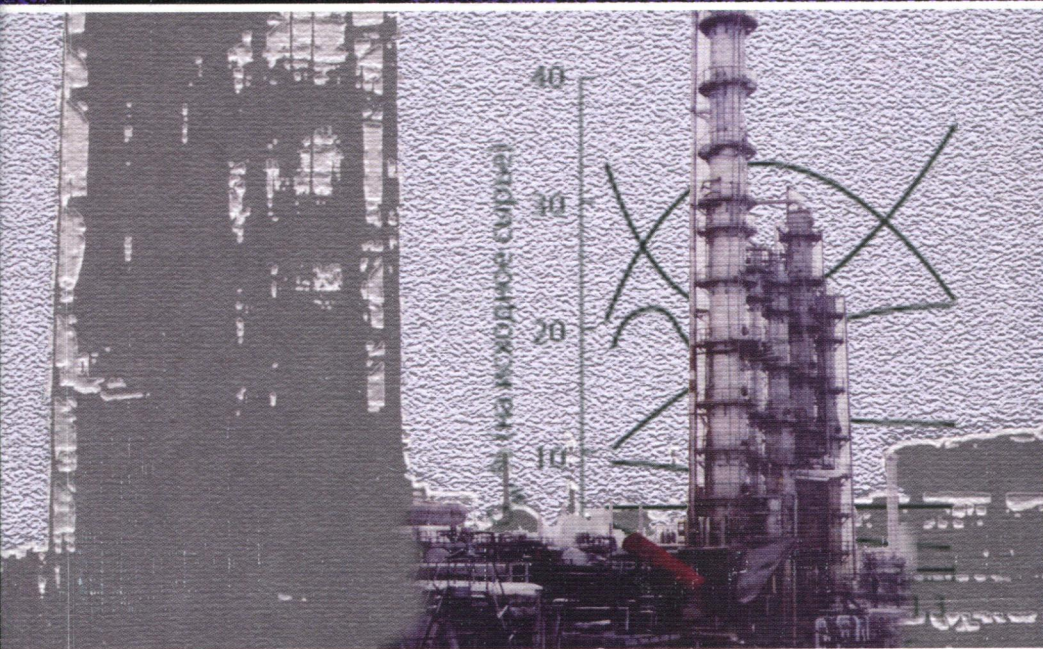


Р. З. Магарил

# Теоретические основы химических процессов переработки нефти

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Р. З. Магарил

# Теоретические основы химических процессов переработки нефти

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Допущено Министерством образования и науки в качестве  
учебного пособия для студентов вузов,  
обучающихся по специальности  
3925002 «Химическая технология переработки нефти и газа»



Москва  
2010

УДК 665.6/.7(075.8)  
ББК 35.514я73-1  
М12

Рецензенты:  
Кафедра нефтехимического синтеза  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина (д.х.н. проф. *Адельсон С. В.*)  
Д.х.н. проф. *Перченко В. Н.* (ИНХС РАН)

**Магарил Р. З.**

**М12** Теоретические основы химических процессов переработки нефти : учебное пособие. — М. : КДУ, 2010. — 280 с. : табл., ил.

ISBN 978-5-98227-679-7

Рассмотрен химический состав нефтей, даны механизм, кинетика и термодинамика основных термических и каталитических процессов переработки нефти, описаны катализаторы, изложены основы управления процессами.

Предназначена в качестве учебного пособия по курсам «Химия нефти», «Технология нефти» и «Технология нефтехимического синтеза» для студентов нефтяных вузов и факультетов. Может быть полезна аспирантам, инженерам и научным работникам нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

