

Гидрогенизационные процессы переработки нефти и газа

Гидрокрекинг

Гидроочистка

Риформинг

Причины возрастающего значения этих процессов:

1. Задача углубленной переработки нефти

65% (в наст. Время)

Для повышения выхода «светлых» необходимо насыщение водородом кратных связей (ароматика, смолы) и расщепление тяжелых компонентов нефти

Достигается в процессе гидрокрекинга

2. В процессах Гидрорекинга и Каталитического Риформинга

Использование H_2 продляет срок службы катализатора, препятствует коксообразованию и отравлению кат.

3. В процессах Гидроочистки нефтей удаляются серосодержащие и др. гетероатомные соединения

Гидроочистке подвергаются также мазуты и сырье для процессов кат. Крекинга и риформинга

Гидрокрекинг

Сырье:

**тяжелые нефтяные дистилляты,
нефтяные остатки(мазут, гудрон),
тяжелые и высокосернистые нефти**

Продукты
гидрокрекинга:

(в завис.
от условий
и сырья)

высокооктановый бензин
реактивное или дизельное топливо
смазочные масла
котельное топливо

Гидрокрекинг

```
graph TD; A[Гидрокрекинг] --> B[Одноступенчатый]; A --> C[Двуступенчатый];
```

Одноступенчатый

В одной стадии

гидрирование, крекинг
и гидроочистка

Двуступенчатый

А) Стадия гидроочистки
и частичного гидрирования
Б) стадия гидрокрекинга

**Гидрокрекинг. Сырье гудрон и тяж.нефтяные
остатки
Одностадийный**

**Условия: 400-500оС, 7.0-20 МПа
катализатор бифункциональные, оксидные**

**Продукты: Удаляется до 98% серы
Газ (3-5%)
бензиновая фракция 30-175оС (12-22%)
фракция 170-370оС (30-60%)
газойлевая фракция 370-450оС (20-10%)
Остаток Т более 540оС (40-5%) –
котельное топливо**



Гидрокрекинг

**Сырье:тяж.нефтяные фракции (вакуумный газойль)
(Одностадийный либо двуступенчатый)**

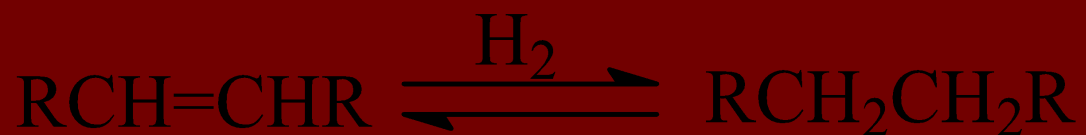
**Условия: 370-450оС, 10.0-24 МПа (проц. высокого давления)
катализатор бифункциональные, оксидные**

**Продукты: Газ
бензиновая фракция
газойлевая фракция (легкие или тяжелые)
остаток с T более380оС (мазуты)- котельное
топливо либо сырье для кат. рекинга**

