

1.2. Термодинамика и кинетика термических реакций углеводородов нефти

Реакции углеводородов нефтяного сырья при высоких температурах чрезвычайно многообразны. Наряду с термическим распадом молекул идут реакции синтеза и, частично, изомеризации. Многие из этих реакций обратимы. Отдельные компоненты сырья могут реагировать в различных направлениях, но с разной скоростью и с неодинаковой термодинамической вероятностью. Главным фактором, влияющим на направление, скорость и глубину превращения углеводородов сырья, является температура.

При изучении термических реакций углеводородов прежде всего возникает вопрос о влиянии условий процесса на направление реакции и на степень превращения исходного сырья при достижении равновесия. Иначе говоря, выясняют термодинамическую вероятность той или иной реакции и определяют (подсчитывают) константу равновесия.

Термодинамическая вероятность процесса определяется изменением энергии Гиббса ΔG системы в результате реакции:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач.}}$$

Энергией Гиббса называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. Она связана с другими основными термодинамическими функциями – энтальпией H и энтропией S согласно уравнениям:

$$G = H - TS$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где T – абсолютная температура, K .

Напомним, что изменение энтальпии ΔH для реакций, протекающих при постоянном давлении, представляет собой тепловой эффект реакции, взятый с обратным знаком, а член $T\Delta S$ отображает ту часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу.

Если при выбранных условиях давления и температуры реакция будет самопроизвольно протекать слева направо, то энергия Гиббса будет уменьшаться, так как часть ее превращается в работу, ΔG при этом будет иметь знак минус. При достижении химического равновесия G конечной системы будет равняться G начальной системы и ΔG