

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
-

ОБЩИЕ СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ

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 $\rho_{15} \geq 0.884$

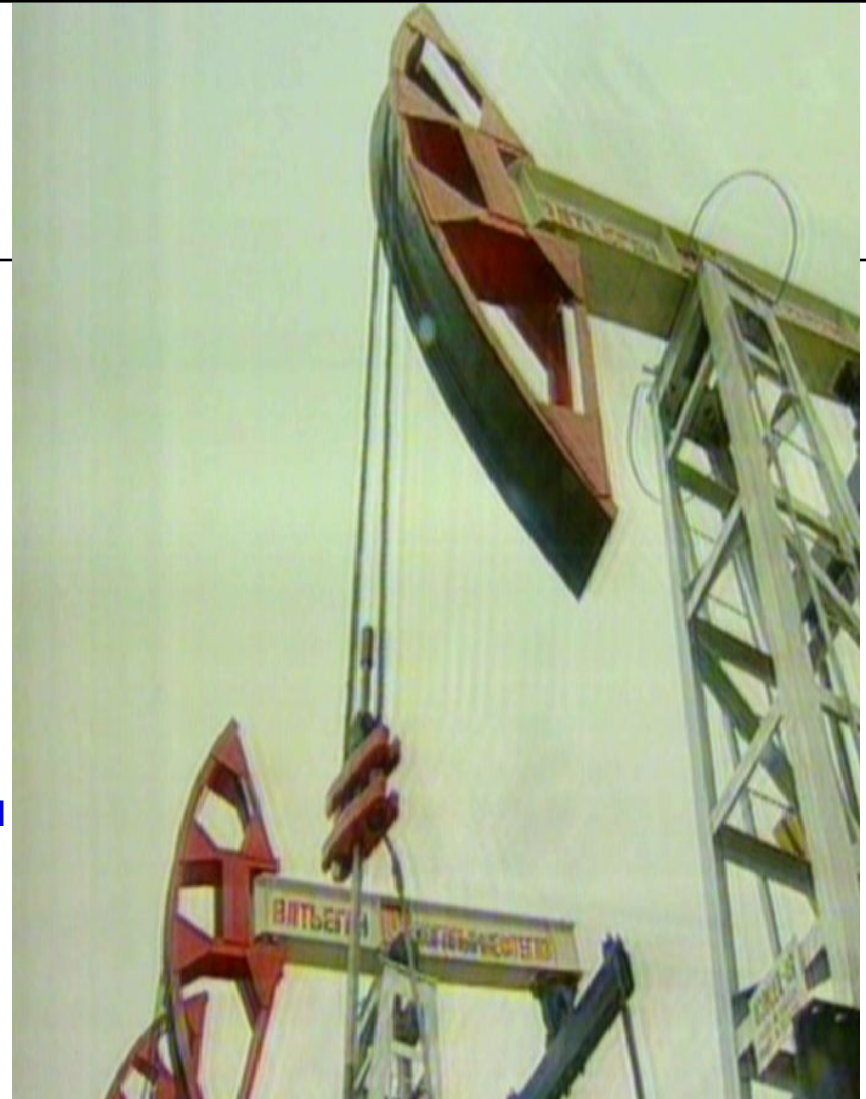
Б) По содержанию классов углеводородов

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 Ароенов
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)

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

– получение

Небольшого кол-ва газа

бензина,

дизельной фракции

Котельного топлива

20%

80%

Коксование

Условия

450-550^оС небольшое давление, близкое к атмосферному

Процессы коксования нефтяных остатков

Получение

Электродного кокса (выход 10-40%)

Газ (10-20%)

Дистилляты коксования (50-70%)

П И Р О Л И З

Условия:

Т 700-900 °С Р ~ 0.1

МПа

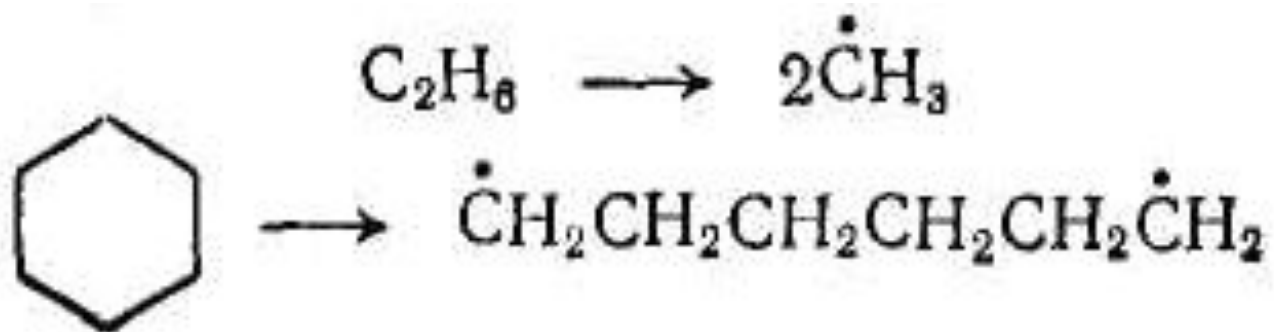
Сырье:

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

Получение газообразных олефинов (гл.о этилена)

- Термический распад молекул на радикалы

Гомолитический распад



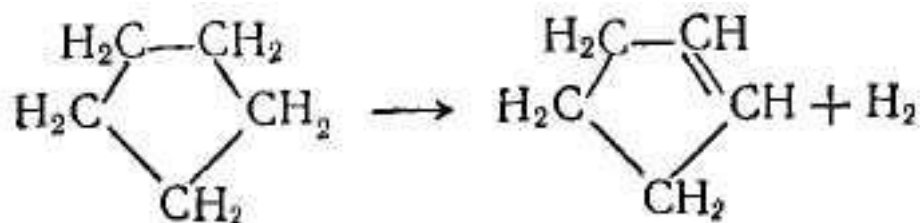
Сравните

Гетеролитический распад

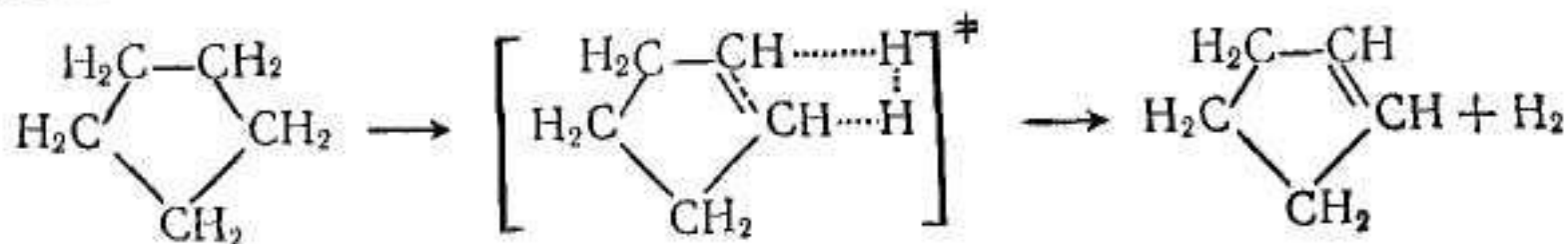


Термические процессы переработки нефти

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



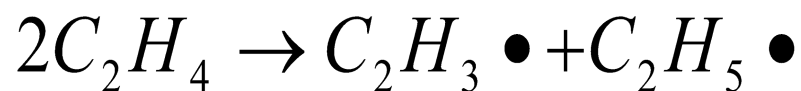
при молекулярном механизме ее должна протекать следующим образом:



Промежут. Состояние- активированный комплекс.



Бимолекулярное образование радикалов



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

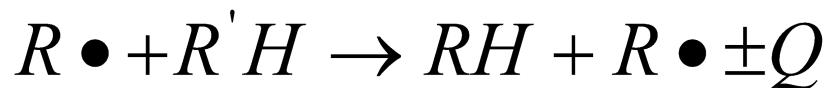


Повышение давления и снижение температуры увеличивает скорость бимолекулярного образования радикалов относительно мономолекулярного