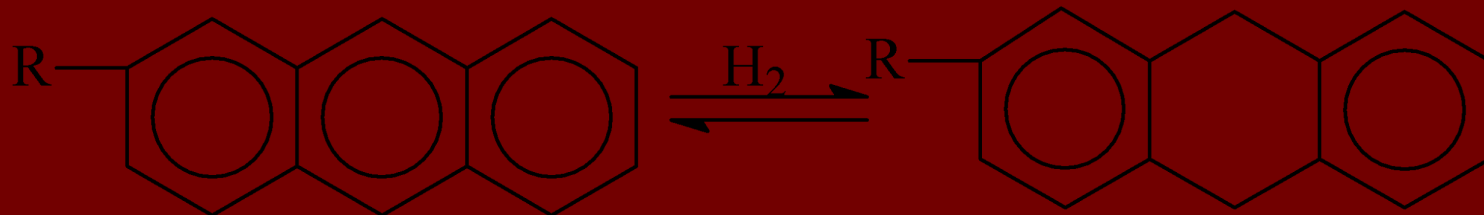


Реакции протекающие в условиях гидрокрекинга

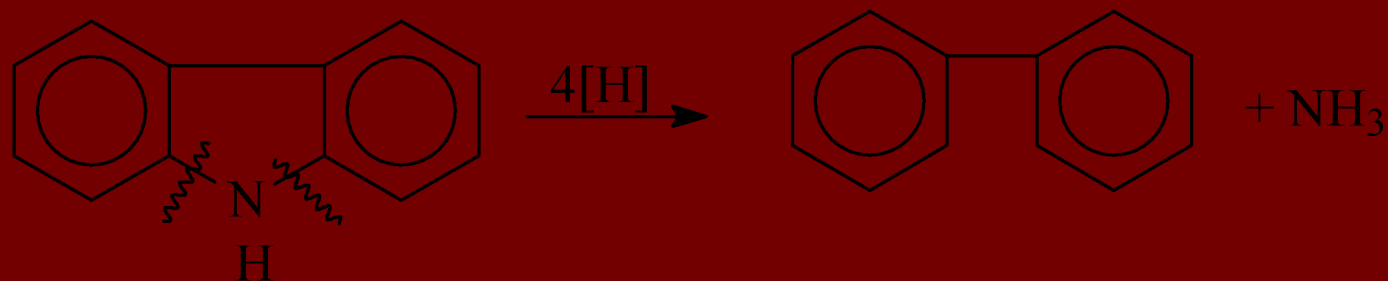
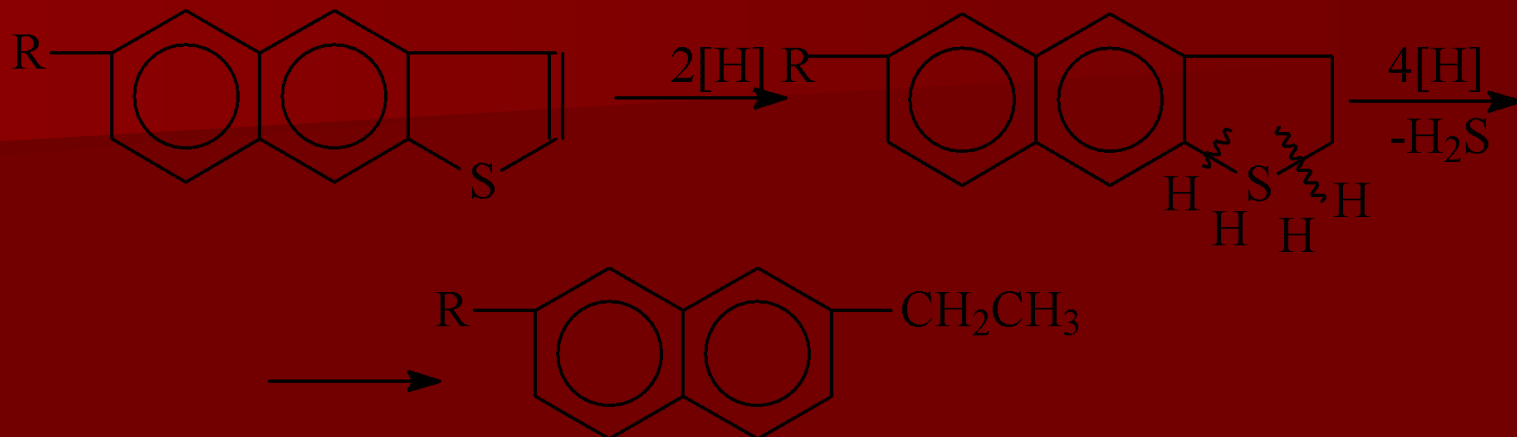
1. Гидрирование алифатических двойных связей

