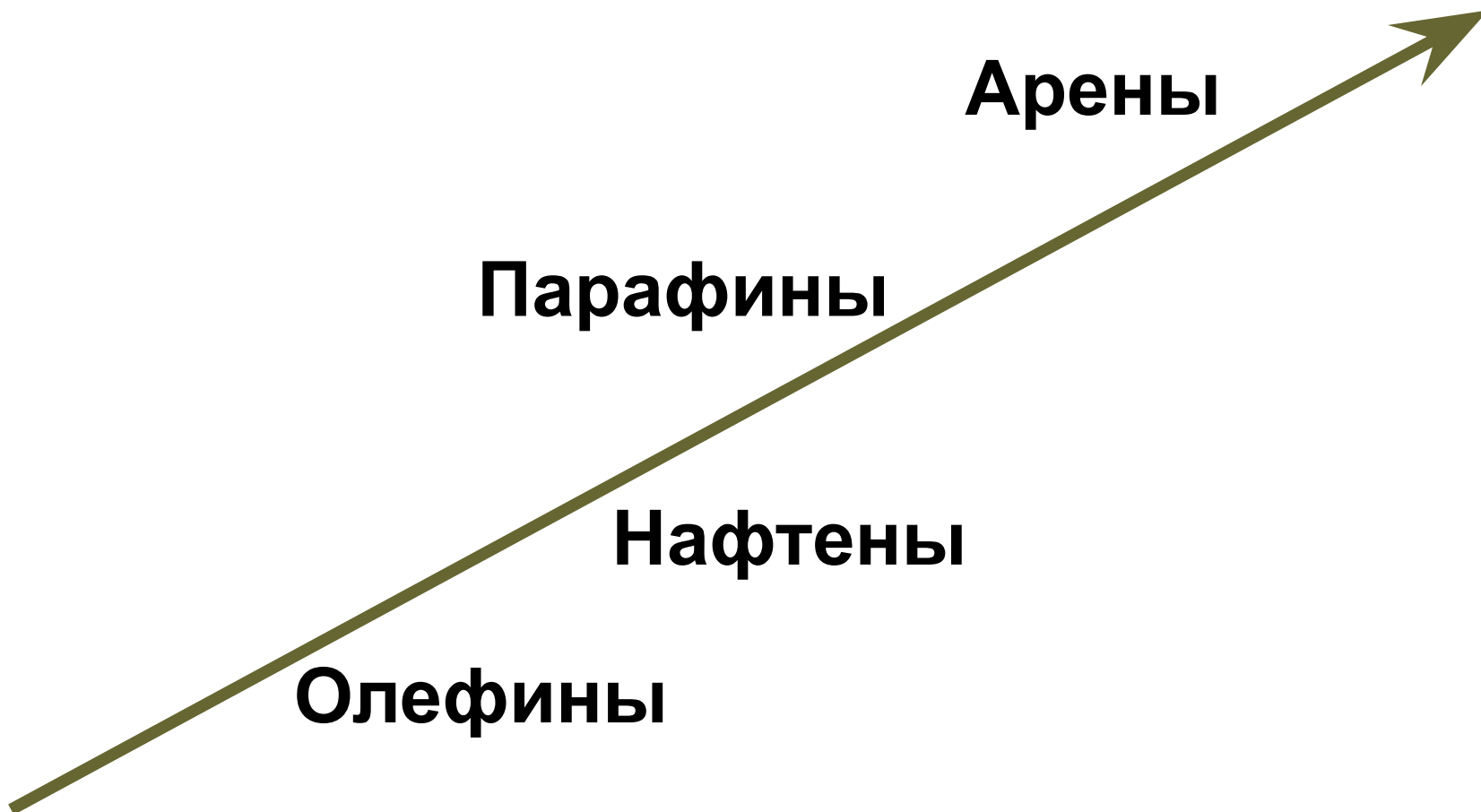
Олефины

Арены



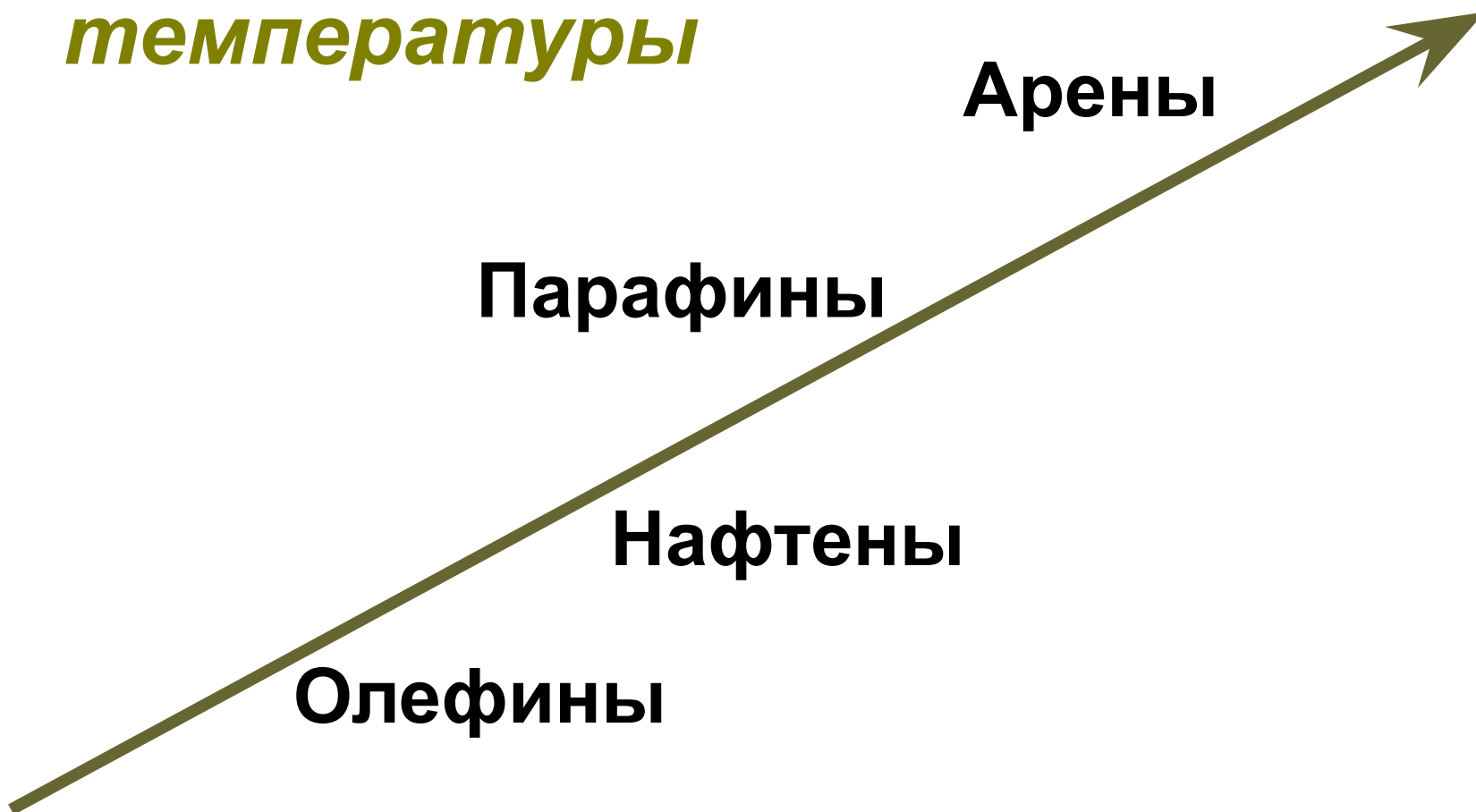
# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

