**Химическая технология топлива и углеродных материалов**

**Лекция № 1 Современные представления о сложных углеводородных системах**

Высокомолекулярная часть нефти состоит главным образом из углеводородов смешанного строения — парафинов, моно- и полициклических нафтено-парафиновых, а также моно- и полициклических ароматических и нафтеноароматических углеводородов. В процессе термодеструктивных превращений эти углеводороды при определенных условиях могут образовывать конденсированные полициклические структуры — основу для получения различных видов нефтяного углерода. В наиболее тяжелую часть высокомолекулярных компонентов входят смолы и асфальтены, а в состав продуктов вторичного происхождения — еще и карбены и карбоиды. К ВМС нефтяного происхождения относят вещества с молекулярной массой значительно меньшей, чем для обычных полимерных веществ, т.е. гетероциклические соединения и углеводороды с молекулярной массой более 1000. В соответствии с современными взглядами, основанными на коллоидно-химических представлениях, нефть и нефтепродукты являются сложными смесями, различающимися качеством и отношением концентраций ВМС к НМС. Межмолекулярные взаимодействия склонных к структурированию ВМС приводят к образованию пространственных надмолекулярных структур, состоящих из множества макромолекул. В зависимости от характера связей надмолекулярные структуры делят па физические ассоциаты, в которых действуют силы Ван-дер-Ваальса, и на физико- химические комплексы с более прочными химическими связями. Физические ассоциаты способны при определенных условиях переходить в комплексы (кристаллиты). Число макромолекул ВМС в физических ассоциатах, равновесное состояние ассоциатов и НМС (дисперсионной среды) зависят в основном от состава и концентрации компонентов смеси, температуры и др. Таким образом, в зависимости от условий и свойств ВМС и НМС, высокомолекулярные соединения в нефтях и нефтепродуктах могут находиться в молекулярном и надмолекулярном состоянии — в виде ассоциатов или комплексов. ВМС при смешении с НМС могут образовывать истинные растворы (молекулы находятся в неассоциированном состоянии), обратимые нефтяные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой служат ассоциаты, и необратимые дисперсные системы (типичные коллоидные растворы), в которых дисперсной фазой являются комплексы (кристаллиты). Надмолекулярные структуры коллоидных размеров отличаются от молекул ВМС в несколько раз большей молекулярной массой, наличием поверхности раздела фаз между ними и дисперсионной средой, высокой плотностью, малой летучестью и придают нефтяной системе специфические свойства. При отсутствии надмолекулярных структур система находится в стабильном состоянии. Их появление переводит систему в метастабильное состояние, при котором возможно расслаивание на фазы. Каждая группа ВМС формирует свой тип надмолекулярных структур (например, асфальтеновые ассоциаты, ассоциаты из полициклических или парафиновых углеводородов), которые из-за различия свойств в одной и той же дисперсной среде ведут себя неодинаково. Формирование в нефтяных многокомпонентных системах обратимых надмолекулярных структур с различными физико-химическими и механическими свойствами и разной склонностью к расслоению существенно влияет на физические (транспорт и подготовка нефти, прямая перегонка, деасфальтизация, компаундирование нефтепродуктов) и химические (термодеструктивные, термокаталитические) процессы переработки нефти. Нерегулируемые процессы формирования надмолекулярных структур при переработке нефтяного сырья в жидкой и паровой фазах могут привести в результате преждевременного расслоения системы, к нежелательным отложениям в змеевиках печей, на поверхности катализаторов, аппаратов. В ряде термодеструктивных процессов (коксование, образование сажи, производство углеродных волокон) образование ассоциатов и переход их в комплексы являются необходимыми стадиями получения целевого продукта — углерода. При разработке и совершенствовании многих технологических процессов, особенно процессов глубокой переработки нефти, необходимо учитывать отклонения физико-химических свойств НДС от поведения истинных растворов, для которых установлены закономерности (законы Рауля, Дальтона, Вант-Гоффа). Образование в нефтяной системе надмолекулярных структур придает ей принципиально иные свойства, отличные от свойств истинных растворов. Так, система приобретает определенные структурно-механические прочностные свойства, неустойчивость и способность к расслоению, что весьма существенно влияет на кинетику многих процессов и качество. Разновидности надмолекулярных структур (парафиновые, асфальтеновые и др.), обладая неодинаковой структурно-механической прочностью, на различных этапах склонны к формированию промежуточных и конечных пространственных структур также с различной структурно- механической прочностью получаемых нефтепродуктов. На аномалию свойств нефтей и нефтепродуктов влияет много факторов, в том числе и режим течения. Особенность течения НДС — одновременное развитие в различных соотношениях трех видов деформации: упругой, пластической и высокоэластической Реологические свойства (структурно-механические свойства, температура застывания, вязкость и др.) НДС зависят в первую очередь от ее физического состояния, на которое оказывает влияние соотношение энергий межмолекулярного взаимодействия и теплового движения. Нефтяные дисперсные системы могут находиться в трех физических состояниях: вязкотекучем (жидком), высокоэластическом и твердом. Способность к вязкому течению таких продуктов, как битумы, пеки, используют для их внутризаводского транспортирования по трубопроводам. Для НДС характерно высокоэластическое состояние в интервале между температурами стеклования и вязкотекучести (температуры размягчения). Степень высокоэластичности регулируют изменением температуры, молекулярной массы дисперсной фазы, введением различных добавок. Обычно в высокоэластическом состоянии из НДС формируют углеродные волокна, различные гранулы и др. В твердом состоянии НДС в зависимости от порядка и плотности упаковки частиц может иметь стеклообразную или кристаллическую структуру. В практике нефтеперерабатывающей промышленности при транспортировании и использовании в различных отраслях продуктов в твердом состоянии (пеки, твердые битумы, коксы и др.) учитывают их структурно-механические и другие свойства.