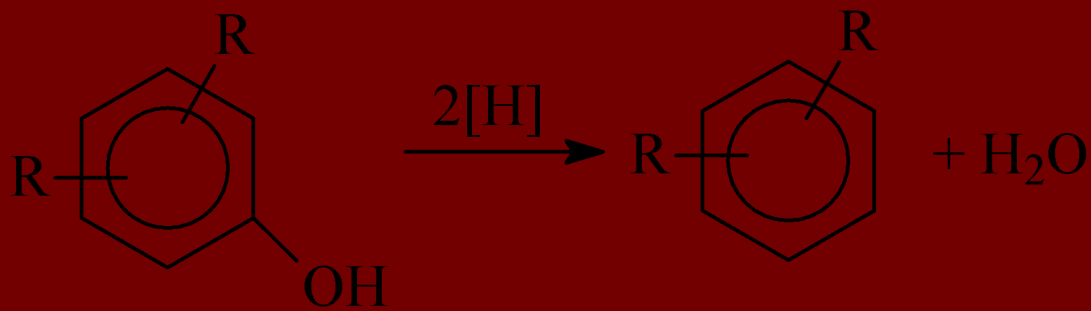
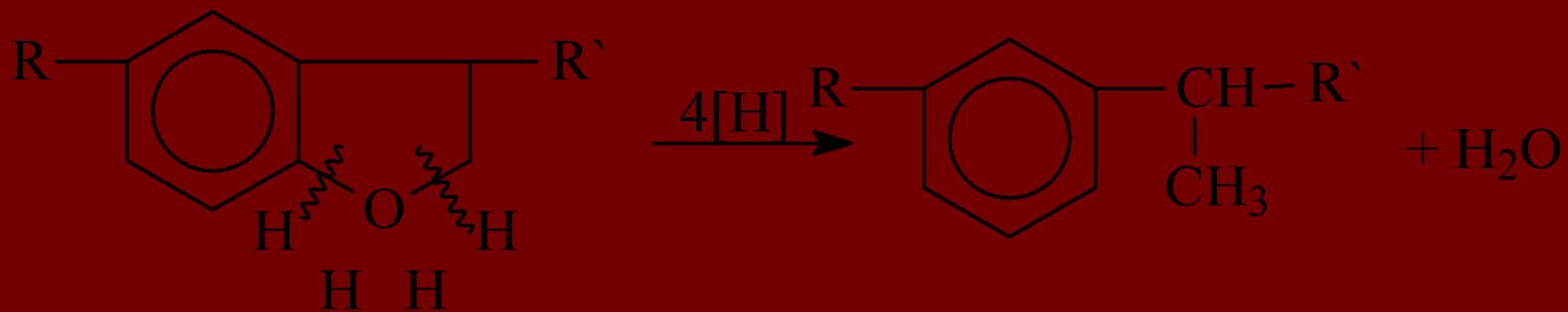
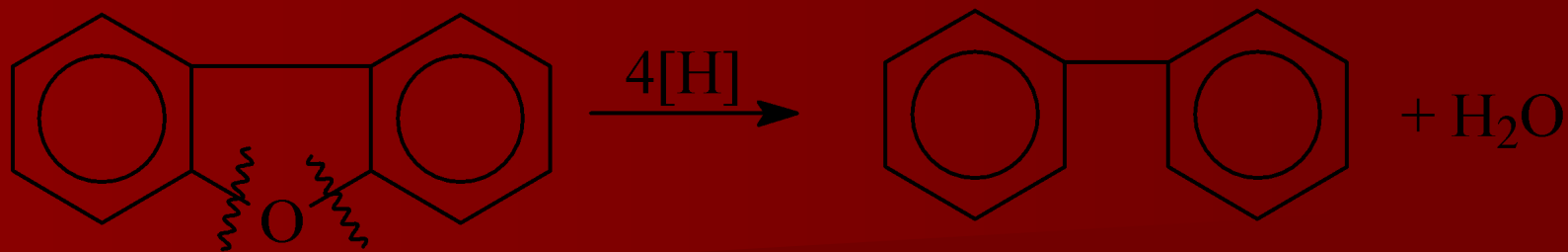


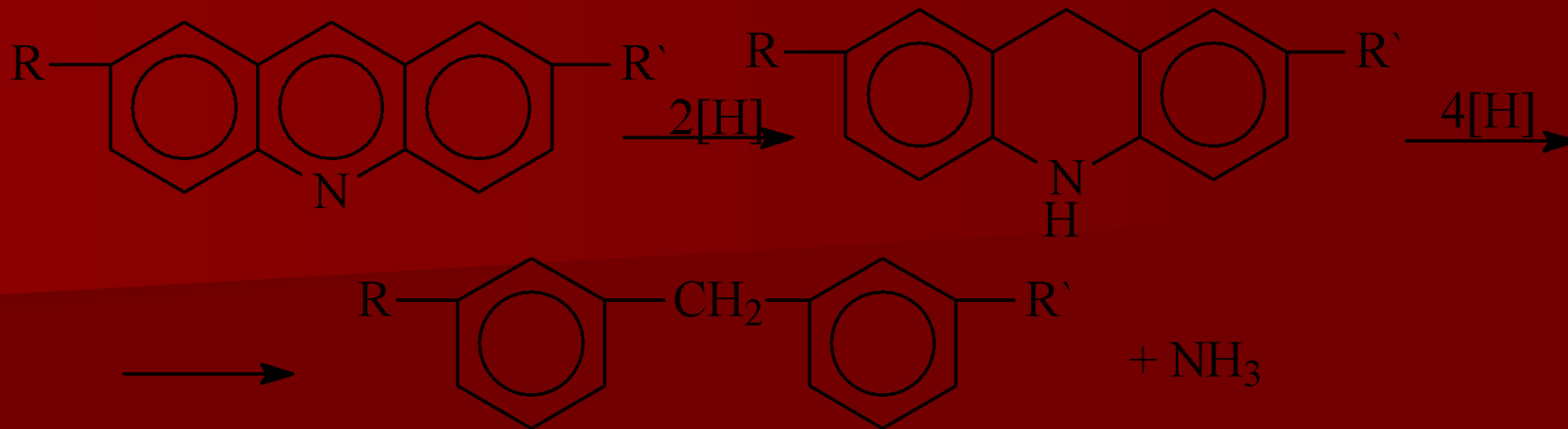
2. Частичное Гидрирование полициклической ароматики