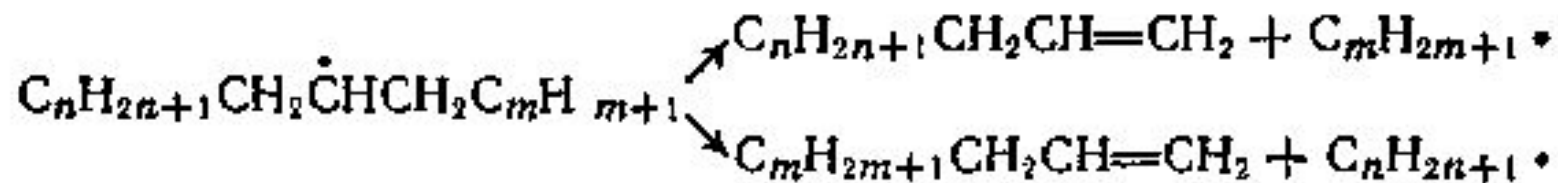


РЕАКЦИИ РАДИКАЛОВ

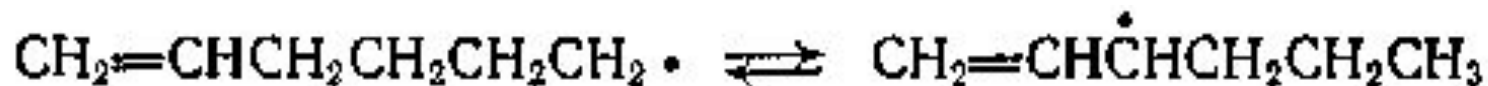
1. ЗАМЕЩЕНИЕ (ОТРЫВ АТОМА ВОДОРОДА)



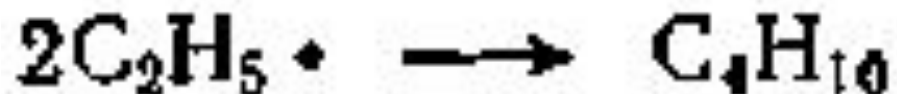
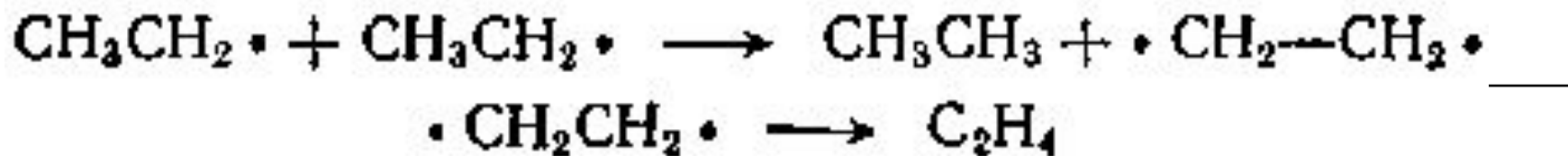
2. РАСПАД



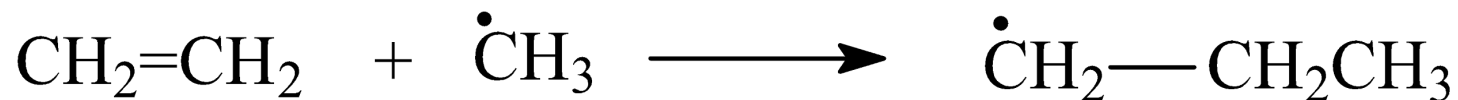
3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ



4. РЕКОМБИНАЦИЯ И ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ



5. ПРИСОЕДИНЕНИЕ

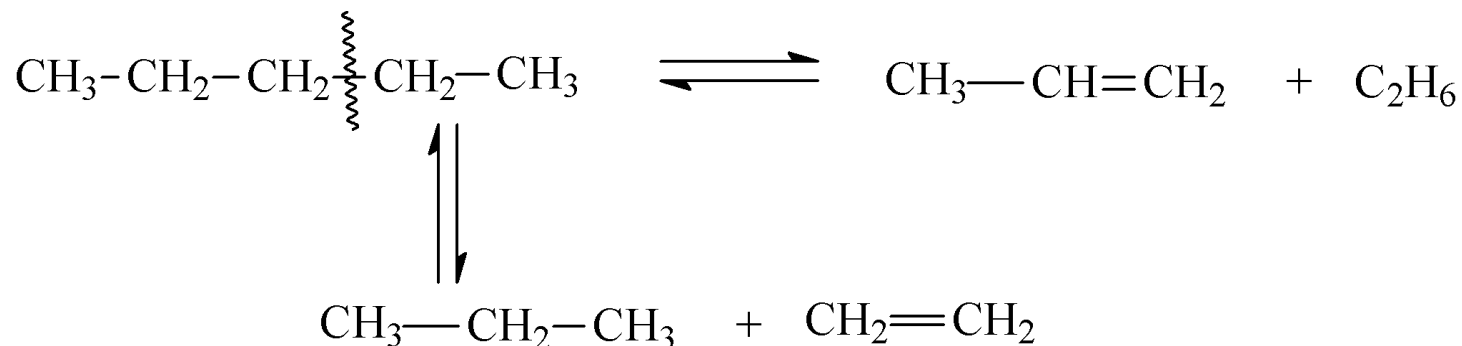


ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

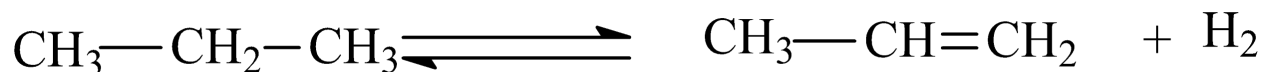
Алканы

Расщепляются по связям **C-C** и C-H

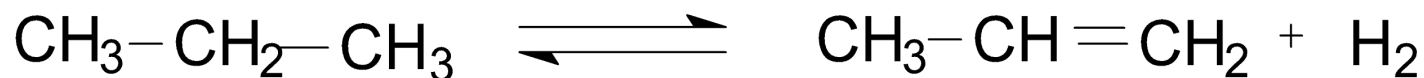
При термическом крекинге (расщепление C-C) из алкана образуются алкен и алкан :



При распаде по C-H связям происходит дегидрирование:



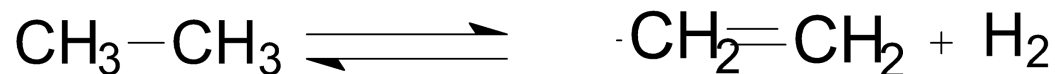
При C-H распаде идет реакция дегидрирования



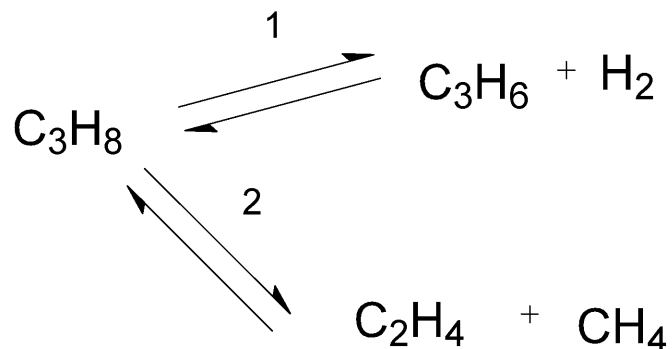
Для низших алканов дегидрирование доминирует
Для высших алканов преобладает реакция крекинга.

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

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



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

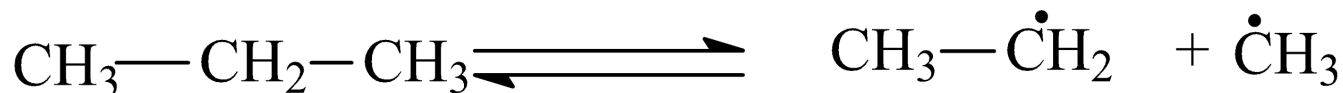
Место разрыва определяется энергиями связей, энергиями переходных состояний, изомерией молекулы, условиями процесса