**Лекция № 2 Физико-химические основы образования и разрушения водонефтяных эмульсий; методы их разрушения.**

Нефть и конденсат, добываемые из скважин, выносят углеводородный газ, пластовую воду в количестве от 1 до 30% на нефть и механические примеси (до 1% масс. на нефть). В воде содержится до 10 г/л минеральных солей, состав которых различается в зависимости от месторождений и составляет, % отн.: NaCl - 56 ÷ 86; MgCl2 – 6 ÷ 10; CaCl2 – 8 ÷ 35. Наличие воды и солей в нефти имеет следующие недостатки: соли, содержащиеся в воде при нагреве гидролизуются, вызывая коррозию аппаратуры и оборудования; вода имеет большую скрытую теплоту испарения и для ее отгонки от нефти требуется большой расход топлива; при испарении вода образует большой объем паров и нарушают процесс ректификации. Нефть подготавливается к переработке в два этапа – на нефтепромысле и на НПЗ. В задачу подготовки к переработке входит отделение механических примесей, воды и минеральных солей, а также попутного газа. Механические примеси из нефти удаляют обычно отстоем в соответствующих сепараторах и резервуарах на промыслах и НПЗ, от которых их периодически очищают. Пластовая вода удаляется в резервуарах и отстойниках промысла, а диспергированная ее часть (эмульсия "вода в нефти") разделяется в специальных аппаратах – дегидраторах (на промыслах часто в термодегидраторах). При обезвоживании и обессоливании нефти удаляются и минеральные соли, растворенные в воде. Попутный газ отделяют в сепараторах высокого и низкого давления гравитационным разделением. Полного разделения при этом достичь не удается, и в нефти остается в растворенном состоянии 0,5 - 1,5% углеводородов до бутана включительно. Эту растворенную часть газа извлекают на промысле при стабилизации нефти. В зависимости от содержания в нефти воды и хлоридов установлены 3 группы сырой нефти, поступающей на НПЗ: I группа - содержание воды 0,5%, солей не более 100 мг/л; II - воды 1% и солей не более 300 мг/л; III - воды 1% и солей не более 1800 мг/л. Для всех групп содержание мехпримесей не должно превышать 0,05% и давление насыщенных паров при температуре нефти в пункте сдачи не более 66,7 кПа. Нефть, углеводородные конденсаты и вода взаимно нерастворимы (лиофобны) и при интенсивном перемешивании образуют водонефтяную дисперсную смесь (эмульсию чаще всего "вода в нефти"), разделение которой в обычных отстойниках не происходит из-за малого размера частиц диспергированной воды и наличия в смеси стабилизаторов эмульсии. Образуется эмульсия за счет турбулизации водонефтяной смеси при движении ее по стволу скважины, через задвижки и штуцеры и по трубопроводам от скважины до узла подготовки нефти. Основное количество воды отделяется отстоем и представляет собой также дисперсную систему "нефть и воде", т. е. воду, в которой диспергированы мелкие капли нефти. Отделение этой диспергированной нефти в пластовой воде производят на установке подготовки воды, и отделенную нефть возвращают в основной поток нефти. Очень важно для характеристики эмульсии и выбора методов ее разрушения знание свойств эмульгаторов, образующих защитные сольватные оболочки и определяющих устойчивость эмульсии. Установлено, что основными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсии – вода – нефть, являются асфальтены и высокоплавкие парафины, а также высокодисперсные твердые частицы (минеральные и карбоиды). При этом устойчивость эмульсий зависит не столько от концентрации перечисленных эмульгаторов, сколько от степени их коллоидности, которая, в свою очередь, определяется наличием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов. Прочность сольватной оболочки, где сконцентрированы эмульгирующие вещества, зависит также от рН водной фазы. Химический состав глобул воды и наличие в ней ионов некоторых соединений оказывает влияние на состав и свойства адсорбированных эмульгаторов. Прочность сольватной оболочки максимальна в кислой среде, и минимальна – в щелочной. Сущность процесса обессоливания и обезвоживания нефти и конденсата заключается в их водной промывке при смешении нагретой нефти и конденсата с пресной водой, последующем разрушении образуемой при этом водонефтяной смеси и отделении соленой воды от нефти. В технике применяют термический, механический, химический и электрический, а также их комбинации методы разрушения эмульсий. Общим для всех этих методов является стремление достичь максимальной скорости и полноты осаждения воды.

**Лекция № 3 Особенности ректификации различных нефтей, нефтепродуктов и газовых конденсатов**

Процессы перегонки и ректификации нефтей и нефтепродуктов предназначены для их разделения на относительно узкие фракции (дистилляты), различающиеся температурами кипения. В основе теории разделения нефти, конденсата и газов методами перегонки и ректификации лежат законы Рауля и Дальтона. Закон Рауля устанавливает: для идеального жидкого раствора парциальное давление компонента равно произведению давления насыщенных паров того же компонента при заданной температуре на его мольную концентрацию. Закон Дальтона устанавливает: общее давление системы равно сумме парциальных давлений компонентов, входящих в эту систему. Простая перегонка осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением. Перегонка с постепенным испарением состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Этот способ перегони нефти и нефтепродуктов в основном применяют в лабораторной практике при определении их фракционного состава. Кубовые установки для постепенной перегонки нефти представляют собой горизонтальные емкости - кубы, работающие периодически. Под кубом имеется топка. Сверху куба имеется шлемовая труба, пары из которой направляются в конденсатор-холодильник и приемные емкости. В куб загружают сырье и разжигают топку. Пары, образующиеся при нагреве продукта в кубе, выводятся в конденсатор-холодильник и в приемные емкости. По окончании перегонки куб охлаждается и из него выводится в отдельную емкость остаток перегонки – мазут. После этого в куб заливается новая порция сырья и перегонку повторяют. При однократной перегонке (однократное испарение) жидкость (нефть, конденсат) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия пары, однократно отделяются от жидкой фазы — остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти. При перегонке с дефлегмацией образующиеся пары конденсируют и часть конденсата в виде флегмы подают навстречу потоку пара. В результате однократного контактирования парового и жидкого потоков уходящие из системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, тем самым несколько повышается четкость разделения смесей. Перегонка с ректификацией — наиболее распространенный в нефтегазовой и химической технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах — ректификационных колоннах — путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости. Ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах до их полной конденсации. Место ввода, в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют питательной (эвапорационной) секцией или зоной. Здесь осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а другая — нижняя часть в которой осуществляется ректификация жидкого потока, — отгонной, или исчерпывающей, секциями. Различают простые и сложные колонны. Простые колонны обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток — нижний жидкий продукт ректификации. Сложные ректификационные колонны разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных колонн, именуемых отпарными колоннами или стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти. Для разделения бинарных или многокомпонентных смесей на 2 компонента достаточно одной простой колонны (если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта). Для разделения же многокомпонентных непрерывных или дискретных смесей на более чем 2 компонента (фракции) может применяться одна сложная колонна либо система простых или сложных колонн, соединенных между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или (и) жидкими потоками. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых xладагентов, теплоносителей и т.п. Неполные колонны – колонны, не имеющие концентрационной или отгонной частей.

**Лекция № 4 Особенности нефти, конденсата, нефтепродуктов и газа как сырья процессов перегонки.**

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств, обусловливающих некоторые особенности в технологии их переработки.

1. Нефть и особенно ее высококипящие фракции и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большинства нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между дизельным топливом и мазутом по кривой ИТК, то есть ≈ 350...360°С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой температуры нагрева сырья, перегонку необходимо проводить под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давлениях в зоне питания вакуумной колонны ≈ 100 и ≈ 20 мм. рт. ст. (≈ 133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения соответственно до 500 и 600 °С. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. В последние годы в колонны для этой цели подают испаряющийся агент. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (то есть с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум 2 стадии: атмосферную перегонку до мазута с отбором топливных фракций и перегонку мазута под вакуумом с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть, конденсаты, нефтепродукты и газы представляют собой многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и соответственно летучести компонентов. Значение коэффициента относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления их фракций, а также, но мере сужения температурного интервала кипения фракций. Эта особенность нефтяного сырья обусловливает определенные ограничения как на четкость погоноразделения, особенно относительно высококипящих фракций, так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения, нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, например, индивидуальный чистый углеводород или сверх узкие фракции нефти. Поэтому в нефтепереработке довольствуются получением топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температур: бензиновые н. к.÷ 140°С (180°С); керосиновые 140 (180) ÷ 240°С; дизельные 240 ÷ 350°С; вакуумный дистиллят (вакуумный газойль) 350 ÷ 400 °С, 400 ÷ 450 С и 450 ÷ 500 и до 620°С; тяжелый остаток — гудрон > 500°С (> 620°С). Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350о С, используемого в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обусловливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания колонн достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, каплеотбойников и т.д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания колонны должна быть на 2 ÷ 5% больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов. Разгонку нефтей, конденсатов и газов проводят при: атмосферном давлении, под вакуумом, при повышенном давлении, а также низкотемпературную при температурах от минус 30 до минус 90о С. Стабилизацию нефти и конденсатов осуществляют дегазацией, а также ректификацией. Атмосферная перегонка. Установки перегонки нефти составляют основу всех НПЗ и вместе с ЭЛОУ являются головными процессами переработки нефти. От их работы зависят ассортимент и качество получаемых компонентов и технико-экономические показатели последующих процессов переработки нефтяного сырья. Перегонку осуществляют на атмосферных трубчатых (АТ), вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно — вакуумных трубчатых (АВТ) установках. В зависимости от направления использования фракций нефти установки принято именовать топливными и масляными. На установках АТ осуществляют перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них вакуумные фракции и гудрон используют в качестве сырья для последующей переработки с получением топлив, смазочных масел, кокса, битумов и других нефтепродуктов. Современные процессы перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ-АТ, ЭЛОУ—АВТ, ЭЛОУ-АВТ – вторичная перегонка, ДВП и т.д. На таких установках продукты без охлаждения и нагрева подаются с одного блока на другой.

