

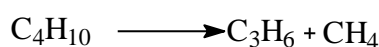
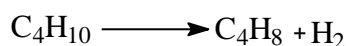
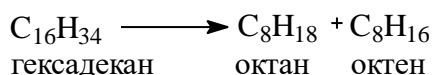
Дәріс 10. Көмірсутектерді өңдеудің термиялық және каталитикалық процестерінің теориялық негіздері.

Мақсаты: мұнайды қайта өңдеу процестерін игеру

1. Термокаталитикалық крекингтің теориялық негіздері
2. Процестің физика-химиялық негіздері және көмірсутектердің ыдырау механизмі
3. Пиролиздің теориялық негіздері

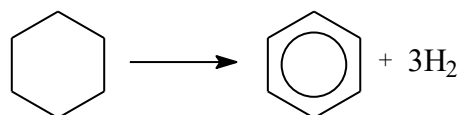
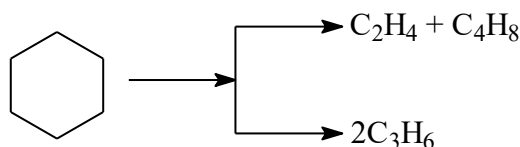
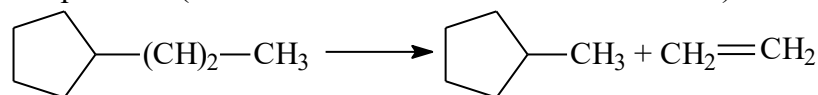
Ауыр мұнай көмірсутектерін өкпеге ыдыратудың ең қарапайым өнеркәсіптік әдісі – термиялық крекинг – жылу әсерінен осы көмірсутектердің үлкен молекулаларын ыдырату және жеңілірек көмірсутектердің кішірек молекулаларын қалыптастыру. Бірақ крекинг процесінде молекулалардың ыдырауы ретсіз жүреді және берілген құрылымның көмірсутектерін алу үшін бағытталған түрде жүргізілмейді. Бұған ішінара процесті арнайы таңдалған катализаторлардың қатысуымен жүргізу арқылы қол жеткізіледі, яғни. каталитикалық крекингте. Крекинг нәтижесінде алынған көмірсутектердің құрылымын одан әрі өзгерту риформинг процестерінде жүзеге асырылады.

Крекинг химиялық күрделі процесс, өйткені шикізат көптеген көмірсутектердің қоспасы болып табылады және олар әртүрлі бағытта трансформациядан өтеді. Алкандар жоғары температурада негізінен көміртегі атомдары арасындағы байланыстың үзілуімен бөліну реакциясына ұшырайды. Сутегі атомдарының бөлінуі және бір уақытта орын алуы нәтижесінде молекулалық салмағы төмен шекті және шекті емес көмірсутектердің жаңа молекулалары түзіледі:

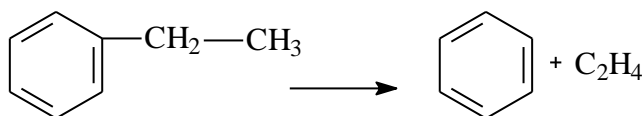


Циклоалкандардың крекингінде реакциялар жүреді:

- 1) деалкилирование (отщепление алкильных боковых цепей):

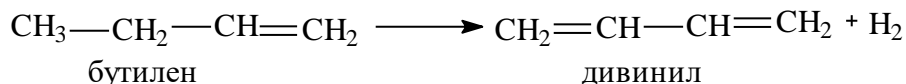


Көмірсутек тізбегі бар арендер крекинг жағдайында декилирленеді. Бұл жағдайда қарапайым арендер мен алкендердің түзілуі жүреді, мысалы, этилбензолдан бензол мен этилен түзіледі:



Сонымен қатар, конденсация реакциялары арендерде, негізінен қанықпаған көмірсутектердің қатысуымен жүреді, бұл бірте-бірте бензол сақиналары өте көп және құрамында сутегі аз көмірсутектердің түзілуіне, яғни кокстың түзілуіне әкеледі.

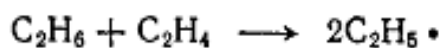
Крекинг кезінде түзілетін қанықпаған көмірсутектер тиісті жағдайларда қанықпауы жоғары шағын молекулаларды полимерлей алады немесе бөледі:



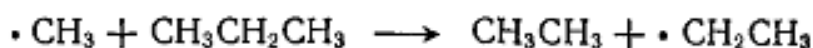
Термиялық крекинг сұйық фазалы (ауыр фракциялар мен мұнай өңдеуден қалған қалдықтарды, сондай - ақ жеңіл фракцияларды-лигроин, керосин, газойлды 460-560 0С және 2-7 МПа қысымда қайта өңдеу) және бу фазалы (гудронды, битумды және крекинг қалдықтарын 550-600 0С және қалыпты қысымда қайта өңдеу) болып бөлінеді.