- *Выше 350°C*



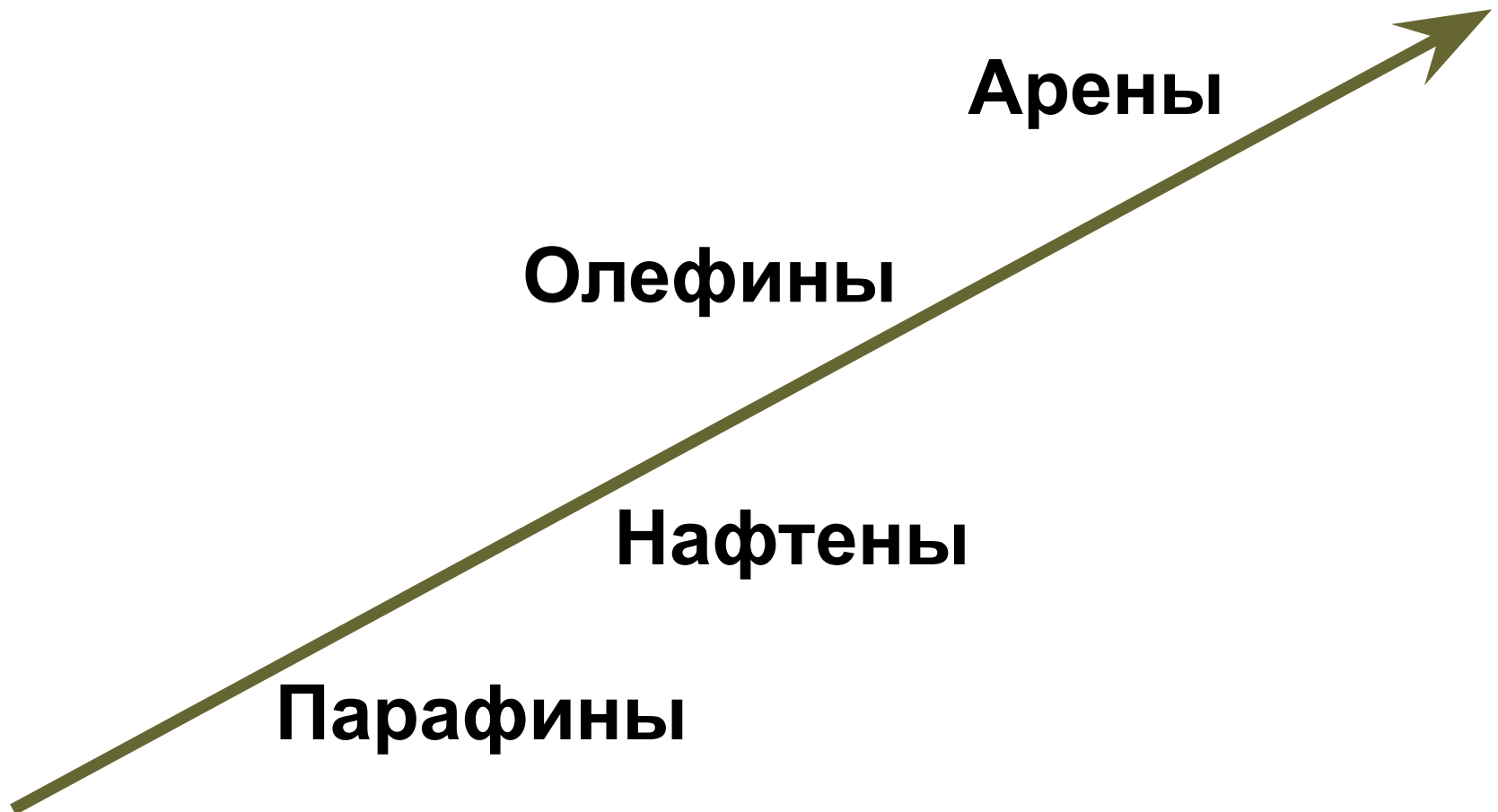
# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

- *При дальнейшем повышении температуры*



# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ

- *Выше 600–650°C*



# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ ТЕРМОКРЕКИНГА

## РЕАКЦИИ ТЕРМОКРЕКИНГА

### ДЕСТРУКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ

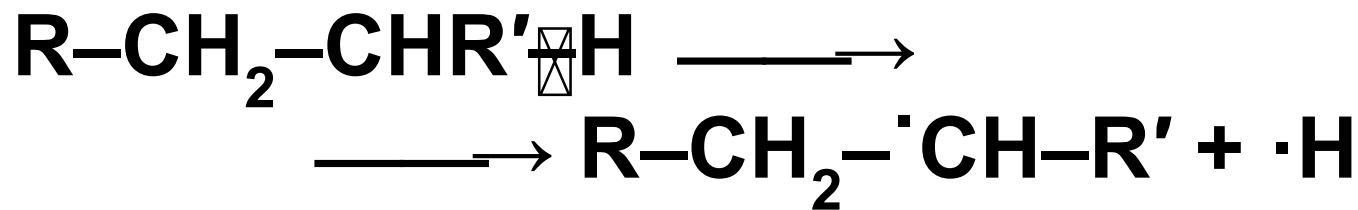
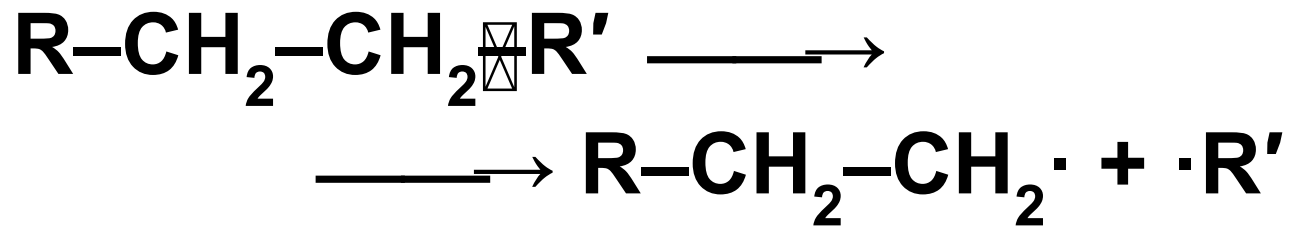
- РАСЩЕПЛЕНИЕ
- ДЕЦИКЛИЗАЦИЯ
- ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ
- ДЕГИДРИРОВАНИЕ

### РЕАКЦИИ СИНТЕЗА

- КОНДЕНСАЦИЯ
- ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
- АЛКИЛИРОВАНИЕ
- ЦИКЛИЗАЦИЯ

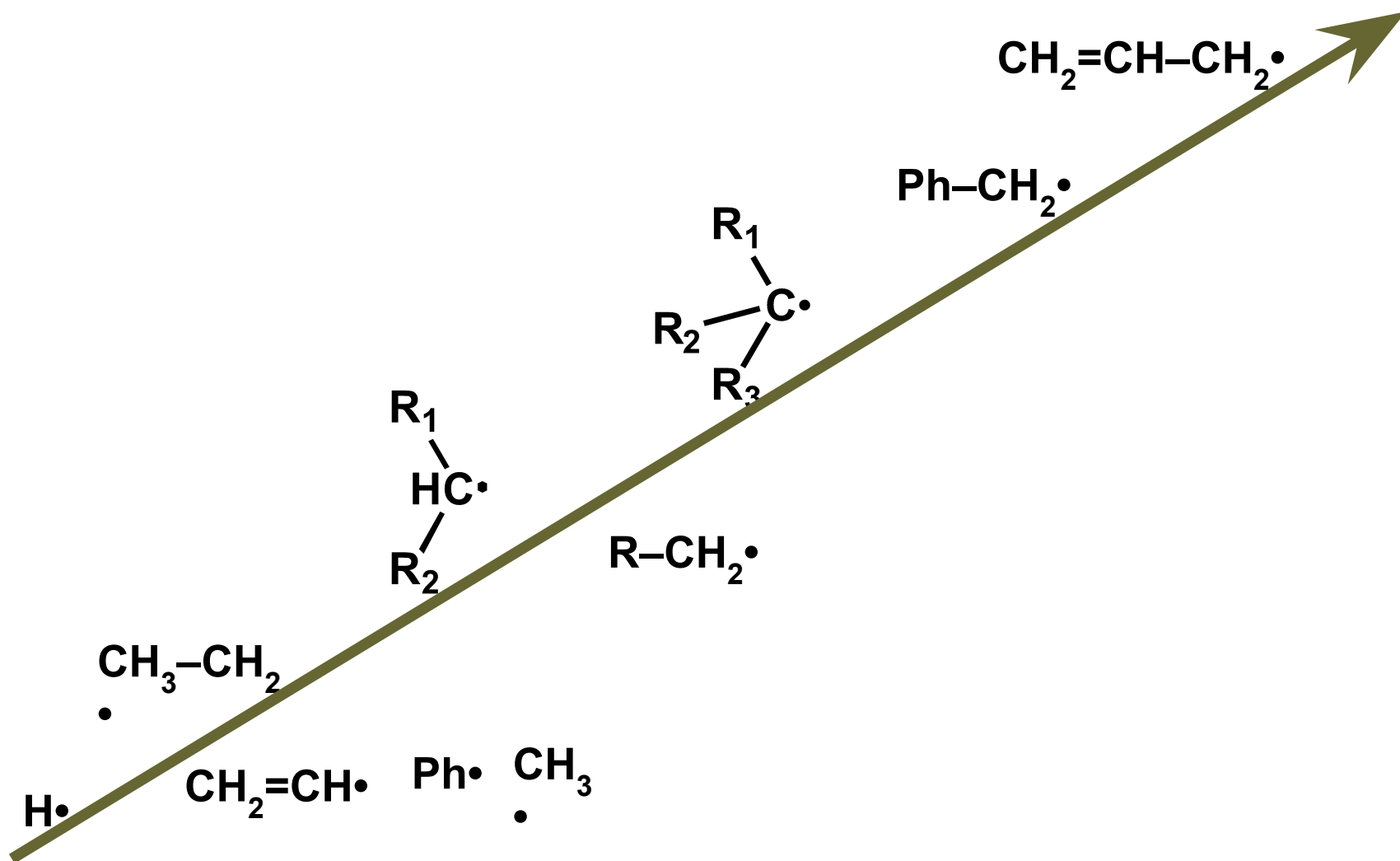
# МЕХАНИЗМ ТЕРМОКРЕКИНГА

- **Первичные реакции крекинга**  
**(иницирование)**



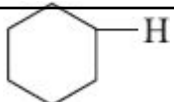
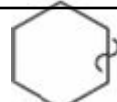




# УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИКАЛОВ



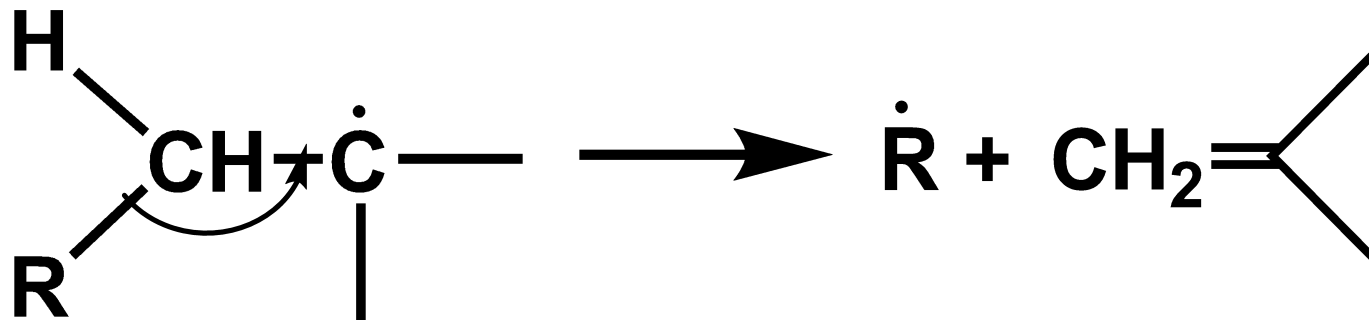
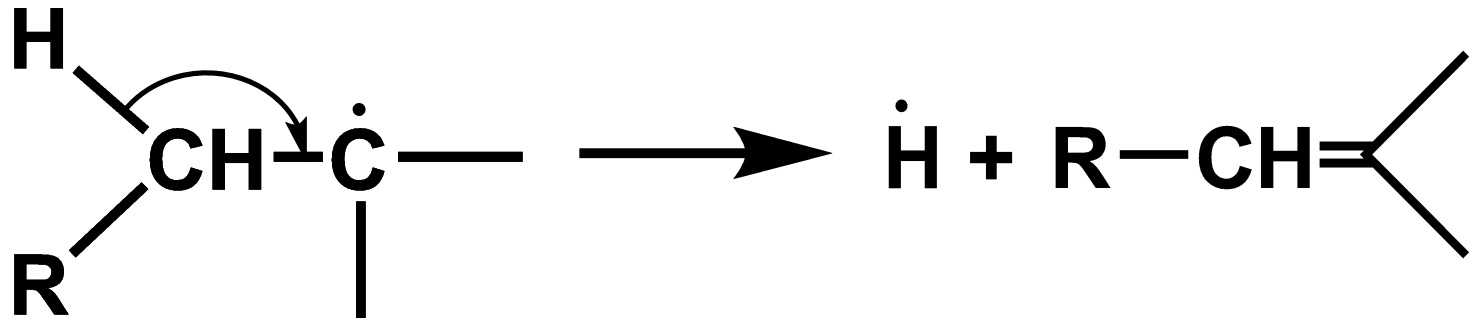
# ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ (кДж/моль)

$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{—H}$	322	$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)\text{—CH}_3$	260
$\text{PhCH}_2\text{—H}$	348	$\text{PhCH}_2\text{—CH}_3$	264
$t\text{-Bu—H}$	373		293
 	389		310
$i\text{-Pr—H}$	394	$n\text{-Bu—}n\text{-Bu}$	310
$n\text{-Bu—H}$	394	$n\text{-Pr—}n\text{-Pr}$	318
$\text{Et—H}$	410	$i\text{-Pr—}i\text{-Pr}$	320
$\text{Ph—H}$	427	$\text{Et—Et}$	335
$\text{CH}_3\text{—H}$	431	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	360
$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{—H}$	435	$\text{Ph—CH}_3$	381
$\text{H—H}$	435	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{—CH}_3$	394
Арены, $\text{C}=\text{C}$	610	$(\text{CH}_2=\text{CH})\text{—}(\text{CH}=\text{CH}_2)$	435
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	620	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	820

# МЕХАНИЗМ ТЕРМОКРЕКИНГА

- **Механизм развития цепи**

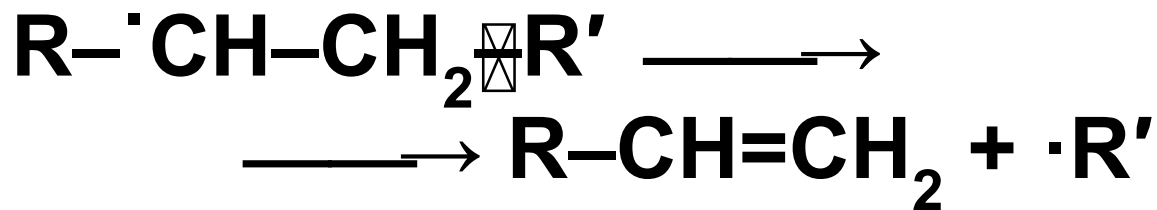
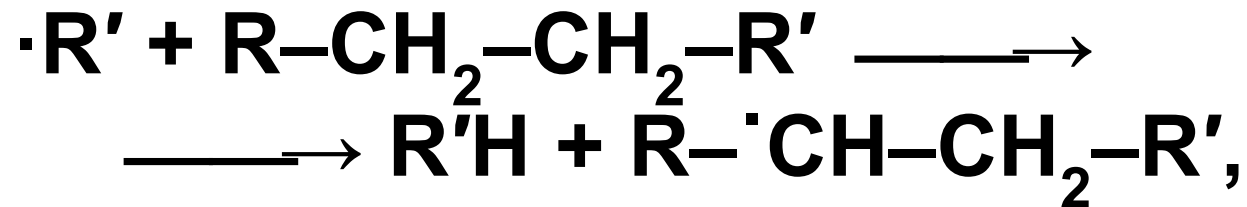
- **$\beta$ -Расщепление**



# МЕХАНИЗМ ТЕРМОКРЕКИНГА

- **Развитие цепи**

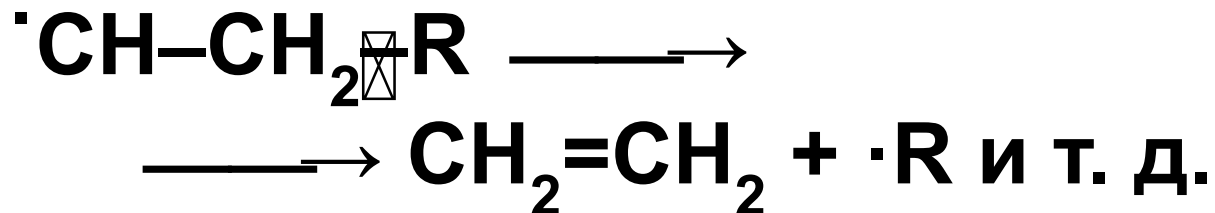
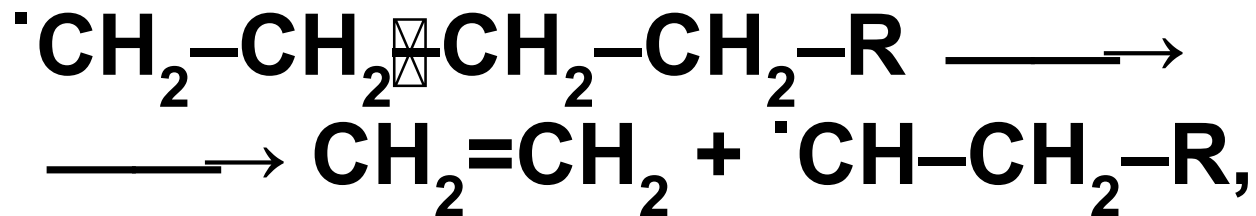
- **крекинг**



# МЕХАНИЗМ ТЕРМОКРЕКИНГА

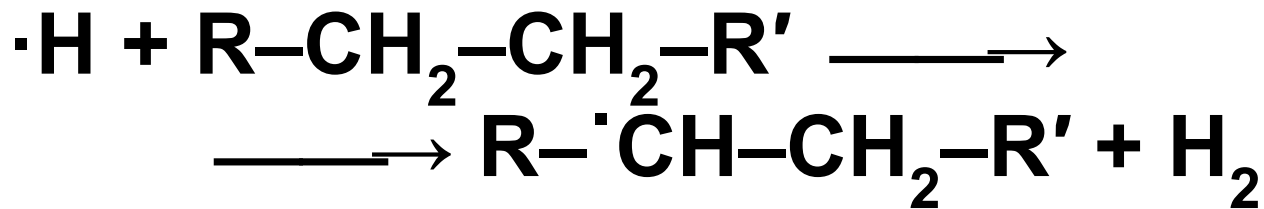
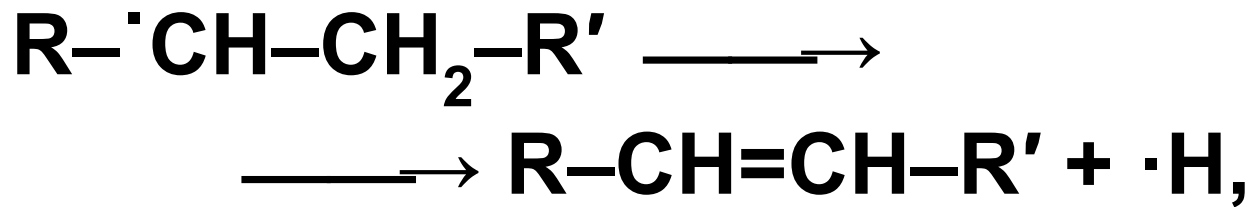
- **Развитие цепи**