**Лекция № 5 Научные основы физико-химических процессов переработки природных энергоносителей и получения углеродных материалов**

Термодеструктивные процессы переработки нефтяного сырья: типы и назначение термодеструктивных процессов, их химизм, механизм, термодинамика и кинетика Под термодеструктивными процессами (термолизом) подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья - совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, то есть без применения катализаторов и водорода. Основными параметрами термических процессов, влияющие на материальный баланс, ассортимент и качество получаемых продуктов являются свойства сырья, давление, температура и продолжительности процесса. В современной нефтепереработке применяются следующие типы термодеструктивных процессов: Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2 – 4 МПа) и температуре 500 – 540о С с получением газа и жидких продуктов. С начала возникновения и до середины ХХ в. основным назначением этого «знаменитого» в свое время процесса было получение из нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкости (60 – 65 пунктов по ОЧММ), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., процесс термического крекинга остаточного сырья как производящий бензин утратил свое промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс подготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получивший название висбрекиига, процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5 - 3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива. Коксование длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470 - 540°С. Основное целевое назначение коксования производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования - малоценный газ, бензины низкого качества и газойли. Пиролиз - высокотемпературный (750 - 800°С) термолиз газообразного, легкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство непредельных газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов. Процесс получения технического углерода (сажи) исключительно высокотемпературный (свыше 1200 С) представляет собой термолиз тяжелого высокоароматизироваиного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный на производство твердого высокодисперсного углерода - продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья на составляющие элементы. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) – новый, внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термолиза (карбонизации) тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (З60 - 420 °С) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта пека - в процессе получают газы и керосино-газойлевые фракции. Процесс получения нефтяных битумов - среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтов деасфальтизации, экстрактов масляного производства и др.), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250 - 300°С. В этих процессах одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (разложение, 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 термолиза (и 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 термолиз с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза как в жидкофазном процессе коксования тяжелых нефтяных остатков. Часто термические и каталитические процессы в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса.

**Лекция № 6 Термодинамическая вероятность различных направлений сложных реакций в процессах нефтепереработки**

Для оценки термодинамической вероятности той или иной реакции применяют величину изменения свободной энергии в результате реакции. Свободной энергией называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. В соответствии с уравнением Гиббса (2.1) термодинамическая вероятность протекания химической реакции определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала, свободной энтальпии). Изменения энергии Гиббса связано с константой равновесия реакции следующей формулой:

ln Kp = –ΔG/(RT), где Кр – константа равновесия, Кр = К1/К2, (К1 и К2 – константы скорости прямой и обратной реакций); ∆G - изменение энергии Гиббса; R – газовая постоянная; Т – температура, К.

Если К1 > К2 (т.е. реакция идет в сторону образования продуктов), то Kp > 1 и ln Kp > 0, т.е. ∆G < 0.

Термодинамическая вероятность протекания химических реакций, независимо от того, являются они или нет термическими или каталитическими (поскольку катализатор не влияет на равновесие реакций), определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса ∆G в процессе. Отрицательное значение ∆G при температуре Т и давлении Р означает, что при этих условиях данная химическая реакция может протекать самопроизвольно. При этом, чем больше абсолютное значение отрицательной величины ∆G, тем больше вероятность протекания реакции и тем больше будут равновесные концентрации ее продуктов. В интервале температур 300-1200 °С, в котором осуществляется большинство промышленных процессов нефтепереработки, свободная энтальпия линейно зависит от температуры Взяв значения из таблиц значения свободных энергий образования из элементов начальных и конечных веществ G при каких либо температурах и по разнице определив для этих температур изменение свободной энергии реакции ∆G , получаем коэффициенты А и В в уравнении:

–∆G = а + bT

В этом уравнении значение коэффициента b увеличивается с ростом теплового эффекта реакции (для эндотермических реакций b > 0, а для экзотермических b < 0). В реакциях с небольшим тепловым эффектом (например, изомеризации или гидрокрекинга) ∆G мало зависит от температуры. В реакциях же со значительным тепловым эффектом (выделение или поглощение) эта зависимость заметно значительнее. Если ΔG = 0, то это температурная граница термодинамической вероятности реакции: нижняя, если ∆G увеличивается с увеличением Т, и верхняя, если ∆G увеличивается с повышением температуры.

Для обратимых реакций реакция идет и при температурах за пределами термодинамической вероятности, но с глубиной меньшей, чем у противоположной реакции. Впрочем, для обратимых реакций выходы можно изменить, меняя концентрации реагирующих веществ. Известно, что значение ∆G возрастает с увеличение молекулярной массы углеводородов (кроме ацетилена) и температуры. Следовательно, высокомолекулярные углеводороды, имеющие большой потенциал образования, термически менее стабильны и более склонны к реакциям разложения, особенно при высоких температурах. Реакции могут быть обратимыми и необратимыми. К обратимым реакциям, которые в зависимости от условий идут в одну или обратную сторону относят: Образование простейших углеводородов из элементов и разложение углеводородов; Гидрирование олефинов ↔ дегидрирование парафинов; Гидрирование ароматики ↔ дегидрогенизация шестичленных нафтенов; Конденсация ароматических углеводородов; Изомеризация. Многие реакции: крекинг, коксование, полимеризация являются необратимыми. Для обратимых реакций любому значению внешних условий (температура и давление) отвечает некоторое состояние равновесной системы, характеризующееся определенным соотношением количеств исходных веществ и продуктов реакции. Это состояние равновесия оценивается константой равновесия. Данные по свободной энергии образования углеводородов при различных температурах и стандартном давлении показывают, что ∆G для всех углеводородов зависит от молекулярной структуры и существенно возрастает с ростом их молекулярной массы и повышением температуры. Отсюда следует вывод о том, что высокомолекулярные углеводороды, обладающие, по сравнению с низкомолекулярными, большим запасом энергии образования ∆G, термически менее стабильны и более склонны к реакциям распада, особенно при высоких температурах термолиза. Поскольку в реакциях крекинга из исходных высокомолекулярных углеводородов образуются низкомолекулярные, а при синтезе, наоборот, низкомолекулярные превращаются в высокомолекулярные продукты, то эти две группы реакций термолиза должны антибатно различаться не только по тепловым эффектам (эндо- и экзотермические), но и по температурной зависимости энергии Гиббса ∆G. По этому признаку реакции крекинга являются термодинамически высокотемпературными, а синтеза – термодинамически низкотемпературными. Качественно аналогичный вывод вытекает и из принципа Ле-Шателье: повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций слева направо, а экзотермических реакций - в обратном направлении. Следует отметить, что в интервале температур, имеющем место в промышленных процессах нефтепереработки (300-1200°С), энергия Гиббса изменяется от температуры по линейной зависимости.

Причем знак температурного коэффициента в этом уравнении зависит от энергетики реакций:

для эндотермических реакций коэффициент > 0 и

для экзотермических - наоборот, коэффициент < 0.