Негізінен технология шикізат құбырлы пештерде көмірсутектердің крекингі жеткілікті жылдамдықпен жүретін температураға дейін қызады, содан кейін крекинг өнімдері ректификация арқылы бөлінеді. Термиялық крекинг нәтижесінде бензин, газдар және крекинг қалдықтары алынады.

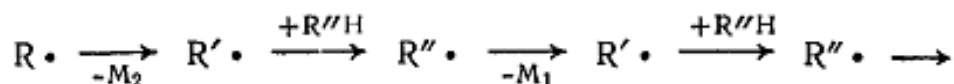
Алкандар ұшырайтын негізгі процестер термиялық, каталитикалық мұнай өңдеу процестері болып табылады: каталитикалық крекинг, каталитикалық риформинг, қалыпты алкандар да изомерленуге барады. Термиялық процестер негізінен молекулалардың радикалдарға термиялық ыдырауын, радикалдардың бимолекулалық түзілуін және радикалдардың реакциясын білдіреді.



$$k = ze^{-Q/RT}$$



Алынған радикалдар ыдырағанда немесе молекуламен әрекеттескенде басқа радикалдарға айналады; бұл олардың рекомбинациясына немесе диспропорциялануына әкелетін екі радикалдың соқтығысуы орын алғанша болады. Кейбір радикалдардың басқаларға бірнеше түрленуі бар. Бұл жүйеде түзілуі мүмкін радикалдардың саны аз болғандықтан, белгілі бір кезеңде алдыңғы кезеңдердің біріне қатысқан радикал түзіледі және екі немесе одан да көп тізбекті элементар реакциялардың жүйелі кезектесуі жүреді:



Бұл процесс радикалға дейін жалғасады қосулырекомбинация немесе диспропорция реакцияларының нәтижесінде өледі. Ауыспалы элементар реакцияларда бастапқы зат жұмсалады, ал бір радикалдың алғашқы түзілуі пайда болғаннан өлгенге дейін өтетін бастапқы заттың молекулалары қатысатын элементар реакциялар санына тең молекулалар санының өзгеруіне әкеледі. еркін валенттілік. Бұл түрдегі реакциялар тізбекті реакциялар немесе тізбекті процестер деп аталады.

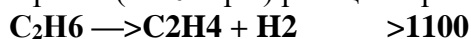
Жоғарыда келтірілген реакция схемасы үшін тізбекті буын процестер болып табылады



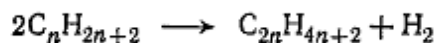
Тізбектің бір буынында бастапқы заттың бір молекуласы жұмсалады. Демек, инициация сатысында радикалдың түзілуі нәтижесінде тұтынылатын молекулалар саны тізбек ұзындығы деп аталатын тізбек буындарының санына тең.

Газ фазасындағы алкандардың термиялық ыдырауы. Алкандар келесі температурада көміртегі мен сутегіге ыдырауға қатысты термодинамикалық тұрақсыз: метан 900 К, этан > 500 К, пропан > 400 К, Бутан > 350 К, пентан > 320 К, гексан және алкандар, көміртегі атомдарының саны көп — 300 К.элементтерге ыдыраудан басқа, термодинамикалық түрде

бірқатар басқа реакциялар мүмкін. Төменде кейбір алкандар үшін термодинамикалық мүмкін (AG0 теріс) реакциялар мен температуралар келтірілген: Дегидрирование



Реакциялардың түрі



кез келген температурада термодинамикалық мүмкін емес. Алкандардың жылулық реакциялары төменгі алкендер мен алкандарға әкеледі, этан мен пропанның дегидрленуін қоспағанда, басқа термодинамикалық мүмкін болатын реакциялар болмайды.

Пиролиз - жоғары температуралық термиялық процесс. - жоғары температураның әсерінен органикалық қосылыстардың бұзылуы нәтижесінде олардың өзгеруі. Әдетте бұл термин тар мағынада қолданылады және пиролиз бастапқы заттардың молекулаларының бұзылуынан, олардың изомерленуінен және басқа да өзгерістерден тұратын мұнай және газ шикізатының терең термиялық түрленуінің жоғары температуралық процесі ретінде анықталады. .

Пиролиз - шикізатты алудың маңызды өнеркәсіптік әдістерінің бірі мұнай-химиялық синтез.

Пиролизге арналған шикізат өте алуан түрлі: газ тәрізді көмірсутектерден (этан, пропан) ауыр дистилляттар мен шикі мұнайға дейін. Дегенмен, шикізаттың өңделген пиролизінің негізгі бөлігін газ тәрізді көмірсутектер мен бензиндер құрайды. Шикізаттың бұл түрлері ең аз кокс түзілуімен мақсатты өнімдердің ең жоғары өнімін береді.