УДК 665.6/.7(075.8)  
ББК 35.514я73-1

ISBN 978-5-98227-679-7

© Магарил Р. З., 2010  
© Издательство «КДУ», 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	7
<b>1. Введение. Химический состав нефтей . . . . .</b>	<b>8</b>
1.1. Фракционный состав нефтей . . . . .	8
1.2. Бензиновые фракции . . . . .	9
1.2.1. Групповой состав . . . . .	9
1.2.2. Алканы . . . . .	9
1.2.3. Циклоалканы . . . . .	11
1.2.4. Арены . . . . .	14
1.2.5. Гетероатомные соединения . . . . .	14
1.2.6. Влияние химического состава бензинов на их детонационные свойства . . . . .	16
1.3. Фракции легкого газойля . . . . .	17
1.3.1. Групповой и структурно-групповой состав . . . . .	17
1.3.2. Алканы . . . . .	19
1.3.3. Циклоалканы . . . . .	19
1.3.4. Арены . . . . .	21
1.3.5. Гетероатомные соединения . . . . .	22
1.3.6. Влияние химического состава на некоторые свойства газойлей . . . . .	25
1.4. Масляные фракции . . . . .	27
1.4.1. Алканы . . . . .	28
1.4.2. Циклоалканы . . . . .	28
1.4.3. Арены . . . . .	29
1.4.4. Гетероатомные соединения . . . . .	30
1.5. Гудроны . . . . .	31
1.5.1. Групповой состав . . . . .	31
1.5.2. Твердые углеводороды . . . . .	31
1.5.3. Циклоалканы . . . . .	32
1.5.4. Арены . . . . .	32
1.5.5. Смолы . . . . .	32
1.5.6. Асфальтены . . . . .	34
1.5.7. Металлорганические соединения . . . . .	35
<b>1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2. Основы теории газофазных термических реакций углеводородов . . . . .</b>	<b>36</b>
2.1. Молекулярные реакции . . . . .	36
2.2. Термический распад молекул на радикалы . . . . .	37
2.3. Бимолекулярное образование радикалов . . . . .	39
2.4. Реакции радикалов . . . . .	40
2.4.1. Замещение (отрыв атома водорода) . . . . .	41
2.4.2. Присоединение . . . . .	42
2.4.3. Распад . . . . .	43
2.4.4. Изомеризация . . . . .	44
2.4.5. Рекомбинация и диспропорционирование . . . . .	46
2.5. Соотношение скоростей реакций радикалов . . . . .	47
2.6. Цепные реакции . . . . .	48
2.6.1. Термины теории неразветвленных реакций . . . . .	48

2.6.2. Кинетика неразветвленных реакций . . . . .	50
2.6.3. Влияние продуктов реакции на ее кинетику . . . . .	52
<b>2.7. Радикальные цепные реакции . . . . .</b>	<b>54</b>
<b>3. Термические превращения углеводородов в газовой фазе . . . . .</b>	<b>54</b>
3.1. Алканы . . . . .	54
3.2. Циклоалканы . . . . .	59
3.3. Алкены . . . . .	61
3.3.1. Этилен . . . . .	62
3.3.2. Пропен . . . . .	62
3.3.3. Алкены с четырьмя и более атомами углерода в молекуле . . . . .	63
3.4. Диены, триены и алкины . . . . .	67
3.5. Арены . . . . .	72
3.6. Сложные углеводородные смеси . . . . .	75
3.7. Образование пироуглерода . . . . .	78
3.8. Основы управления процессом пиролиза . . . . .	83
3.8.1. Температура . . . . .	83
3.8.2. Давление . . . . .	85
3.8.3. Время реакции . . . . .	86
3.8.4. Сырье . . . . .	88
3.8.5. Особенности пиролиза в присутствии водорода . . . . .	95
<b>4. Термические превращения углеводородов в жидкой фазе . . . . .</b>	<b>100</b>
4.1. Особенности термических реакций в жидкой фазе . . . . .	100
4.1.1. Концентрация реагирующих веществ . . . . .	100
4.1.2. Клеточный эффект . . . . .	100
4.1.3. Влияние сольватации . . . . .	103
4.2. Образование нефтяного кокса . . . . .	105
4.3. Основы управления процессами термической переработки нефтяного сырья при наличии жидкой фазы . . . . .	113
4.3.1. Замедленное коксование . . . . .	113
4.3.2. Коксование в слое теплоносителя . . . . .	115
4.3.3. Термический крекинг . . . . .	116
4.3.4. Производство окисленных битумов . . . . .	118
<b>II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>5. Основы технического катализа . . . . .</b>	<b>123</b>
5.1. Катализаторы и каталитические реакции . . . . .	123
5.1.1. Энергия активации каталитической реакции . . . . .	124
5.1.2. Классификация каталитических реакций и катализаторов . . . . .	125
5.1.3. Гомогенный и гетерогенный катализ . . . . .	126
5.1.4. Активность и селективность катализаторов . . . . .	126
5.1.5. Стабильность катализаторов . . . . .	127
5.2. Кинетика газофазных реакций в присутствии твердых катализаторов . . . . .	128
5.3. Реакции на пористом катализаторе . . . . .	137
5.4. Реакции на твердом катализаторе при наличии жидкой фазы . . . . .	138
5.5. Реакции, катализируемые жидким катализатором . . . . .	140
5.6. Кислотный катализ . . . . .	141
5.6.1. Кислоты и сила кислот . . . . .	141
5.6.2. Основность углеводородов . . . . .	143
5.6.3. Функция кислотности и скорость реакции . . . . .	144
5.6.4. Влияние среды на кинетику реакции с участием ионов . . . . .	145
5.6.5. Свойства карбатионов . . . . .	147
<b>6. Алкилирование изоалканов алкенами . . . . .</b>	<b>154</b>
6.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	154
6.2. Основы управления процессом . . . . .	158
6.2.1. Катализаторы . . . . .	159