3. Гидрирование гетероатомных соединений







4. Гидрогенолиз алканов и ацильных боковых цепей



В одноступенчатом гидрокрекинге и на 2 стадии двуступенчатого применяются бифункциональные катализаторы:

**WO₃, MoO₃, NiO, Co₂O₃, WS₃, MoS₃, NiS, Co₂S₃,
Металлы (Pt, Ni) на кислом носителе
(Al₂O₃, цеолиты, алюмосиликаты)**

Содержат Каталитические центры двух типов

Гидрирующие

**Крекирующие,
Изомеризующие**

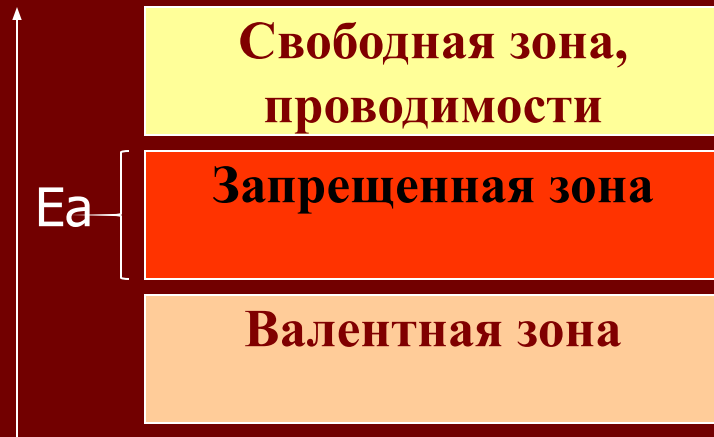
Например: кат:
Pt, Ni на носителе

Атомы металла –
гидрирующие активные центры
Кислотные центры носителя (протон и апротон) –
центры изомеризации и расщепления

Природа активных центров оксидов и сульфидов металлов

WO₃, MoO₃, NiO, Co₂O₃, WS₃, MoS₃, NiS, Co₂S₃
- полупроводники

В полупроводниках переход из валентной зоны в зону проводимости требует преодоления эн. Барьера (Энергия активации электропроводности E_a)



Поэтому оксиды Me начинают проводить только при нагревании

При нагревании:



Ионизация атомов цинка



Электрон блуждает по кристаллической решетке оксида

Вспомним: полупроводники бывают
n-полупроводники (электронные) и p-полупроводники (дырочные)

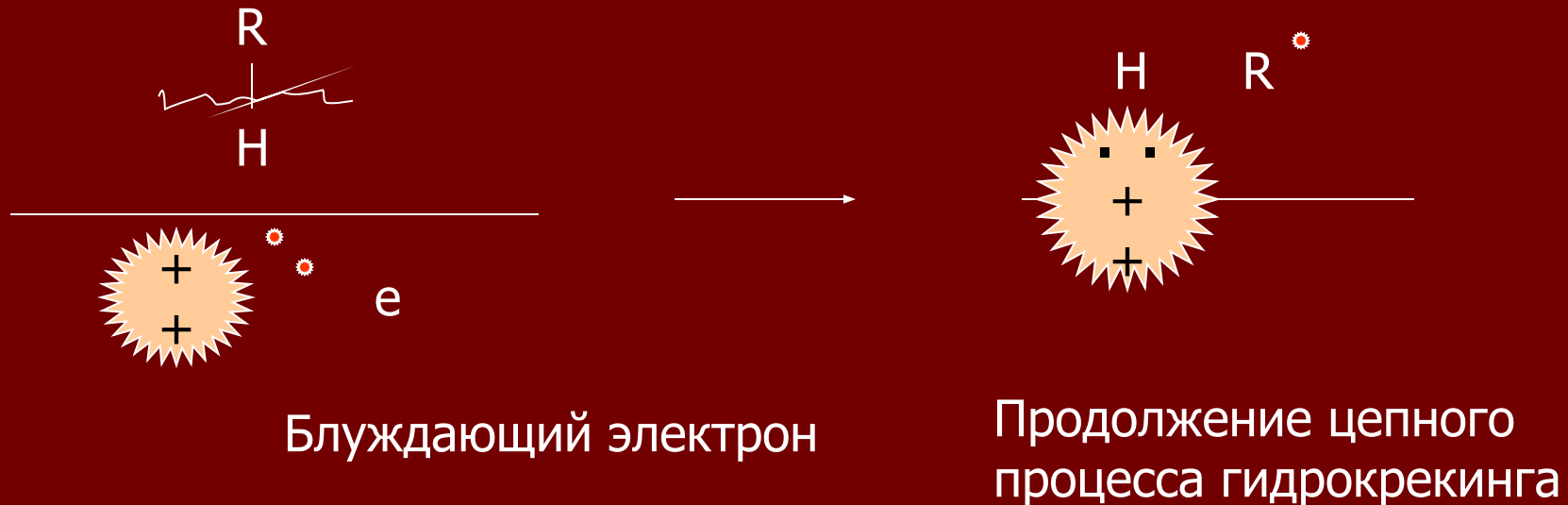
Большинство пром. Окисных Катализаторов гидрокрекинга являются