- **образование низших олефинов  
(этилена)**



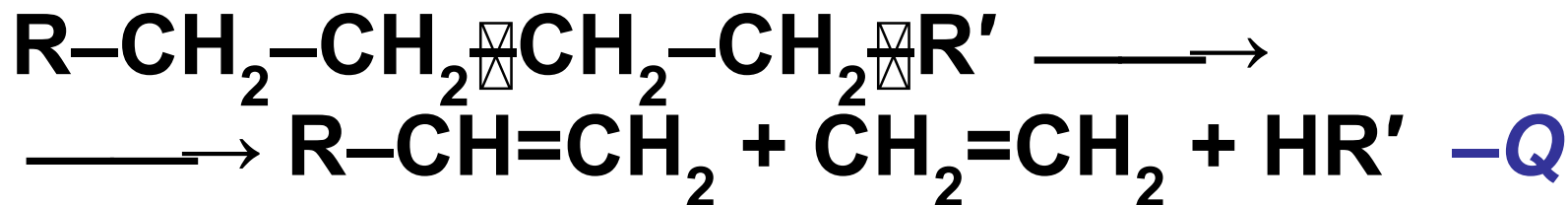
# МЕХАНИЗМ ТЕРМОКРЕКИНГА

- *Развитие цепи*
  - *дегидрирование*

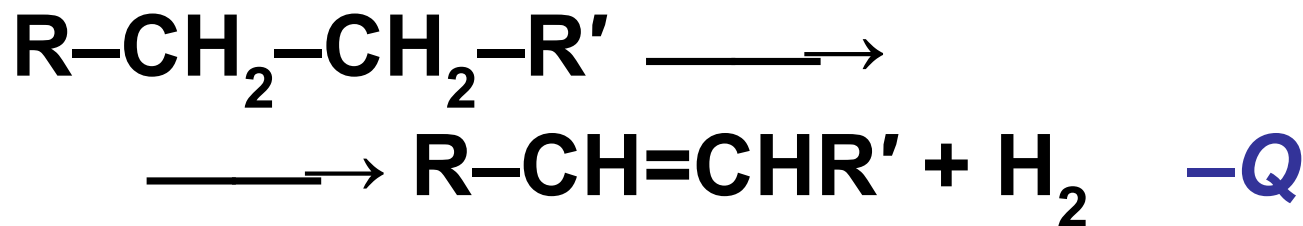


# РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

- РАСЩЕПЛЕНИЕ

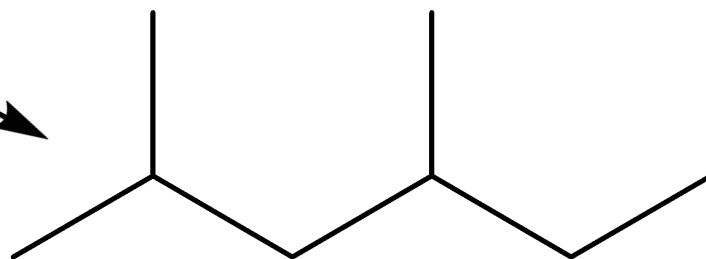
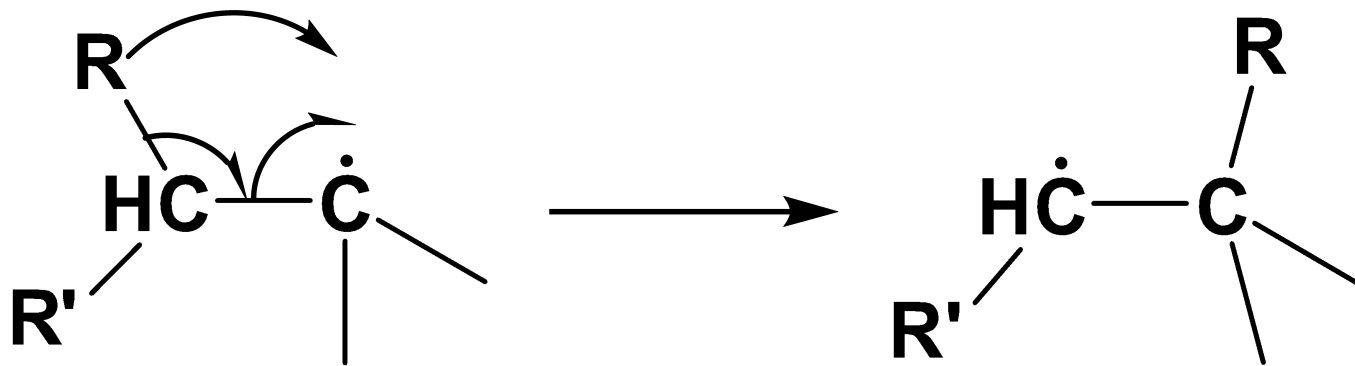


- ДЕГИДРИРОВАНИЕ



# РЕАКЦИИ АЛКАНОВ

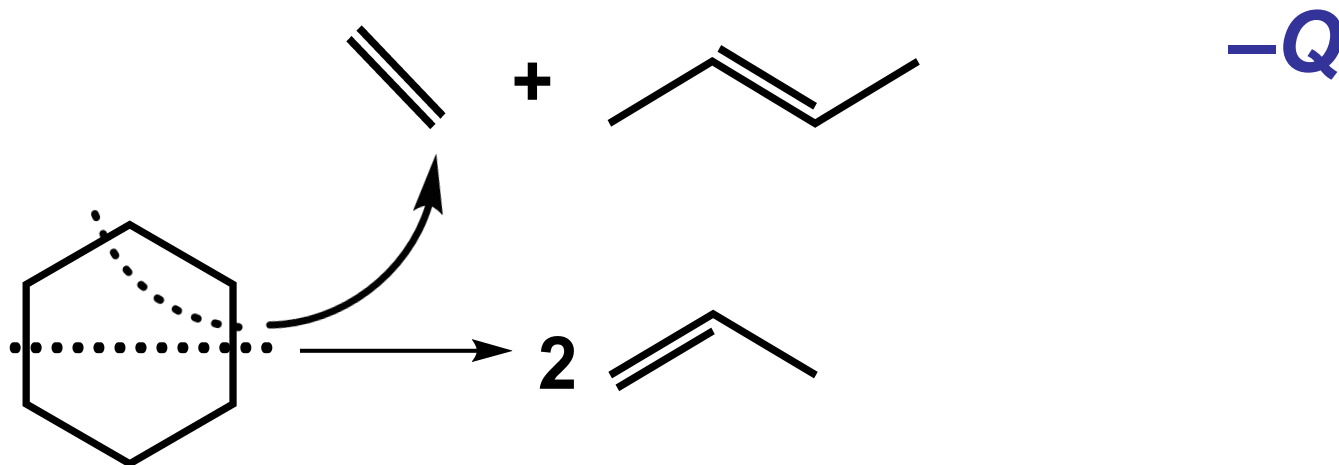
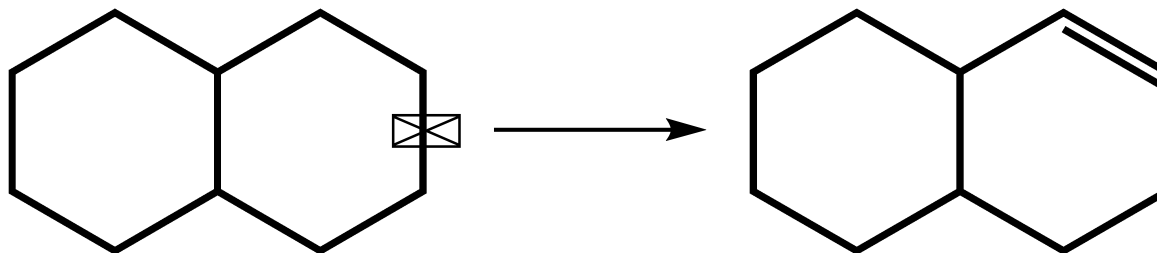
- **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ**