Численное значение коэффициента зависит от величины теплового эффекта: оно увеличивается симбатно с ростом теплового эффекта реакций. Так, в реакциях малым тепловым эффектом (например, изомеризации и гидрокрекинга) энергия Гиббса слабо зависит от температуры, в то время как для сильно эндо- и экзотермических реакций она изменяется от температуры значительно сильнее. Для реакций, идущих с изменением мольности, то есть объема системы, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Исходя из принципа Ле-Шателье, следует, что повышение давления способствует реакциям синтеза, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для реакций крекинга, идущих с увеличением объема, благоприятны низкие давления. Для реакций, протекающих без изменения объема, таких, как изомеризация или замещение, давление не оказывает влияния на их равновесие. Для прогнозирования вероятности образования того или иного продукта реакций в термодинамике пользуются данными по энергиям связи в химических веществах. Энергией связи называется количество энергии, необходимое для разрыва или образования определенного типа связи между атомами в молекулах. При возникновении связи происходит переход химической системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся выделением тепла. Следовательно, энергия образования связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается, и энергия разрыва связи отрицательна. Из анализа вышеприведенных данных, можно сформулировать некоторые качественные выводы о влиянии структуры и массы молекул углеводородов на величину энергий разрыва связей между атомами углерода, углерода с водородом и углерода с серой.

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль, и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до 4 и затем становится постоянной (па уровне 394 кДж/моль). В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж моль). Например, в молекуле нормального октана она составляет; 394; 373, 364; 360, 360; 364; 373; 394. Энергия отрыва атома водорода от вторичного и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.

2. В молекуле алкенов энергия отрыва атома водорода, от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, значительно ниже, чем энергия С-Н-связи в алканах. 3. В нафтеновых кольцах прочность связи С-Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов. 4. В молекулах бензола и алкилароматических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С- Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чем энергия С- Н-связи в алканах. Энергия разрыва углерод - углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С-Н-связи (примерно на 50 кДж/моль). В молекулах алканов длина, строение цепи и местоположение разрываемой связи оказывают влияние на энергию разрыва углерод - углеродной связи качественно аналогично влиянию их на прочность С-Н- связи. Так, связь между крайними углеродными атомами ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов (от 360 для этана до 335 кДж/моль для пентана и выше), а связь между внутренними углеродными атомами по мере приближения к середине пени (до 310 кДж/моль). Например, энергия разрыва связи С-С в молекуле н-октана в зависимости от ее местоположения из- меняется следующим образом. 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335 кДж/моль.

Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С-С связи в комбинациях с первичным, вторичным (Свт) и третичным (Стр) атомами углерода. Энергия разрыва углерод - углеродной связи (DC-C) уменьшается в следующей последовательности: DC-C > DC-Cвт > DC-Cтр > DCвт- Cвт > DCвт-Cтр > DCтр-Cтр . В алкенах углерод - углеродные связи значительно прочнее (но менее чем в 2 раза), чем С-С-связи в алканах. Так, энергия разрыва С-С-связи в этилене составляет 500 кДж/моль. Однако С-С-связи. сопряженные с двойной (то есть находящиеся к ней в β-положении), значительно слабее С- С-связи в алканах. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в кольце циклопентана (293 кДж/моль) и циклогексана (310 кДж/моль) несколько меньше С-С-связи в середине цепи нормального гексана (318 кДж/моль). В алкилароматических углеводородах углерод - углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом (С – Сар) менее прочна, чем связь С-С в алканах. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность углерод - углеродной связи приблизительно в такой же степени, как и сопряжение с двойной связью. Сопряжение с несколькими бензольными кольцами снижает прочность С-С-связи еще больше. Энергия разрыва атомов водорода в молекуле водорода (диссоциации) несколько выше С-Н-связи в наиболее термостойком метане и составляет 435 кДж/моль. По прочности связь C-S в меркаптанах и связь S-S в дисульфидах сопоставима со связью С-С в алканах. Очевидно, что при термолизе углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакции в зависимости от условий проведения термических, а также каталитических процессов. Однако компонентный состав и концентрации продуктов химических реакций в реальных промышленных процессах не всегда совпадают с результатами термодинамических расчетов.

**Лекция № 7 Кинетика реакций углеводородов в гомогенных и гетерогенных системах**

Данные по механизму и кинетике химических реакций имеют не только чисто теоретическое, но и большое практическое значение. Познание механизма реакций заключается в установлении энергетически выгодных реакционных маршрутов, структуры образующихся в отдельных стадиях промежуточных веществ (активных комплексов, частиц и др.) в зависимости от типа и строения реагирующих молекул и способа активации реакций. В свою очередь, механизм реакций представляет основу для установления кинетических закономерностей протекания реакций во времени в зависимости от параметров химического процесса. Определение термодинамической вероятности реакции дает лишь качественную характеристику процесса; для полной характеристики процесса надо знать и количественную сторону – скорость, с какой данная термодинамически возможная, реакция будет протекать. При проектировании, математическом моделировании, научных исследованиях и решении проблем интенсификации и оптимизации химико- технологических процессов принято пользоваться кинетическими закономерностями химических реакций. Не следует противопоставлять химическую кинетику и химическую термодинамику. На основе термодинамических закономерностей проектировщик, инженер или исследователь устанавливает в целом наиболее благоприятную, с точки зрения выхода целевого продукта, область протекания химических реакций. Химическая же кинетика позволяет в термодинамически разрешенной области рассчитать концентрации (не равновесные, а кинетические) продуктов реакций, материальный баланс, геометрические размеры реакционных аппаратов и оптимизировать технологические параметры процесса. Многие из химических реакций обратимы, т.е. в зависимости от условий идут в одну или обратную сторону и результаты их зависят от кинетики и направления реакций. Среди реакций углеводородов к обратимым относят: – Образование простейших углеводородов из элементов и разложение углеводородов; – Гидрирование олефинов ↔ дегидрирование парафинов; –Гидрирование ароматики ↔ дегидрогенизация шестичленных нафтенов; – Конденсация ароматических углеводородов; – Изомеризация. К необратимым реакциям относят: термический и каталитический крекинг, коксование, полимеризация. Для обратимых реакций любому значению внешних условий (температура и давление) отвечает некоторое состояние равновесия системы, характеризующееся определенным соотношением количеств исходных веществ и продуктов реакции. Это состояние равновесия оценивается константой равновесия. Химические реакции, протекающие в промышленных химико- технологических процессах, в том числе в процессах нефтепереработки, весьма разнообразны. Их классифицируют по следующим признакам: термодинамическим показателям обратимые и необратимые, эндо- и экзотермические; способу активации реагирующих веществ - термические, каталитические, фотохимические, радиационно-химические, биохимические, плазменно-химические, сонолитические (т.е. осуществляемые под воздействием ультразвука) и др.; фазовому состоянию реагирующих веществ – гомо- и гетерофазные; фазовому состоянию реакционной системы (т.е. с учетом реакционной поверхности в топохимических и каталитических процессах) гомогенные и гетерогенные; тепловому режиму реактора – изотермические и неизотермические; гидродинамическому режиму реакционного аппарата - на реакции, осуществляемые в реакторах следующих типов: – идеального вытеснения (проточные и проточно-импульсные); – идеального смешения (с псевдоожиженным слоем; проточно- циркуляционные с большой кратностью циркуляции; с мешалкой или барботажным перемешиванием); кинетическому признаку: – простые, сложные (параллельные, последовательные, консекутивные); – реакции, осуществляемые в кинетической и диффузионной областях реагирования; – компонентному составу исходного сырья: – реакции химических превращений индивидуальных химических веществ; – реакции химических превращений многокомпонентных непрерывных смесей химических веществ (например, углеводородов нефтяного сырья). – моно-, би- или тримолекулярные. Наиболее распространены моно- и бимолекулярные реакции. Мономолекулярными или реакциями первого порядка называют реакции, в которых каждая молекула исходного сырья реагирует независимо от других. Число таких реакций немного, к ним относят, например, реакции изомеризации молекул, реакции распада в процессах крекинга. Скорость протекания мономолекулярных реакций не зависит от концентрации или давления. В бимолекулярных реакциях принимают участие две молекулы исходного вещества (одинаковые или разные), которые должны столкнуться. Скорость протекания бимолекулярных реакций в жидкой фазе зависит от разбавления; в паровой – от давления. Сложность реакций. Принято подразделять реакции на простые и сложные либо по числу элементарных стадий (актов) химического превращения, либо по числу независимых реакций. Наиболее приемлемой и строгой следует считать классификацию реакций на сложность по числу независимых реакций. Так, к простым следует отнести реакции с числом независимых реакций, равным единице, а к сложным - реакции, число независимых реакций в которых более единицы. Простые реакции, протекающие в одну стадию, можно рассматривать как элементарные реакции. При такой классификации реакцию, например, дегидрирования циклогексана с образованием бензола можно считать простой, но не элементарной. Для процесса получения водорода паровой конверсией метана можно написать следующие три реакции:

1.СН4 + Н2О = СО + ЗН2;

СО + Н2О = СО2 + Н2;

СН4 + 2Н2О = СО2 + 4Н2.

