

14.2. Термодинамическая возможность протекания термических реакций углеводородов

В термических, а также каталитических процессах нефтепереработки одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимеризация, дегидроциклизация), так и экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация, конденсация) и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что в продуктах термолитического катализа нефтяного сырья всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных до самых высокомолекулярных: от водорода и сухих газов до смолы пиролиза, крекинг-остатка и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давления процесса, химического состава и молекулярной массы сырья возможен термолитический процесс с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при газофазном пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза, как в жидкофазном процессе коксования тяжёлых нефтяных остатков. Часто термические и каталитические процессы в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка водорода с целью подавления реакций коксообразования.

Термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется величиной изменения в процессе свободной энергии Гиббса ΔG_T .

Зная эту величину, можно рассчитать константу равновесия реакции по уравнению

$$\lg K_p = - \Delta G_T^0 / 4,575T .$$

Значение и знак при ΔG_T являются критерием принципиальной осуществимости процесса, что вытекает из следующих рассуждений. Константа равновесия реакции

определяется отношением

$$K_p = k_1 / k_2,$$

где k_1 - константа скорости прямой реакции;

k_2 - константа скорости обратной реакции.

Чтобы реакция протекала в прямом направлении (слева направо), скорость прямой реакции должна быть выше скорости обратной реакции, т. е. $k_1 > k_2$. В таком случае K_p будет больше 1, а $\lg K_p > 0$.

Согласно уравнению, $\lg K_p > 0$ только при условии $\Delta G_T^0 < 0$. Таким образом, необходимым условием протекания реакции в прямом направлении является отрицательное значение энергии Гиббса. Чем больше числовое отрицательное значение ΔG_T^0 , тем выше скорость прямой реакции.

Термодинамическая стабильность всех углеводородов, за исключением ацетилена, понижается с повышением температуры. В одном гомологическом ряду стабильность падает с повышением молекулярной массы. При высокой температуре алкены, алкадиены и арены значительно более устойчивы, чем алканы и циклоалканы. Отсюда можно сделать вывод, что для переработки алканов в алкены достаточно простого нагревания до высокой температуры. Однако алкены при любой температуре неустойчивы к вторичным реакциям, например, к полимеризации. Кроме того, даже при относительно низкой температуре термодинамически возможен распад углеводородов на элементы. Вследствие этого общее термодинамическое равновесие системы со временем сдвигается в сторону глубоких превращений (с образованием водорода, метана, смолы, кокса). При высокотемпературных процессах (например, пиролизе) время, следовательно, становится одним из основных параметров. Кинетические закономерности приобретают главенствующую роль над термодинамическими. Если конечной целью процесса является получение максимального выхода алкена, то реакцию надо остановить в момент наибольшей концентрации алкенов и не дать ей приблизиться к конечному термодинамическому равновесию.