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

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

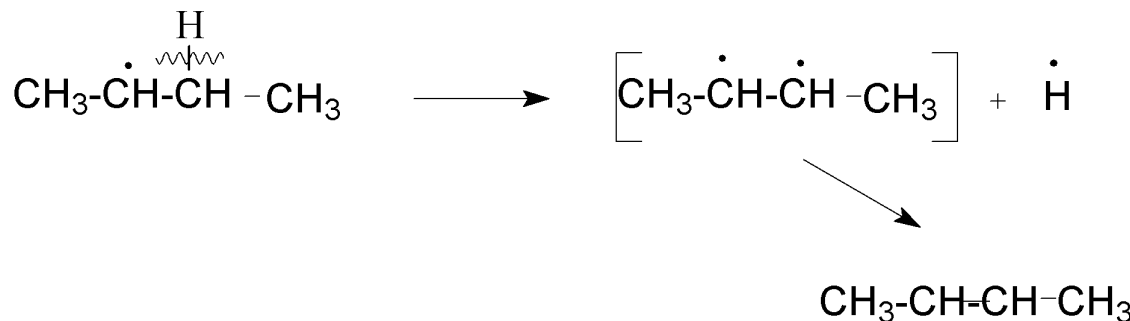
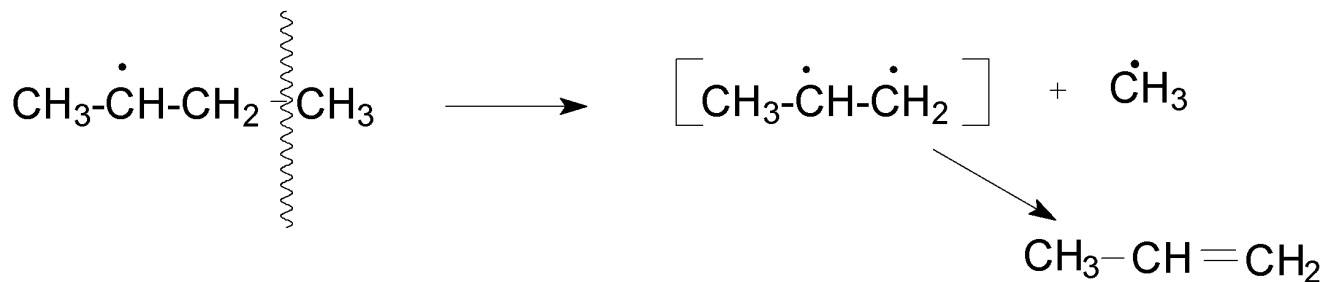
А)

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



Б) Продолжение цепи

Распад радикалов

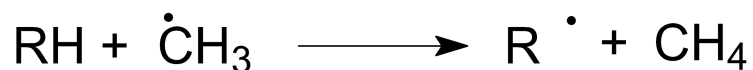
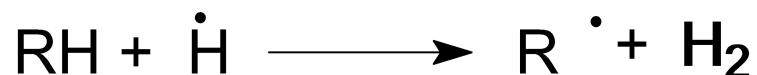


Изомеризация радикалов

Первичные изомеризуются в более стабильные вторичные.

Внутримолекулярная миграция атомов H

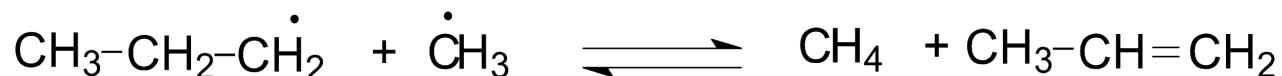
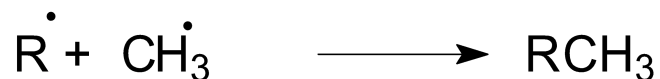
Реакции радикалов с молекулами УВ – передача цепи



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

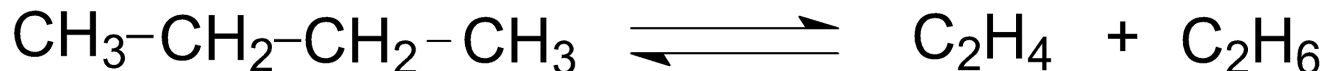
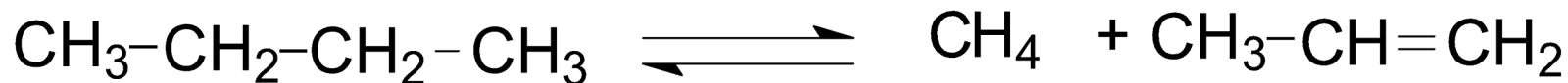
В) Обрыв цепи