Однако третья реакция является комбинацией первой и второй. Следовательно, для кинетического описания (моделирования) этой сложной реакции достаточны любые две независимые реакции из трех. В целом сложную реакцию можно представить как совокупность простых реакций. Концентрация и степень превращения. Пользуются различной мерой концентрации веществ: мольно-объемной, массово-объемной, мольной, массовой и объемной долями. Для сложных газофазных реакций, протекающих с изменением объема, наиболее удобной мерой концентрации является мольная доля и парциальное давление. Мольная доля вещества Аi (Сi) есть отношение числа молей Аi -го вещества к общему числу молей реакционной системы. Понятие степени превращения в химической кинетике применяется для оценки полноты протекания реакции. Применительно к сложным реакциям следует различать понятия степени превращения вещества в суммарной сложной реакции и степени превращения отдельных простых реакций. В процессах нефтепереработки в химических превращениях нефтяного сырья участвует исключительно большое число углеводородов, которые к тому же не всегда могут быть идентифицированы. Разумеется, для таких процессов составить уравнения химических реакций и определить кинетические их параметры по всем индивидуальным простым реакциям практически невозможно. В кинетических исследованиях процессов нефтепереработки часто за индивидуальное реагирующее вещество принимают отдельные нефтяные фракции, например, бензин, газ, кокс и т.д., или отдельные химические компоненты, например, парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды бензинов и продуктов каталитического риформинга. Так, в процессах термолиза тяжелых нефтяных остатков в качестве индивидуальных веществ сырья и продуктов часто принимают масла, смолы, асфальтены, карбены и карбоиды. К недостаткам такого метода следует отнести то, что обычно за непревращенное сырье принимают фракцию продукта реакции, идентичную исходному сырью по температурным пределам выкипания, что не совсем полностью соответствует действительности. Скорость реакции – важнейшее понятие химической кинетики. Под скоростью реакции подразумевают скорость реагирования (расходования или образования Аi-го вещества в простой и сложной реакции. Количественно скорость реагирования Ai-го вещества в сложной гомогенной и гетерогенной реакции выражается как количество вещества Аi, расходуемого или образующегося в результате химических взаимодействий в единицу времени в единице объема реактора (объема или поверхности катализатора или твердого вещества). Применительно к сложным химическим реакциям, осуществляемым в проточных реакторах идеального вытеснения справедливо следующее уравнение скорости реакции: , и для проточно-циркуляционного или аппарата с псевдоожиженным слоем: . Если входящую в уравнение скорости переменную τ рассматривать как продолжительность реагирования, то оно становится применимым для описания кинетических закономерностей реакций, осуществляемых в статических условиях или периодических реакторах. Кинетическое уравнение связывает скорость реакции с параметрами, от которых она зависит. Наиболее важными из этих параметров являются температура, давление, концентрация и, в случае каталитических реакций, – активность катализатора:



В основе кинетики сложных реакций лежит принцип независимости различных простых реакций, протекающих в одной системе. Из этого принципа следует, что кинетические параметры скоростей простых реакций не зависят от одновременного протекания других реакций. Исходя из этого принципа, для сложной реакции принято составлять систему уравнений скоростей для всех независимых простых реакций. Для химической реакции, осуществляемой при постоянных температуре и давлении, ее скорость является функцией только концентрации реагирующих веществ. Зависимость скорости элементарной реакции от концентрации реагирующих веществ выражает, как известно, закон действующих масс. В соответствии с этим законом, скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Для каталитических реакций константа скорости реакции при данной температуре является количественным критерием активности катализатора. Полученные данные по кинетике термических деструктивных процессов таковы. Способность алканов к распаду посередине цепи быстро возрастает по мере увеличения молекулярной массы углеводорода, и эта реакция (распад молекулы посередине цепи) преобладает при крекинге алканов. Непредельные углеводороды устойчивее алканов. Превращение алкенов в алканы при этом возможно, но протекает, видимо, с малой скоростью. Замещенные бензолы с длинными боковыми цепями легко подвергаются крекингу, отщепляя обломки боковых цепей в виде алкенов и алканов. Дегидрирование цикланов с образованием ароматических углеводородов в условиях обычного крекинга (без катализатора, в отсутствие высокого парциального давления водорода и при высокой температуре) идет практически необратимо. Это значит, что в таких условиях гидрирование ароматических углеводородов выделяющимся при крекинге водородом невозможно. За счет выделяющегося водорода возможно гидрирование образующихся при крекинге непредельных углеводородов. Возможна конденсация ароматических углеводородов или друг с другом или с непредельными. Кинетическое уравнение устанавливает зависимость скорости реакции от параметров, наиболее важные из которых: концентрация, температура, давление и активность катализатора (в случае каталитических реакций). Для химической реакции, осуществляемой при постоянных температуре и давлении, ее скорость является функцией только концентрации реагирующих веществ. Для каталитических реакций величина константы скорости реакции при данной температуре является количественным критерием активности катализатора. Если на какой-либо связи в молекуле сосредоточится энергия, равная или больше прочности связи, то эта связь разрывается. Распад связи, в принципе, может идти с переходом электронов двухэлектронной связи на орбитали разных атомов или одного из атомов. В первом случае (гомолитический распад) образуется два радикала или бирадикал. Во втором случае (гетеролитический распад) образуется два разноименно заряженных иона. Энергия активации таких реакций равна их тепловому эффекту. Затраты теплоты на распад углеводородной молекулы на ионы намного больше, чем энергия гомолитического разрыва связей. Энергия активации термического разложения углеводородных молекул на ионы настолько велика, что такой распад в газовой фазе при обычных условиях не происходит. Предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции распада углеводородных молекул на радикалы в большинстве случаев составляет 1015—1017 с-1. В первом приближении предэкспоненты в значениях констант скорости распада углеводородной молекулы по различным связям одинаковы, следовательно, с наибольшей скоростью молекула распадается на радикалы по наименее прочной связи. Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так и инициирования и обрыва цепей. В результате кинетика термического разложения исходного углеводорода может сильно изменяться с увеличением глубины реакции. В зависимости от конкретного механизма реакции продукты ее могут ускорять стадии инициирования и обрыва цепей и вызывать новые реакции продолжения цепи. Поэтому с ростом глубины реакции могут и самоускоряться, и самотормозиться.