n-полупроводниками Fe_2O_3 , WO_3 , MoO_3

На поверхности катализаторов есть свободные электроны
При взаимодействии с ними молекулы УВ подвергаются
гомолитическому распаду

Механизм гидрокрекинга над окисными катализаторами

РАДИКАЛЬНЫЙ



Большинство пром. Сульфидных Катализаторов гидрокрекинга
являются p-полупроводниками

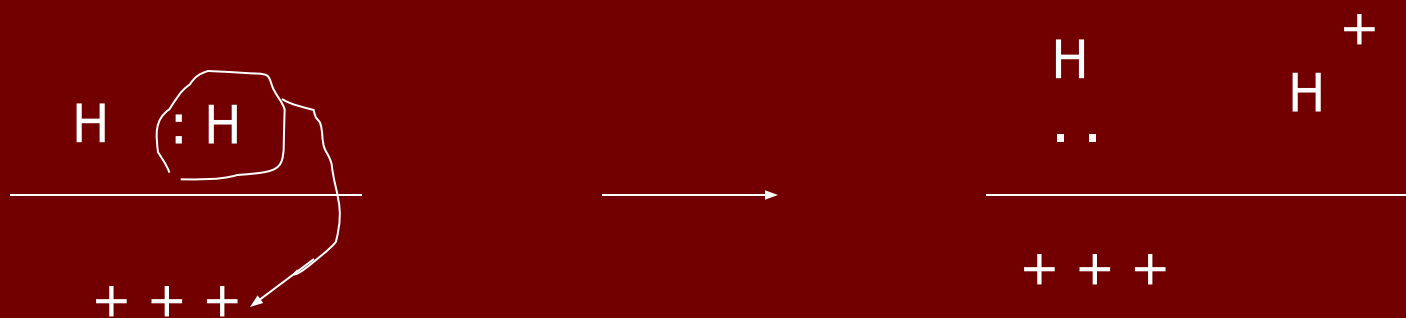
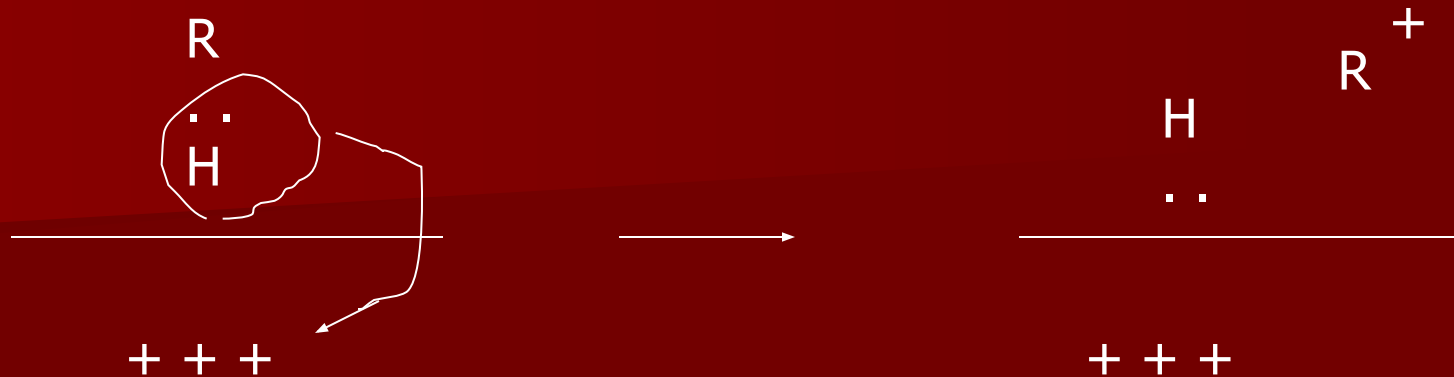
Избыточная сера в сульфидах обуславливает образование дырок
Под влиянием которых происходит **гетеролитический** разрыв связей



