

2. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Под термическими процессами переработки нефти (крекинг, пиролиз, коксование) понимают химические изменения углеводородов, возникающие в широком интервале температур (практически от умеренных, предшествующих крекингу, до самых высоких, доступных нашему изучению). В основе крекинга и пиролиза лежит один и тот же тип химической реакции, однако, эти термины связывают обычно с различными температурными режимами: крекингом (обычно каталитический) называют термическое разложение углеводородов, происходящее при 350-650 °С, а пиролизом - термическое разложение, протекающее при температуре выше 650 °С.

Промышленно важные термические деструктивные процессы переработки нефти и нефтяных фракций могут осуществляться как в газовой, так и в жидкой фазе.

2.1. Термические процессы переработки нефти в газовой фазе

2.1.1. Основы теории газофазных термических реакций углеводородов

Термические реакции углеводородов в газовой фазе могут протекать как молекулярные, так и радикальные цепные или нецепные. Ионные реакции в условиях термических процессов не протекают, так как гетеролитический распад С-С-связи требует энергии 1206 кДж/моль, значительно большей, чем гомолитический, - 360 кДж/моль.

Молекулярные реакции углеводородов распространены мало и играют небольшую роль при термических реакциях углеводородов нефти; для насыщенных углеводородов ролью молекулярных реакций можно вообще пренебречь, так как со значительно большей скоростью протекают реакции с промежуточным образованием радикалов. В настоящее время наиболее принят радикально-цепной механизм газофазных термических реакций углеводородов.

Образование радикалов. Распад углеводородов на радикалы (инициирование цепи) осуществляется преимущественно по связи С-С. Разрыва С-Н-связи не происходит, так как для этого требуется значительно больше энергии: энергия С-С-связи 360 кДж/моль, энергия С-Н-связи 412 кДж/моль.