**Лекция № 8 Кинетика контактно-каталитических процессов превращения природных энергоносителей**

Каталитический процесс представляет собой совокупность каталитических реакций на поверхности катализатора с процессом подвода реагентов в зону реакции и отвода продуктов реакции. В общем случае катализ на твердых катализаторах складывается из следующих элементарных стадий: Эффективная внешняя диффузия реагирующих веществ и ядра потока к поверхности зерен катализатора. При этом коэффициент эффективной диффузии слагается из коэффициентов нормальной (молекулярной) диффузии и турбулентной (конвективной) диффузии. Последний называют также коэффициентом перемешивания, так как он выражает конвективный перенос вещества, вызванный турбулентным движение потока в слое катализатора. Эффективная внутренняя диффузия в порах зерна катализатора в зависимости от соотношения размеров пор и молекул газов может проходить по нормальному молекулярному механизму или в стесненном движении. Активированная (химическая) адсорбция одного или нескольких реагирующих компонентов на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения. Перегруппировка атомов с образованием поверхностных комплексов: продукт — катализатор. Десорбция продукта катализа (регенерация активного центра катализатора). Диффузия продукта в порах зерна катализатора. Диффузия продукта от поверхности зерна. Каждая из стадий каталитического процесса должна быть охарактеризована энергией активации значительно меньшей, чем энергия активации гомогенной реакции, в противном случае протекание процесса каталитическим путем может оказаться энергетически невыгодным. Общая скорость гетерогенного каталитического процесса отделяется относительными скоростями отдельных стадий и может лимитироваться наиболее медленной из них. Иногда скорость всего процесса определяют химические превращения на поверхности катализатора, а иногда диффузионные переносы веществ. Говоря о стадии, лимитирующей процесс, мы предполагаем, что остальные стадии протекают настолько быстро, что в каждой из них практически достигается равновесие; следовательно, полное изменение свободной энергии в них должно быть близко к нулю. Скорости отдельных стадий определяются параметрами технологического режима. По механизму процесса в целом, включая собственно каталитическую реакцию и диффузионные стадии переноса вещества, различают процессы, проходящие в кинетической, внешнедиффузионной и внутридиффузионной областях. В кинетической области константа скорости реакции не зависит от диффузии реагирующих веществ. В кинетической области протекают главным образом процесс; на малоактивных катализаторах мелкого зернения с крупным порами при турбулентном течении потока реагентов, а также при низких температурах, близких к температуре зажигания катализатора. Однако для реакций в жидкостях переход в кинетическую область сопровождается понижением вязкости, а известно, что вязкость уменьшается с ростом температуры. С повышением температуры уменьшается также степень ассоциации, сольватации, гидратации молекул реагентов в растворах, что приводит к росту коэффициентов диффузии и соответственно к переходу из диффузионной области в кинетическую. В последние годы создан процесс миллисекундного каталитического крекинга, осуществляемого на высокоактивном катализаторе в течение очень короткой продолжительности контакта паров сырья с катализатором. Процесс совершается в кинетической области. Во внешнедиффузионной области протекают, прежде всего, процессы на высокоактивных катализаторах, обеспечивающих быструю реакцию и достаточный выход продукта за время контакт реагентов с катализаторами, измеряемое долями секунды. В этом случае нецелесообразно применять пористые зерна с высокоразвитой внутренней поверхностью катализатора, а нужно стремиться развить наружную поверхность катализатора. Наиболее эффективным средством ускорения процессов, протекающих в области внешней диффузии, является перемешивать реагентов, которое в реакторе данной конструкции достигаете увеличением линейной скорости потока реагентов Сильная турбулизация потока приводит к переходу из внешне- во внутридиффузионную (при крупнозернистых мелкопористых катализаторах или же в кинетическую области. Во внутридиффузионной области, т. е. когда общая скорости процесса лимитируется диффузией реагентов в порах зерна катализатора, существует несколько путей ускорения процесса. Можно уменьшать размеры зерен катализатора и соответственно путь молекул до середины зерна; это возможно, если одновременно переходят от фильтрующего слоя катализатора к кипящему. Можно изготовить для неподвижного слоя крупнопористые катализаторы, не уменьшая размеров зерен во избежание роста гидравлического сопротивления, но при этом неизбежно уменьшится внутренняя поверхность и соответственно понизится интенсивность работы катализатора по сравнению с мелкозернистым тонкопористым. Можно применять кольцеобразную контактную массу с небольшой толщиной стенок. Наконец, можно готовить бидисперсные или полидисперсные (мультидисперсные) катализаторы, в которых крупные поры являются транспортными путями к высокоразвитой поверхности, создаваемой тонкими порами малой длины (глубины). Во всех этих случаях стремятся настолько уменьшить глубину проникновения реагентов в пору (и продуктов из поры), чтобы ликвидировать внутридиффузионное торможение и перейти в кинетическую область, когда скорость процесса определяется только скоростью собственно химических актов катализа, т. е. адсорбция реагентов активными центрами катализаторов, образования продукта и его десорбции. Обычно лимитирующей стадией каталитического крекинга является собственно химическая реакция на поверхности (кинетическая область протекания реакции). В некоторых случаях для цеолитсодержащих катализаторов при неудовлетворительной пористой структуре матрицы скорость процесса лимитируется диффузией реагентов в порах (внутридиффузионная область протекания реакции). Кроме пористой структуры матрицы диффузионное торможение могут оказывать также поры цеолитного компонента. Крекинг индивидуальных углеводородов протекает в кинетической области, если они не содержат более двух циклов в молекуле и число атомов углерода в алкильной цепи не превышает 15 – 16. Соответственно для высококипящих нефтяных фракций превращение одной части компонентов будет протекать в кинетической области, а другой части – во внутридиффузионной или переходной части. В связи с этим была разработана методика расчета процесса каталитического крекинга с учетом дезактивации цеолитсодержащего катализатора. Эти расчеты показали, что константы скорости крекинга тяжелого сырья выше, чем легкого из-за снижения стабильности нафтенов и парафинов с ростом их молекулярной массы. Селективность образования бензина и газа + кокса из нафтенов и парафинов приблизительно одинакова, и отношение бензин : (газ + кокс) составляет 5,7 – 5,8. Нафтеновые углеводороды по сравнению с парафиновыми проявляют в 2,8 раза большую реакционную способность. Алкилароматические углеводороды с наибольшей скоростью образуют газ и кокс, что обусловлено легкостью отщепления фрагментов С3 и С4 из алкильных групп и высокой тенденцией полициклических ароматических углеводородов к коксообразованию. Ароматические углеводороды без боковых цепей обнаруживают сильную склонность к коксообразованию, которая растет с увеличением их молекулярной массы. Выход бензина проходит через максимум, величина которого падает в ряду циркулирующий газойль < ароматические углеводороды < парафины < нафтены. Скорость крекинга бензина мала, и отношение скоростей образования и распада составляет 14,3, что указывает на высокую селективность процесса. Предложенное кинетическое описание позволяет также рассчитать групповой состав газойлей, что важно для решения вопроса об их использовании. В кинетической области скорость превращения исходного сырья определяется его концентрацией на поверхности в первой степени.