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

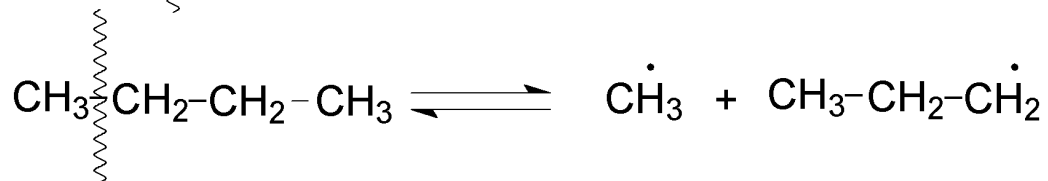
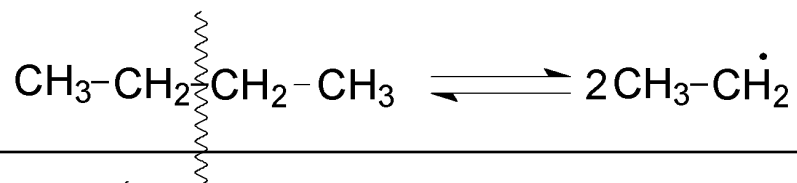


ПРИМЕР

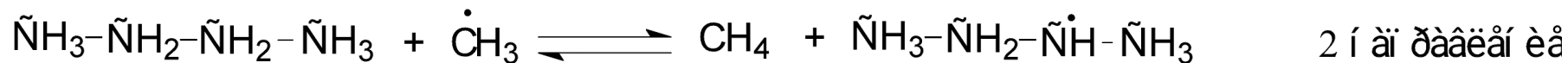
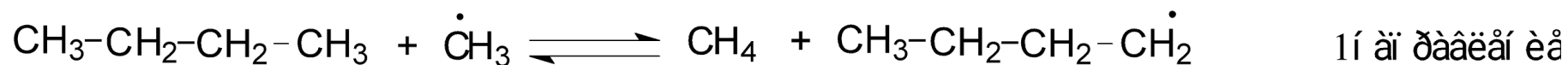
Рассмотрим **термический крекинг бутана** при $T = 500-600^\circ C$



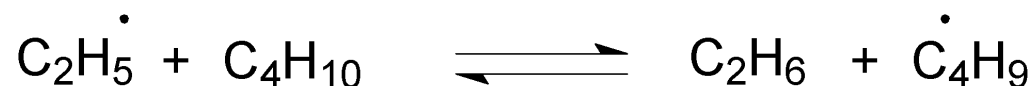
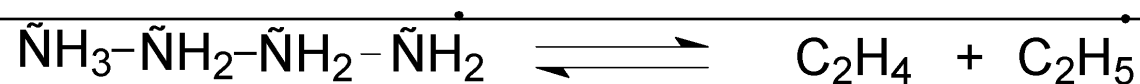
Зарождение цепи:



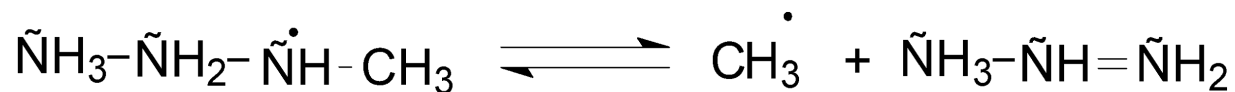
Столкновение свободных радикалов с молекулами бутана – развитие цепи



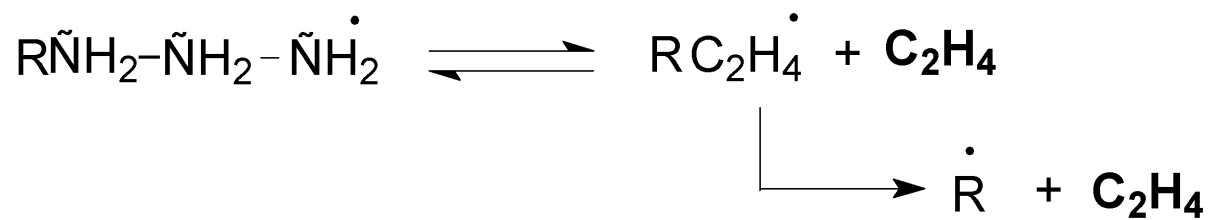
Первичный бутил распадается с образованием этилена и этана



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