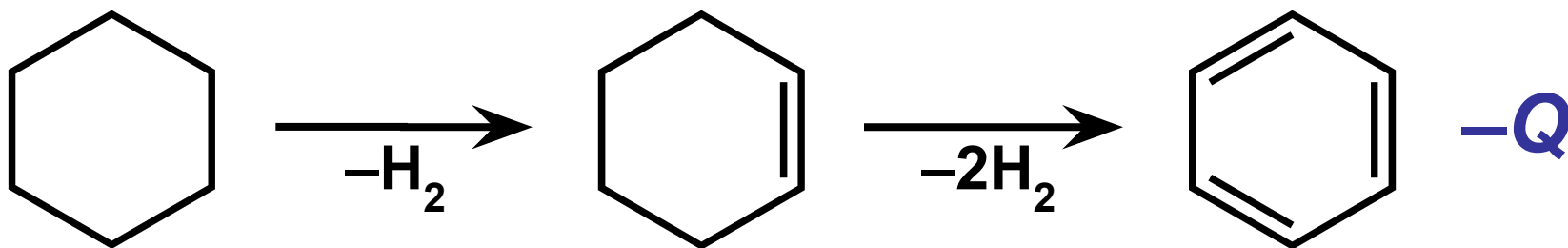
# РЕАКЦИИ НАФТЕНОВ

- **ДЕЦИКЛИЗАЦИЯ**

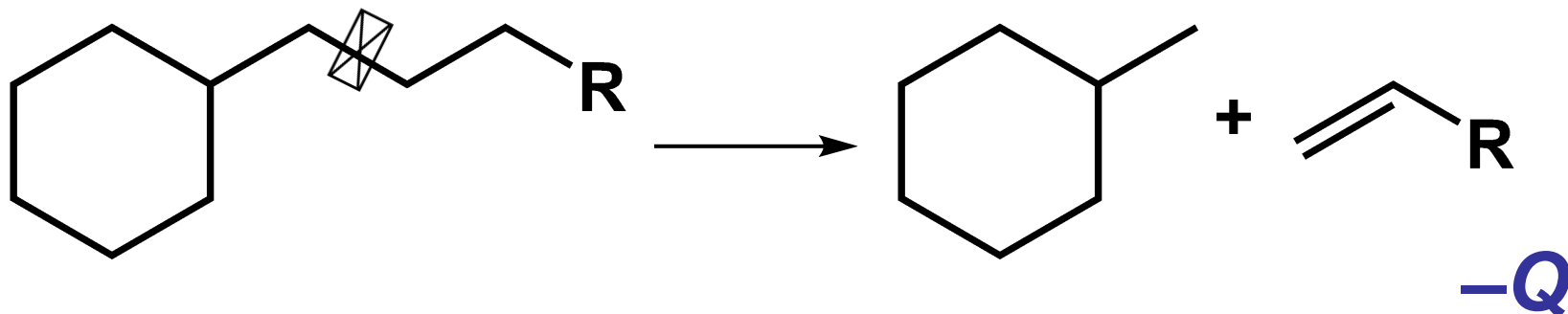


# РЕАКЦИИ НАФТЕНОВ

- **ДЕГИДРИРОВАНИЕ**

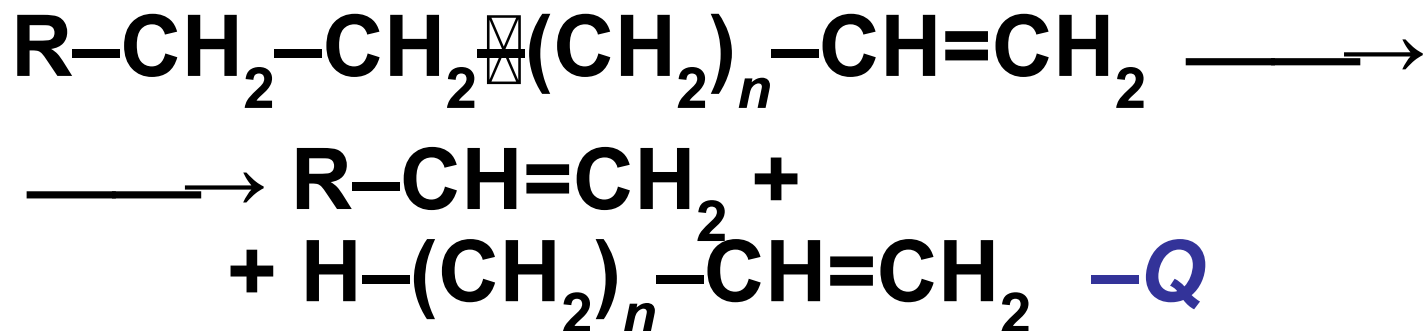


- **ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ**

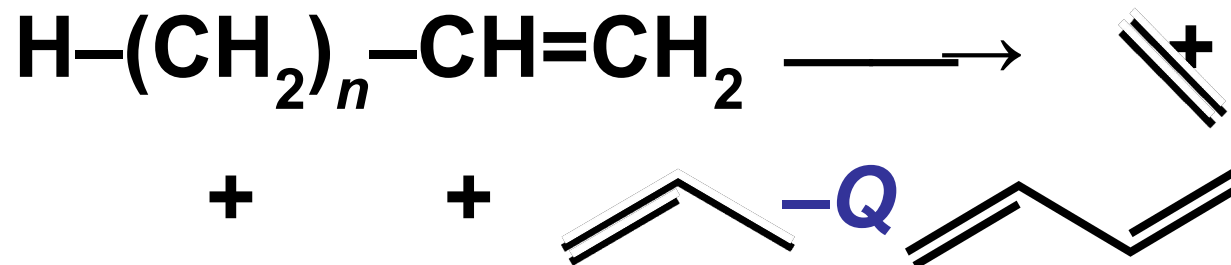


# РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ

- **ВТОРИЧНЫЙ КРЕКИНГ**

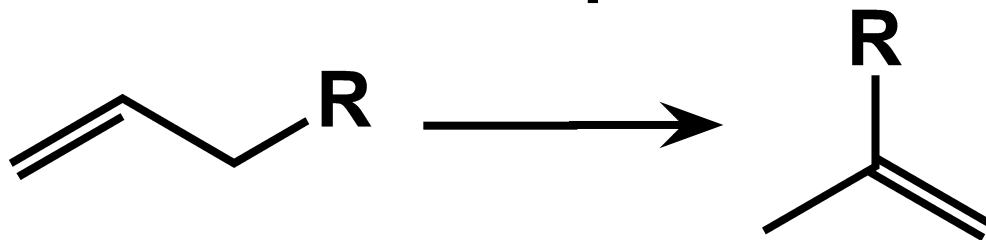


- **C-C-β-РАСЩЕПЛЕНИЕ**

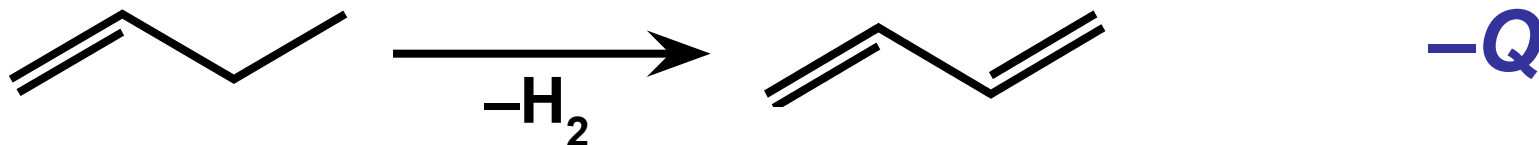


# РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ

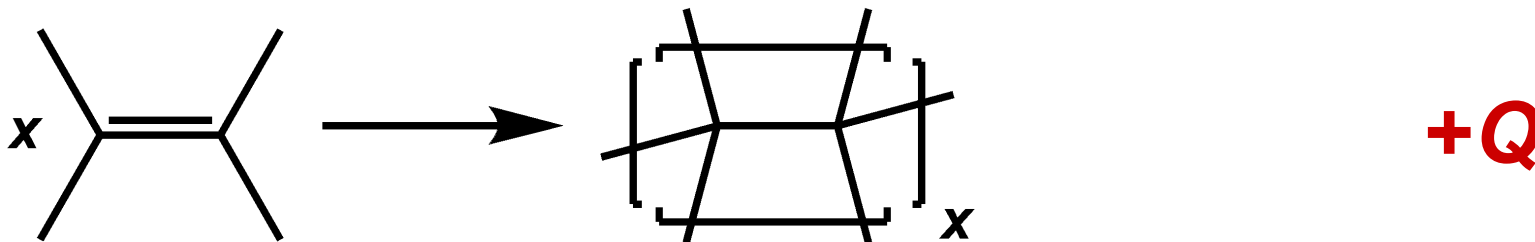
- **ИЗОМЕРИЗАЦИЯ**



- **ВТОРИЧНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ**



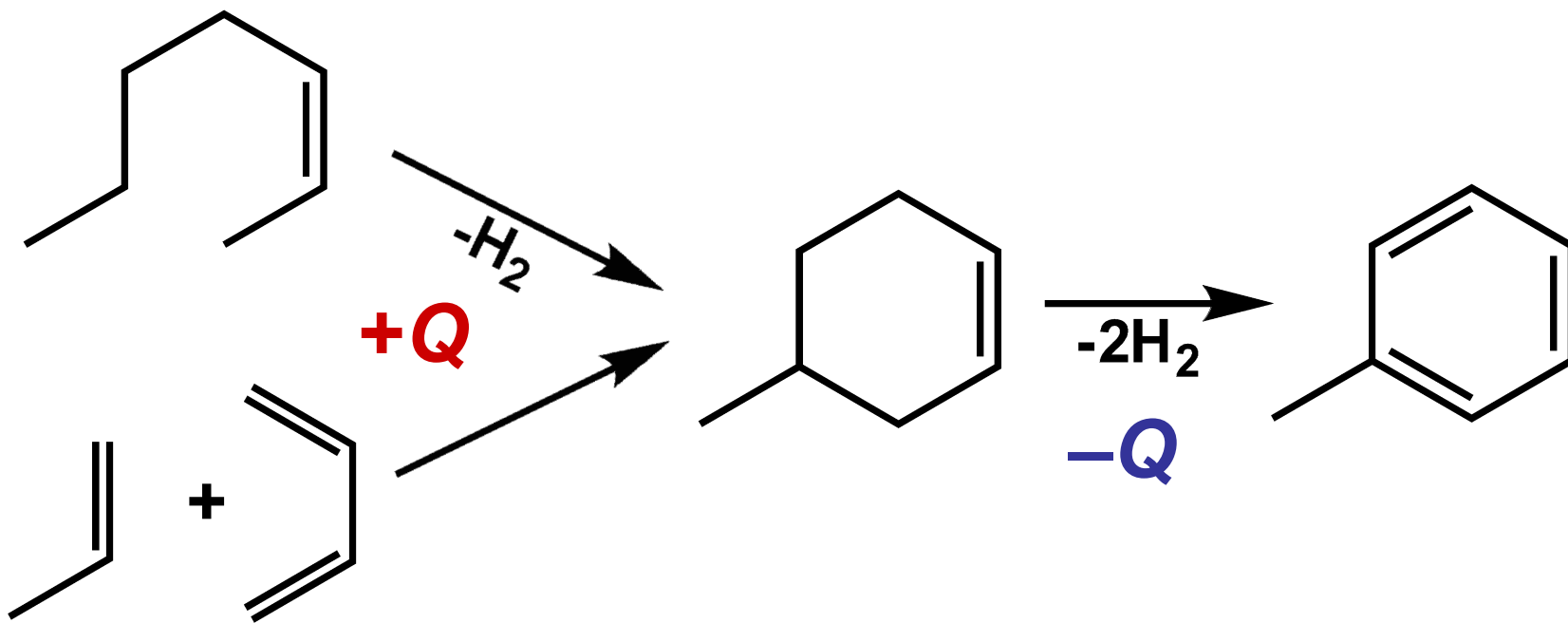
- **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**



# РЕАКЦИИ ОЛЕФИНОВ

- ЦИКЛИЗАЦИЯ

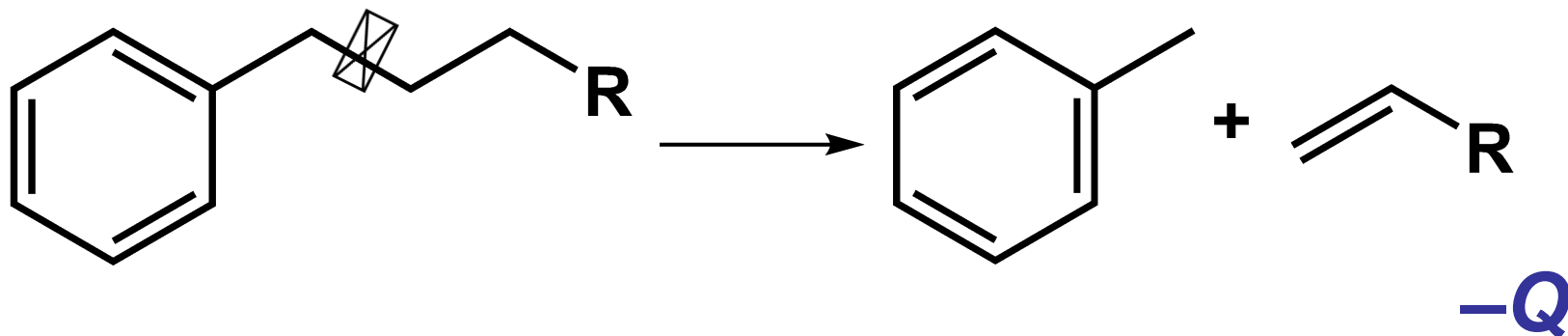
- Дегидроциклизация



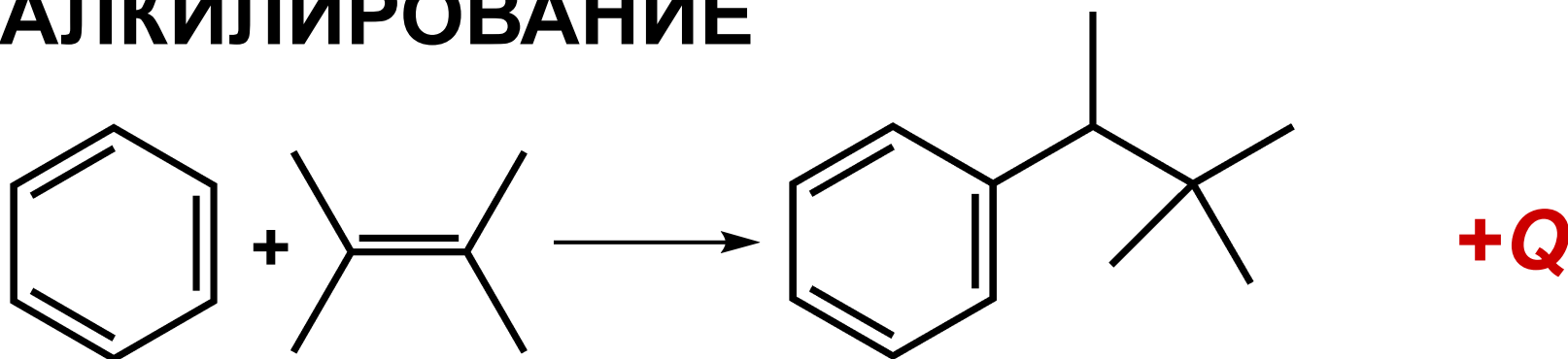
- Диеновый синтез

# РЕАКЦИИ АРЕНОВ

- **ДЕАЛКИЛИРОВАНИЕ**

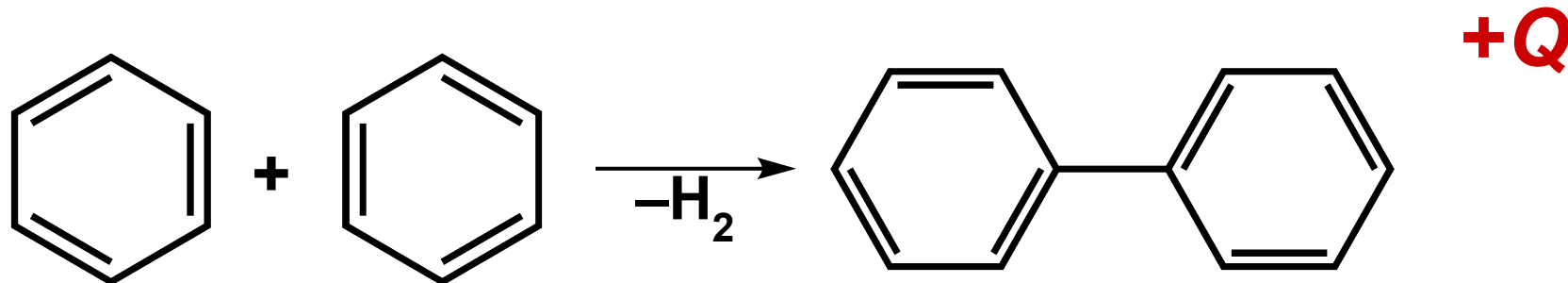
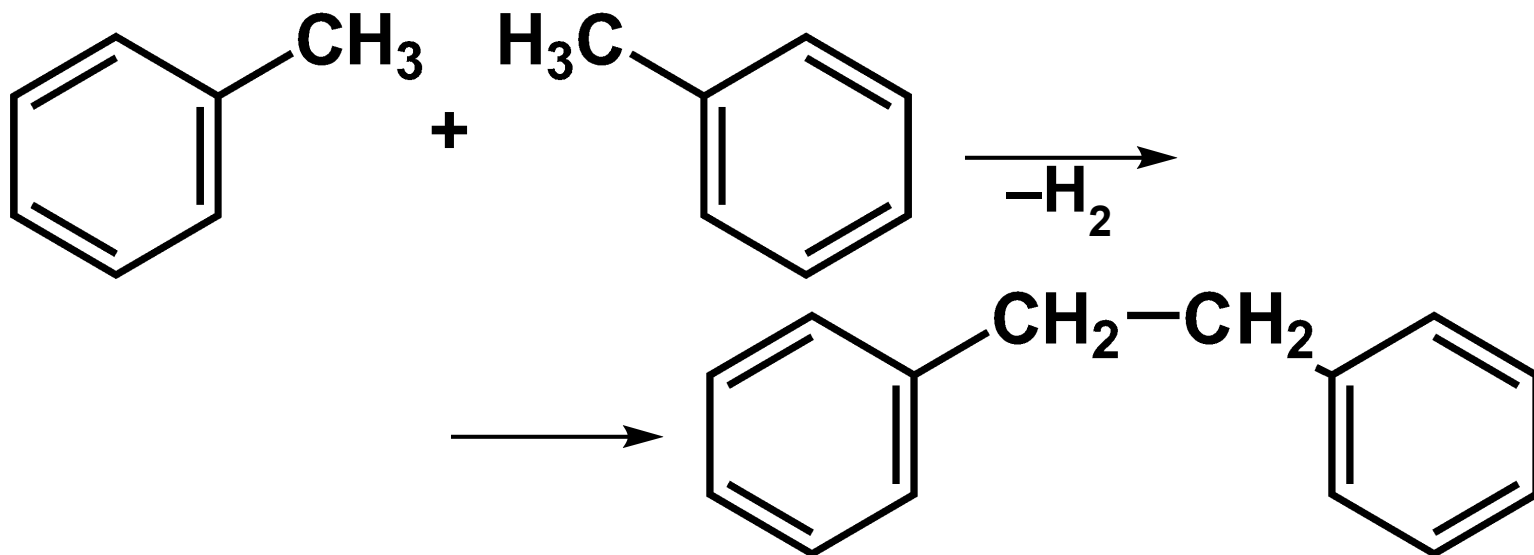