Рис. 2. Изменение энергии реагирующей системы при некаталитической (кривая I) и каталитической реакции (кривая II)

**Лекция № 9а Научные представления о формирования структуры и свойств кокса и технического углерода**

Механизм и кинетика процессов термодеструкции углеводородного сырья для производства нефтяного кокса Использование технических видов углерода в качестве наполнителей (нефтяные коксы) и усилителей резины (технический углерод, сажа) базируется на поверхностных явлениях, происходящих на разделе фаз. Эти явления зависят от состояния и энергии поверхности твердых веществ и от молекулярной структуры и устойчивости жидких фаз, а также сырья, условий их производства и адсорбции при применении. Нефтяные коксы (углерод нефтяного происхождения) по внешнему виду представляет пористую твердую неплавкую и нерастворимую массу от темно-серого до черного цвета. Состоит из высококонденсированных высокоароматизированных полициклических углеводородов с небольшим содержанием водорода, а также других органических соединений. Пространственное расположение углерода упорядочено во фрагментах графита, плоскостное расположение атомов углерода, причем расстояние между атомами углерода в плоскости в несколько раз меньше, чем между плоскостями. Степень упорядоченности зависит от сырья и технологии его подготовки. Так, прямогонные тяжелые нефтяные остатки дают малоупорядоченную структуру, а дистиллятные крекинг-остатки – высокоупорядоченную. Степень упорядочения влияет на способность графитации нефтяных коксов и свойства полученного графита. По способу получения нефтяные коксы можно разделить на коксы, получаемые замедленным коксованием и коксованием в обогреваемых кубах. При производстве кокса и технического углерода под действием высокой температуры углеводородное сырье образует дисперсные частицы определенной структуры. Исследования механизма и кинетика процессов термодеструкции углеводородного сырья, протекающих в жидкой фазе и сопровождающихся получением промежуточных термодинамически неустойчивых форм нефтяного углерода (нефтяные коксы, волокна и др.) позволили сделать следующие выводы. Парафиновые углеводороды нормального строения весьма склонны к ассоциации, однако в условиях термодеструкции они не могут вступать в межмолекулярные взаимодействия из-за высоких температур, которые приводят к повышенной скорости их распада. Продукты распада парафиновых углеводородов играют весьма активную роль в кинетике агрегирования высокомолекулярных конденсированных ароматических углеводородов, молекулярная масса которых в условиях термодеструкции, в отличие от парафиновых углеводородов, непрерывно возрастает и которые в связи с этим все более склонны к межмолекулярным взаимодействиям. Прочность продукта межмолекулярного взаимодействия (ассоциата) определяется балансом; сил между процессами агрегирования и растворения. Подбором сырья термодеструкции, состава среды, в которой будут проходить процессы агрегирования и роста ассоциатов, условий ведения процесса можно управлять кинетикой термодеструкции нефтяных остатков, размерами и структурой ассоциатов и соответственно физико-химическими свойствами конечных продуктов. Останавливая процесс на любой стадии, можно получить продукты различной стадии ассоциации и агрегативной устойчивости. На ранних стадиях термодеструкции образуются в основном, продукты внутримолекулярного взаимодействия (ассоциаты), которые способны при низких температурах к физическому агрегированию, тем в большей степени, чем меньше растворяющая сила дисперсионной среды. Эти ассоциаты растворимы во многих растворителях. Повышая долю процессов уплотнения, можно интенсифицировать рост единичных размеров молекул и создать более эффективные условия для межмолекулярного взаимодействия и начала химического агрегирования, завершающегося получением продукта, сильно склонного к явлениям ассоциации, особенно при низких температурах. При глубоких стадиях, когда в условиях высоких температур происходит преимущественно межмолекулярное взаимодействие с образованием химических связей в ассоциатах, формируется нефтяной углерод, нерастворимый ни в чем. В зависимости от изменения молекулярной массы выделенных из сырья асфальтенов, смол и масел различают три этапа коксования. На первом этапе протекают преимущественно реакции распада углеводородов коксуемого сырья с образованием главным образом жидких дистиллятных фракций, газообразование при этом незначительно. В газе постепенно возрастает количество водорода, метана и непредельных углеводородов. К концу этого этапа содержание непредельных углеводородов в газе достигает максимума; молекулярная масса масел, смол и асфальтенов постепенно снижается. При нагревании нефтяных остатков скорости реакции распада и конденсации изменяются неодинаково. Для образования коротко- и долгоживущих радикалов энергия разрыва связей должна быть в большинстве случаев намного больше или равна энергии активации. Энергия активации при деструкции меньше, чем энергия разрыва связей, вследствие образования промежуточных продуктов (газы, бензин, промежуточные фракции). В этих продуктах новые связи начинают образовываться одновременно с разрывом старых. Энергия активации крекинга равна разности между энергией разрыва связей молекул исходного сырья и энергией, затрачиваемой на образование новых связей в промежуточных продуктах. Таким образом, энергия активации крекинга есть функция глубины крекинга; при его протекании лучше осуществляется первый этап (распад), требующий меньшей энергии активации, чем полный крекинг молекул исходного вещества. Средняя энергия активации термического разложения нефтяных остатков составляет 231 кДж/моль. При увеличении молекулярной массы индивидуальных ароматических углеводородов энергия активации их распада уменьшается до определенного предела. Энергия активации коксования в ряду: масла → смолы → асфальтены снижается в следующем порядке: 210 000 →135 240 → 108 360 кДж/моль. Снижение энергии активации распада с повышением молекулярной массы, низкое ее значение в начальной стадии и высокое к концу процесса показывает, что в первую очередь при этом отщепляются атомные группировки со слабыми связями. Между реакциями распада компонентов сырья и уплотнения проходит некоторое время; поэтому, регулируя процесс, можно получить значительное количество жидких и газообразных продуктов без существенного образования карбоидов. На втором этапе термодеструкции интенсивно протекают процессы конденсации высокомолекулярных углеводородов, вызывающие увеличение молекулярной массы составляющих нефтяного остатка. В газе количество водорода и метана увеличивается, но концентрация непредельных углеводородов снижается, что также указывает на возрастание роли реакций конденсации. На третьем этапе происходят дальнейшие процессы уплотнения и конденсации, заканчивающиеся образованием продуктов глубокого уплотнения всего остатка коксового пирога. Об интенсивном протекании на этом этапе процессов уплотнения свидетельствуют снижение выделения дистиллята и бурное образование газа. В процессе коксования при 450 и 475 °С гудрона ромашкинской нефти общий расход тепла на процесс испарения и деструкции составил 300—320 кДж/кг сырья. Из них около 1/3 тепла было израсходовано на испарение, а остальное количество (189—210 кДж/кг) — на реакцию. Вполне понятно, что тепловой эффект существенно зависит от качества сырья, от его состава. Чем больше ароматизировано сырье, тем больше в нем элементов образующих кокс и чем благоприятнее условия для получения выхода кокса, тем выше доля экзотермических реакций. Описанные этапы формирования коксового массива, их длительность, физико-химические свойства кокса, степень его неоднородности сильно зависят от параметров процесса коксования, прежде всего от температуры. При низкой температуре коксования из-за повышенной прочности пластической массы и меньшей скорости выделения газов и паров в коксующейся массе образуются крупные пузыри. После затвердевания такой системы получается кокс крупнопористой структуры. При этом некоторое количество летучих (не прококсовавшаяся часть загрузки) остается в пластической массе в процессе ее затвердевания, в результате чего в готовом коксе возрастает содержание летучих. При повышении температуры коксования основные процессы распада молекул протекают, очевидно, до наступления пластического состояния, когда образующиеся пары и газы легко разрывают поверхностный слой. Поэтому количество пузырьков в момент затвердевания меньше, чем при низкой температуре, в результате чего кокс получается менее пористым и с меньшим выходом летучих. Рассмотренный механизм коксования показывает, что на процесс влияют различные факторы: химический состав сырья; склонность к межмолекулярным взаимодействиям, температура входа вторичного сырья в реактор; длительность пребывания продуктов в реакторе, давление в зоне реакции; коэффициент рециркуляции и др.