Көмірсутектердің пиролизінің термодинамикасы. Көмірсутектердің термиялық ыдырауы күрделі процесс болып табылады, оны көптеген өнімдердің түзілуімен тізбекті және параллельді химиялық реакциялар тізбегі түрінде көрсетуге болады.

Термодинамикалық қатынастар арқылы өрнектелген реакциялардың энергетикалық сипаттамалары олардың бойындағы бастапқы заттардың айналуының бағыттары мен максималды тепе-теңдік дәрежесін анықтайды. Химиялық реакциядағы түрленудің тепе-теңдік дәрежесін KR тепе-теңдік константасының стандартты Гиббс энергиясының (бос энергия, G°) өзгеруіне тәуелділігі теңдеуінен есептеуге болады:

$$\text{жылы } K_P = -bG^\circ/RT.$$

Стандартты Гиббс энергиясының өзгеруі реакцияның соңғы және бастапқы заттарының түзілу Гиббс энергиясының стандартты мәндерінің арасындағы айырмашылықпен анықталады. Соңғы мәндер анықтамалықтарда бар. Реакциядағы бастапқы заттардың x айналу дәрежесі KR тепе-теңдік константасының бір мәнді функциясы болып табылады, оның аналитикалық өрнегі реакцияның стехиометриясымен анықталады.

Көмірсутектердің термиялық ыдырауы нәтижесінде әртүрлі өнімдер алынады, оның ішінде төменгі олефиндер, метан және бастапқыдан төмен молекулалық массасы бар басқа алкандар. Сонымен, этанның молекулалық реакциялармен пиролизін сипаттағанда, негізгі реакция этиленнің түзілуімен дегидрлеу болып табылады. Пропанның пиролизінде пропиленге дегидрлеумен бірге этилен мен метанға ыдырау жүреді.

- 1) $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$, 2) $2\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$,
- 3) $\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$, 4) $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$
- 5) $\text{C}_3\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ 6) $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$.

Согласно расчетам, равновесное дегидрирование алканов C3—C4 может пройти до конца при 800—850 °C, а дегидрирование этана — лишь при 900—950 °C. Реакции расщепления алканов могут завершаться при более низкой температуре, порядка 250—450

Екі немесе одан да көп көміртегі атомдары бар бүйірлік тізбегі бар цикландар нафтендік сақинадан бірінші және екінші көміртегі атомдары арасындағы С—С р-байланыс реакциясының бастапқы сатысында ыдырайды. Аз дәрежеде үзіліс байқалады, С-С нафтендік сақина мен бүйірлік тізбек арасында байланысады, белгілі схемалар бойынша алынған радикалдардың одан әрі ыдырауы.

Хош иісті көмірсутектер термиялық ыдыраудың кеш сатысында, реакция аймағында төменгі олефиндер, этилен және пропилен жеткілікті концентрацияда болғанда түзіледі. Ароматты көмірсутектердің түзілуінің маңызды жолдарының бірі этилен мен бутadiен-1 түзілген СНЗ радикалдары арқылы жүзеге асады.

Толуол бензолға қарағанда термиялық тұрғыдан әлдеқайда тұрақты емес, өйткені оның метил тобындағы С-Н байланысының үзілу энергиясы шамамен қаныққан көмірсутектердің С-С байланысының энергиясына тең. Толуолдың негізгі ыдырау өнімдері - бензол, метан, сутегі және 1,2-бифенилетан. Толуол ыдырауының радикалды механизміне бензил радикалына және осы радикалдармен ыдырау тізбегінің жалғасуымен Н-ға ыдырау кіреді.

Алкил тобындағы екі немесе одан да көп көміртегі атомдары бар алкилароматты көмірсутектердің пиролизі толуолға қарағанда әлдеқайда оңай жүреді, өйткені бұл көмірсутектер бензол сақинасымен р позициясында әлсіреген С-С байланысы бар.

Пиролиз өнімдерінде бутadiен-1,3-пен қатар жоғары диендер, әсіресе С5 диендері, соның ішінде изопрен, пентадиен — 1,3, пиролиздің қатаң жағдайында-циклопентадиен бар. Соңғысы циклопентаннан типті дегидрлеудің радикалды тізбекті процесі арқылы алынуы мүмкін. Этилен мен пропиленнен этенил мен пропенил радикалдарының аралық түзілуімен оның түзілуі де мүмкін. ▯

1. Бұл термиялық, каталитикалық крекингтің шикізаты мен өнімдері.
2. Термиялық, каталитикалық крекингтің артықшылықтары мен кемшіліктері
3. ҚР МӨЗ-де крекинг қондырғылары.