- **АЛКИЛИРОВАНИЕ**

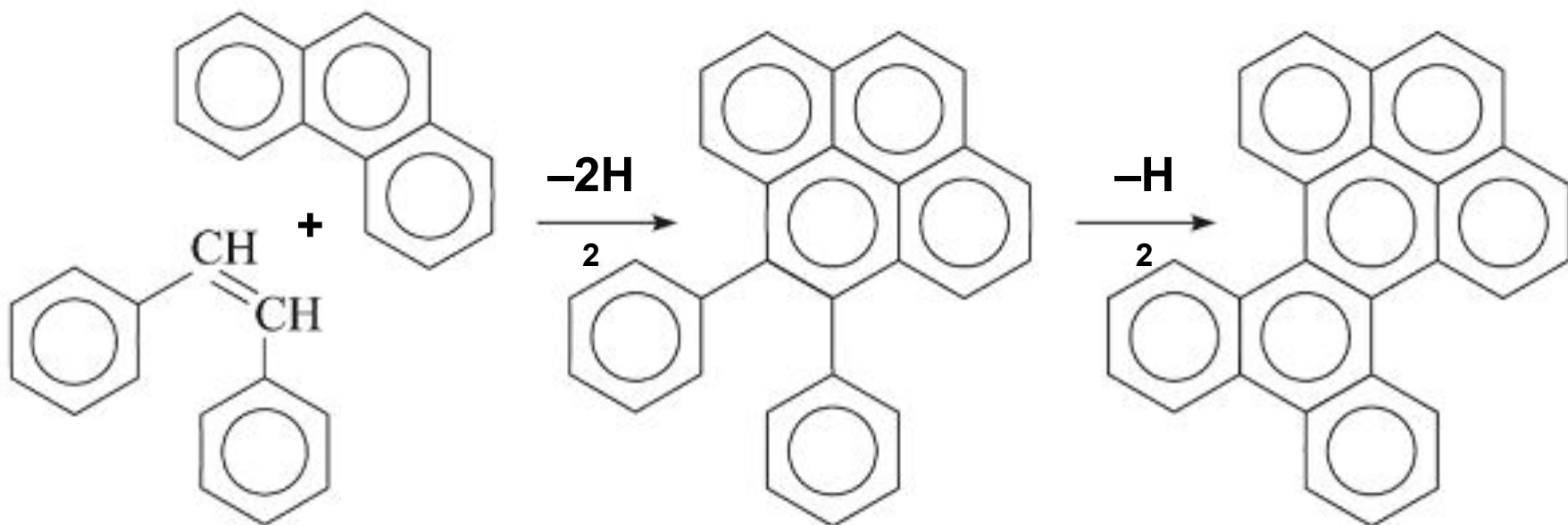
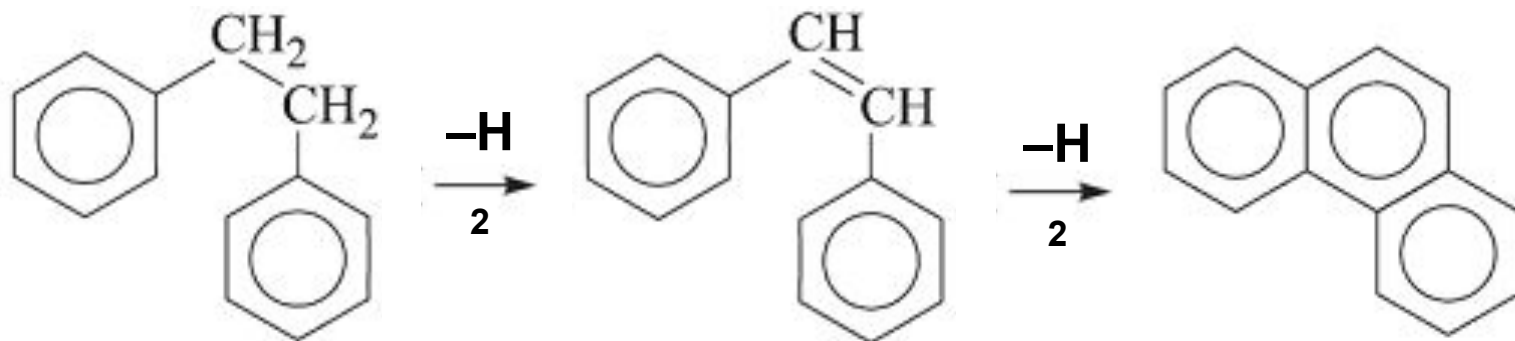


# РЕАКЦИИ АРЕНОВ

- **КОНДЕНСАЦИЯ**

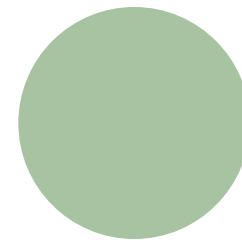
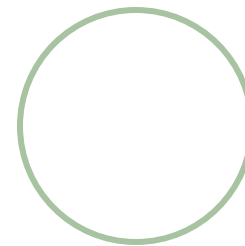
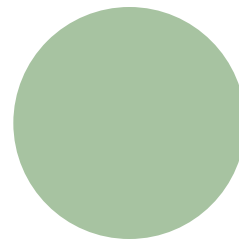
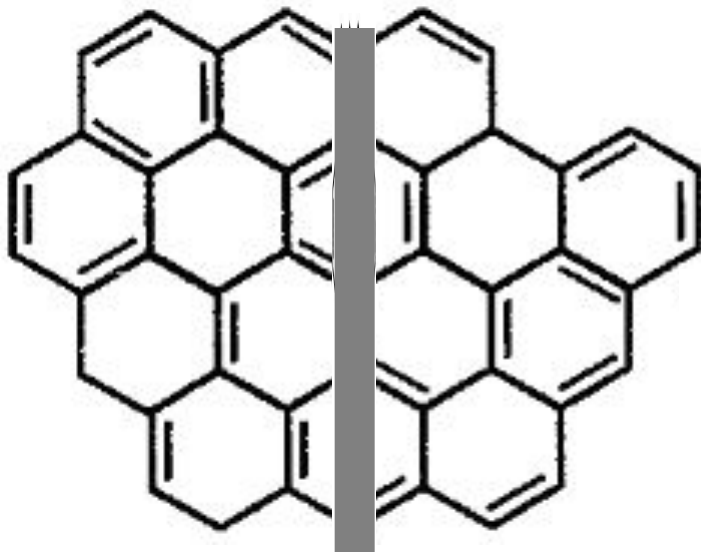


# ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ УПЛОТНЕНИЯ

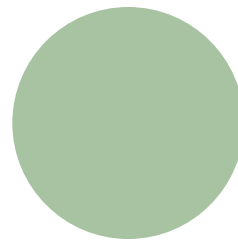
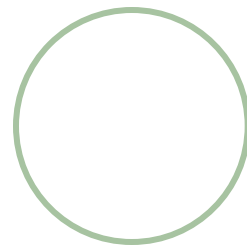
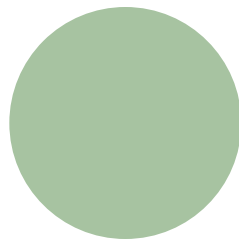
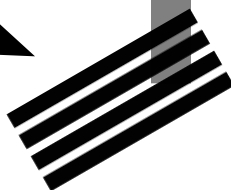
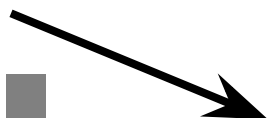
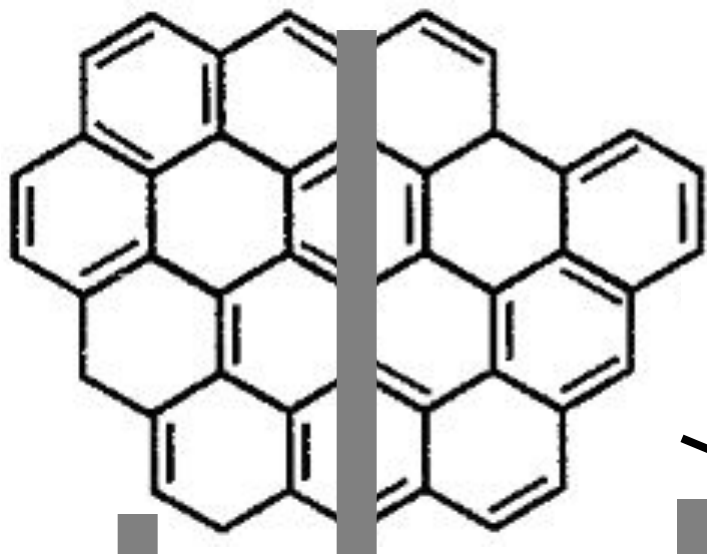