**Лекция № 9б Состав и физико-химические свойства технического углерода**

Технический углерод – сажа – является особой высокодисперсной формой углерода, получаемого при более высокотемпературном, по сравнению с коксованием и пиролизом, термолизе углеводородного сырья (1200 – 2000о С). Она имеет черный цвет. Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å, то есть в пределах размеров коллоидных частиц. Основными элементами технического углерода являются углерод (90 – 99%), водород (0,3 – 0,5 %) и кислород (0,1 – 7,0 %), содержание, элементов колеблется в зависимости от состава сырья и технологии производства. В саже может содержаться до 1,5 % серы и до 0,5 % золы. Из частиц сажи формируются агрегаты (плотные образования множества частиц) и агломераты (рыхлые цепные образования разветвленной структуры). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать нескольких микрон (обычно 0,2 0 0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В производственных условиях ее оценивают по маслоемкости – масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, больше размеры и рыхлость агломератов сажи). Содержание кристаллической фазы в саже составляет 50—70%. Получают сажу печным, канальным (или диффузионным) и термическим методами. Наиболее распространен печной способ (более 90%), осуществляемый в реакторах за 0,01-0,07 с. Сажа образуется в результате процессов испарения и горения, газификации и термического разложения нефтяного сырья с последующим взаимодействием частиц сажи с газообразными продуктами реакций. Канальный способ заключается в осаждении сажи из диффузионного пламени на холодную поверхность. Термическим разложением сырья без доступа воздуха получают термическую и ацетиленовую сажи. Формирование сажевых частиц состоит из этапа возникновения зародышей и их роста. Предполагают, что первичные зародыши сажевых частиц формируются в результате сложных процессов возникновения из молекул свободных радикалов и взаимодействия их по цепной разветвленной реакции. Процесс сажеобразования происходит на надмолекулярном уровне. Основные этапы процесса сажеобразования: формирование сложных структурных единиц в жидкой фазе; предварительный нагрев и распыливание жидкого сырья в реакторе; взаимодействие ССЕ с горячими газами; переход ССЕ в кристаллиты и их рост, гетерогенное взаимодействие кристаллитов с реакционноспособными газами, внутренняя перестройка структуры кристаллитов при высоких температурах и формирование при соударении сажевых кристаллитов пространственных структур. На каждый из этих этапов большое влияние оказывает молекулярная структура сырья, состав и соотношение компонентов газовой среды и технологические условия процесса, регулируя которые можно управлять процессом сажеобразования. На возникновение и рост зародышей сажи значительное влияние оказывает температура и среда, в которой формируются жидкие частицы. При высоких температурах возникает большое количество зародышей, рост которых контролируется подачей углеводородного сырья. Одновременно интенсифицируются процессы взаимодействия сажевых частиц с реакционноспособными газами, приводящие к образованию более дисперсных сажевых частиц. Добавление в зону реакции ингибиторов (пропилена, оксида азота) или инициаторов (оксида этилена) влияет на кинетику образования сажи, что подтверждает радикально-цепной механизм процесса. Сырьем для производства сажи являются в основном жидкие нефтепродукты, а также природные и попутные газы. Жидкое нефтяное сырье должно быть высокоароматизированным и выкипать в довольно узких пределах (термические и каталитические газойли, экстракты, зеленое и антраценовое масла, пековый дистиллят и др.). Введением в сырье небольших количеств присадок (щелочных и щелочноземельных металлов, их солей и оксидов, элементоорганических соединений и др.) можно существенно интенсифицировать процесс и модифицировать свойства сажи. Сажа имеет высокую реакционную способность и сразу же по выходе из реактора окисляется. Основные показатели качества сажи — размер частиц (дисперсность, размеры и форма сажевых агрегатов), структурность, удельная поверхность, адсорбционная способность, содержание летучих, серы, посторонних включений, зольность и рН водной суспензии. Для некоторых марок оценивают показатели тепло- и электрофизических свойств, содержание частиц кокса. Свойства сажи определяются прежде всего составом сырья и способом производства. Так, при возрастании числа ароматических колец и содержания углерода в циклических структурах сырья увеличивается выход и улучшается качество сажи. Ее дисперсность зависит от температуры процесса, с ее повышением выход сажи уменьшается. Значительное влияние на технические свойства наполненных систем оказывает содержание серы. Кинетика каталитических превращений природных энергоносителей на поверхности твердых катализаторов.

**Лекция № 9в Типы каталитических процессов переработки природных энергоносителей**

Одной из обязательных стадий гетерогенных каталитических реакций является перенос реактантов к активной поверхности пористого катализатора. Если химическая реакция протекает достаточно быстро, скорость процесса может лимитироваться подводом реагентов из ядра потока к внешней поверхности частицы, а также диффузией реагентов в порах зерна катализатора. В общем случае каталитическая реакция на твердых пористых катализаторах складывается из следующих стадий.

1. Эффективная внешняя диффузия реактантов из ядра потока к поверхности зерен катализатора (внешняя диффузия).

2. Диффузия реактантов в поры катализатора (внутренняя диффузия).

3. Хемосорбированная адсорбция одного или нескольких компонентов реакционной смеси на поверхности катализатора.

4. Химическая реакция на поверхности катализатора.

5. Десорбция продуктов катализа (и регенерация активного центра катализатора).

6. Диффузия продуктов катализа в порах катализатора.

7. Диффузия продуктов катализа от внешней поверхности катализатора в газовый (жидкостной) поток. Реальные кинетические закономерности гетерогенного каталитического процесса определяются как истинной кинетикой реакции на активной поверхности, так и условиями массо- и теплопереноса. Их изучение и составляет предмет макрокинетики, или так называемой диффузионной кинетики химических процессов. Чисто кинетическая и диффузионная области - это предельные области реагирования.

Различают еще 2 (иногда 3) промежуточные области: внешнедиффузионную и внутридиффузионную. При прочих равных условиях с повышением температуры режим реагирования быстро передвигается от кинетического к диффузионному. В промышленных процессах и особенно в научных кинетических исследованиях необходимо стремиться каталитические реакции проводить в кинетической или близкой к ней области реагирования. При данной температуре режим реагирования может быть приближен к кинетическому уменьшением размера зерен катализатора и увеличением скорости потока газа (или жидкости). Как правило, многие гетерогенные каталитические реакции (как ионного, так и электронного типов) удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями первого порядка (особенно в области малых заполнений поверхности катализатора). Это, по-видимому, обусловливается тем, что лимитирующей суммарный каталитический процесс стадией является хемосорбция на однородной поверхности катализатора, осуществляемая мономолекулярно. При этом первый кинетический порядок имеет место обычно независимо от того, осуществляется ли хемосорбция по одноцентровому или многоцентровому (в виде мультиплетов, ансамблей и др.) механизмам. Установлено, что большее влияние на кинетический порядок каталитических реакций оказывает неоднородность поверхности. В ряде случаев большая адекватность достигается при использовании кинетических уравнений (моделей), выведенных исходя из представлений неоднородности поверхности (С.З.Рогинский, Я.Б.Зельдович, М.И.Темкин и др.).

В настоящее время разработано и применяется множество методов составления кинетических моделей гетерогенных каталитических реакций, среди которых наибольшей популярностью пользуются следующие:

1) метод, основанный на законе действующих поверхностей;

2) метод стационарных концентраций.

Общая формулировка закона действующих поверхностей была дана Хиншельвудом на основе адсорбционной изотермы Лэнгмюра. В ее основе лежит известное классическое представление о катализе, согласно которому гетерогенные каталитические реакции происходят между хемосорбированными молекулами на поверхности катализатора. Следовательно, величина скорости таковых реакций будет зависеть не только от концентрации реагирующих веществ, как это принято в основе закона действующих масс, но и от доли поверхности, занятой хемосорбированными молекулами реактанта на единице поверхности катализатора. Метод стационарных состояний был впервые предложен М. Боденштейном и в дальнейшем развит Н.Н. Семеновым. В соответствии с этим методом при достижении стационарного состояния скорости образования и расходования промежуточных продуктов реакции равны между собой, то есть в системе устанавливается стационарная концентрация промежуточных веществ.

Каталитические процессы включают каталитический крекинг, каталитический риформинг на стационарном и движущемся катализаторе, алкилирование на серной кислоте, фтористом водороде, С-алкилирование на твердых катализаторах, О-алкилирование с получением эфиров, полимеризация. Гидрокаталитические процессы включают процессы гидроочистки, гидрирования, гидрокрекинга, селективного гидрокрекинга (каталитической депарафинизации).