6.2.2. Сырье . . . . .	161
6.2.3. Температура . . . . .	164
6.2.4. Содержание изобутана . . . . .	165
6.2.5. Контакт между фазами и время реакции . . . . .	166
6.2.6. Давление . . . . .	167
<b>7. Полимеризация алкенов с целью получения компонента бензина . . . . .</b>	<b>167</b>
7.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	167
7.2. Основы управления процессом . . . . .	171
7.2.1. Катализатор . . . . .	171
7.2.2. Температура . . . . .	173
7.2.3. Давление . . . . .	173
7.2.4. Сырье . . . . .	174
<b>8. Каталитический крекинг . . . . .</b>	<b>176</b>
8.1. Механизм процесса . . . . .	176
8.1.1. Алканы . . . . .	177
8.1.2. Циклоалканы . . . . .	178
8.1.3. Алкены . . . . .	181
8.1.4. Арены . . . . .	182
8.1.5. Образование кокса . . . . .	185
8.2. Катализаторы . . . . .	186
8.2.1. Природные активные алюмосиликатные катализаторы . . . . .	186
8.2.2. Синтетические аморфные алюмосиликатные катализаторы . . . . .	187
8.2.3. Синтетические кристаллические алюмосиликатные катализаторы . . . . .	189
8.2.4. Свойства катализаторов . . . . .	192
8.3. Основы управления процессом . . . . .	196
8.3.1. Температура . . . . .	197
8.3.2. Время реакции . . . . .	200
8.3.3. Кратность циркуляции катализатора . . . . .	201
8.3.4. Давление . . . . .	202
8.3.5. Сырье . . . . .	203
8.4. Регенерация катализаторов . . . . .	205
<b>9. Изомеризация нормальных алканов . . . . .</b>	<b>206</b>
9.1. Термодинамика и механизм реакции . . . . .	206
9.2. Катализаторы и режим процесса . . . . .	210
9.2.1. Давление при изомеризации на бифункциональных катализаторах . . . . .	214
9.2.2. Время реакции . . . . .	215
9.3. Сырье . . . . .	215
<b>10. Каталитический риформинг . . . . .</b>	<b>216</b>
10.1. Термодинамика и механизм процесса . . . . .	216
10.1.1. Циклоалканы . . . . .	216
10.1.2. Алканы . . . . .	222
10.1.3. Арены . . . . .	225
10.2. Катализаторы . . . . .	227
10.3. Основы управления процессом . . . . .	229
10.3.1. Сырье . . . . .	229
10.3.2. Температура . . . . .	231
10.3.3. Общее давление и парциальное давление водорода . . . . .	232
10.3.4. Объемная скорость подачи сырья . . . . .	234
<b>11. Гидроочистка . . . . .</b>	<b>234</b>
11.1. Химизм, термодинамика и кинетика процесса . . . . .	234
11.2. Катализаторы . . . . .	239
11.3. Основы управления процессом . . . . .	241
11.3.1. Температура . . . . .	241
11.3.2. Общее давление и парциальное давление водорода . . . . .	242
11.3.3. Сырье . . . . .	243

<b>12. Гидрокрекинг</b> . . . . .	<b>244</b>
12.1. Химизм и кинетика процесса . . . . .	245
12.1.1. Алканы . . . . .	245
12.1.2. Циклоалканы . . . . .	250
12.1.3. Арены . . . . .	258
12.1.4. Кинетика реакций гидрокрекинга . . . . .	265
12.2. Основы управления процессом . . . . .	266
12.2.1. Катализаторы . . . . .	266
12.2.2. Давление . . . . .	267
12.2.3. Температура . . . . .	269
12.2.4. Объемная скорость подачи сырья и удельная циркуляция во- дородсодержащего газа . . . . .	270
12.2.5. Сырье . . . . .	271
12.3. Селективный гидрокрекинг неразветвленных алканов . . . . .	271
12.4. Каталитическое гидродеалкилирование аренов . . . . .	272
<b>Литература</b> . . . . .	<b>274</b>