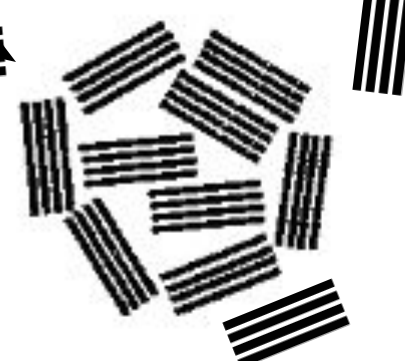
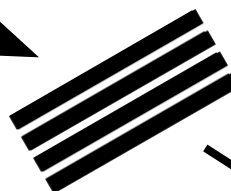
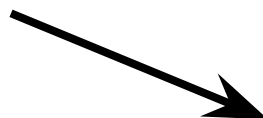
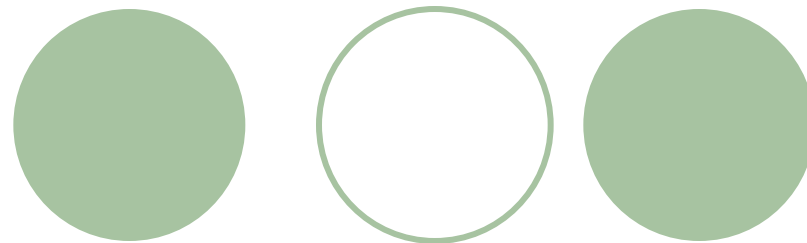
# САЖА И КОКС



# САЖА И КОКС



# САЖА И КОКС



# РЕАКЦИИ ГЕТЕРОСОЕДИНЕНИЙ

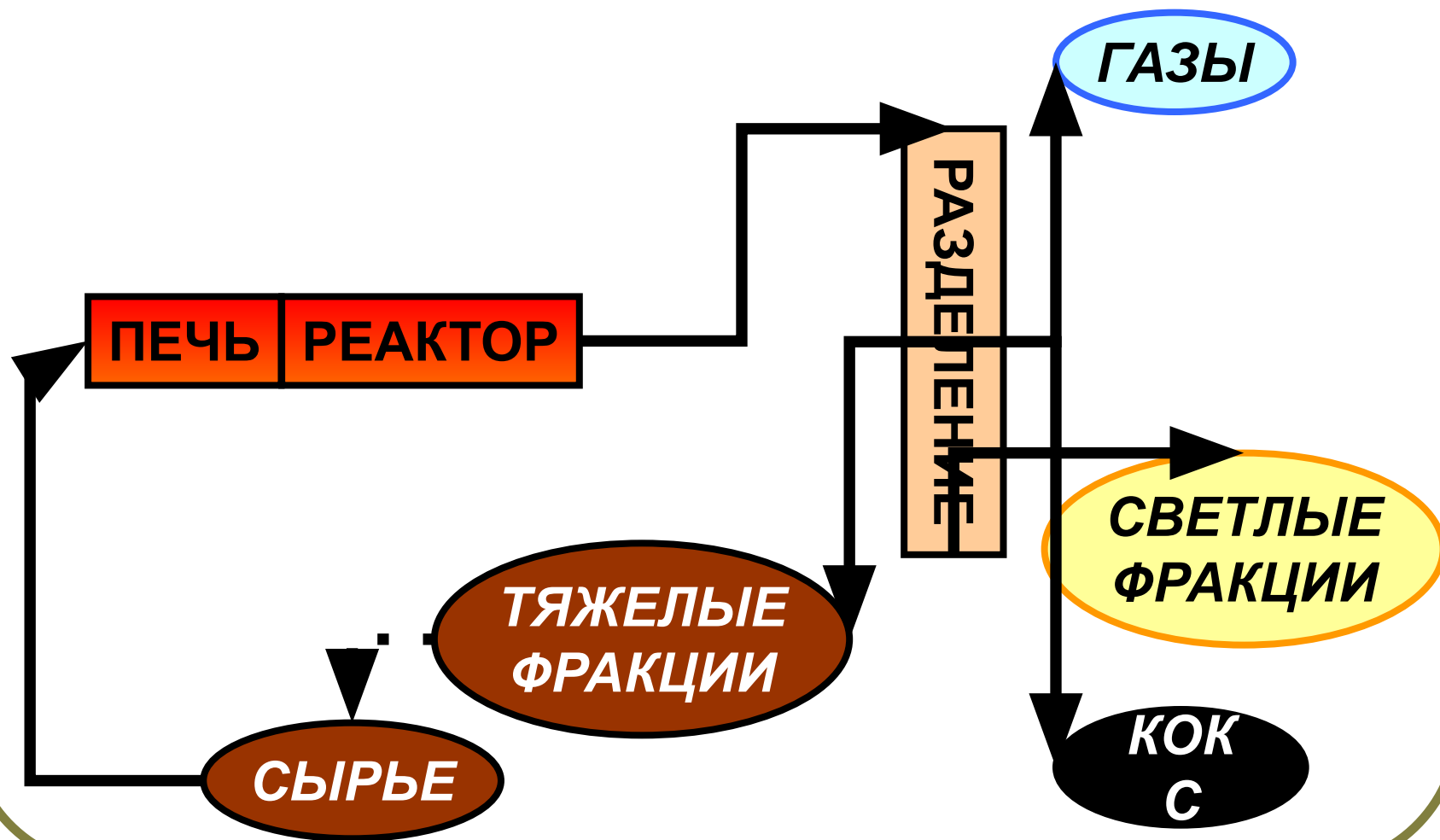
- РЕАКЦИИ УПЛОТНЕНИЯ

Гетеросоединения  
(S, O, N и пр.)



Продукты  
уплотнения

# ОБЩАЯ СХЕМА КРЕКИНГА



# ГЛУБОКИЙ (БЕНЗИНОВЫЙ) ТЕРМОКРЕКИНГ

- **Целевой продукт — бензин**  
**(«светлые фракции»)**
- **Жидкофазный крекинг**  
**(под давлением)**
  - **500–540°C**
  - **>5,0 МПа**

# ГЛУБОКИЙ (БЕНЗИНОВЫЙ) ТЕРМОКРЕКИНГ

- **Целевой продукт — бензин**  
**(«светлые фракции»)**
- **Высокотемпературный**  
**(парофазный) крекинг**
  - **580–600°C**
  - **0,2–0,3 МПа**

# «Легкий» (неглубокий)

- **Целевой продукт —  
котельное топливо  
(«тяжелые фракции»)**
- **Жидкофазный процесс:**
  - 440–500°C (480–490°C)
  - 0,5–3,0 МПа (1,5–2,0 МПа)
  - 2–30 мин



# КОКСОВАНИЕ

## Е

- **Целевой продукт — кокс**
  - **Замедленное коксование —  
накопление кокса в барабане**
    - **490–520°C**
    - **0,2–0,6 МПа**
    - **16–36 час**

# КОКСОВАНИЕ

## Е

- **Целевой продукт — кокс**
  - **Термоконтактное коксование (флексикокинг) — осаднение на частицах кокса в «кипящем слое»**
    - **505–560°C**
    - **0,15–0,35 МПа**
    - **15–20 с**

# ТЕРМОКРЕКИНГ-

## ПРОЦЕССЫ

- **ПРИНЦИП** — подавление реакций синтеза и уплотнения:
  - паровая фаза
  - разбавление водяным паром
- **Пиролиз (Steam-cracking)**
- **Термокрекинг высших *n*-парафинов**

# ПИРОЛИЗ

## (Steam-cracking)

- Целевые продукты —  
низшие олефины («Газы»),  
бензол («Бензин»)
- Целевые реакции —  
 $\beta$ -расщепление и  
дегидрирование
  - от 670°C
  - до 0,3 МПа

# Термокрекинг

## ВЫСШИХ *n*-ПАРАФИНОВ

- **Целевой продукт —**  
**высшие крекинг-олефины**  
**(«Светлые фракции»)**
- **Целевая реакция —**  
**крекинг (расщепление)**
  - **550°C**
  - **конверсия сырья за проход 20–25%**