Механизм гидрокрекинга над сульфидными катализаторами
ИОННЫЙ

Однако неспаренные электроны на поверхности сульфидных кат.
Обуславливают **радикальные процессы** (гидрирования)

Следовательно сульфидные кат. -бифункциональные

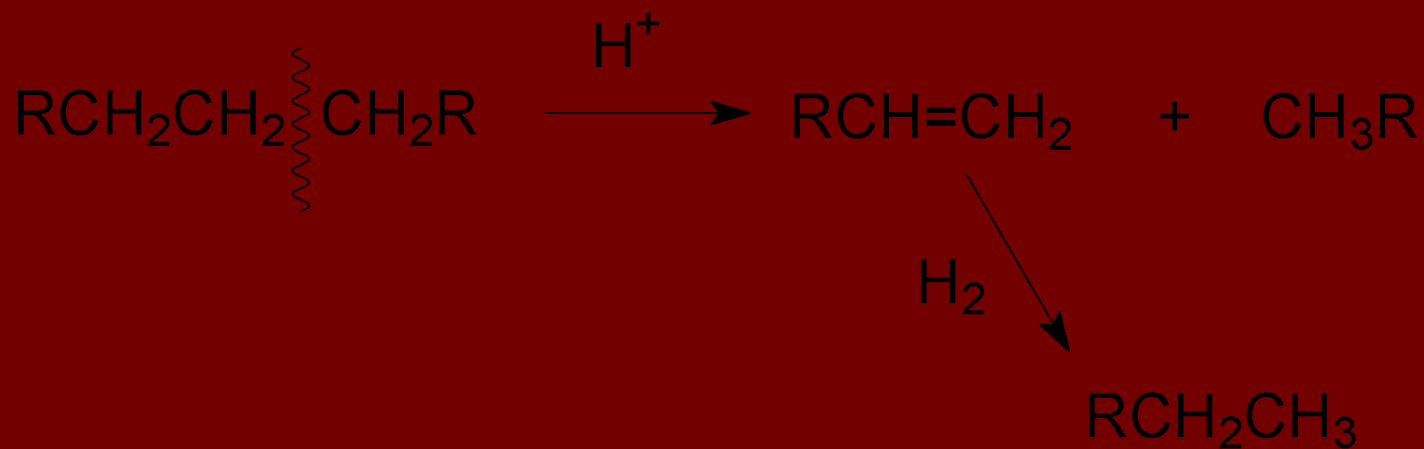


Карбокатионы и протоны продолжают цепной процесс превращения углеводородов

Превращения алканов
в процессе гидрокрекинга

Крекинг

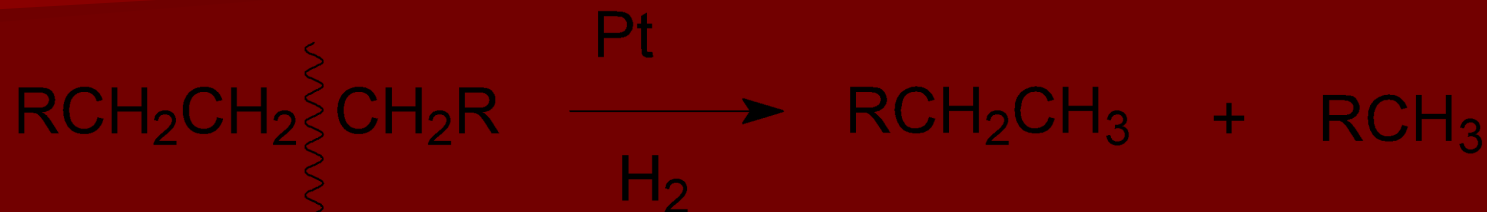
Протекает с участием кислотных центров



Гидрогеноли

3

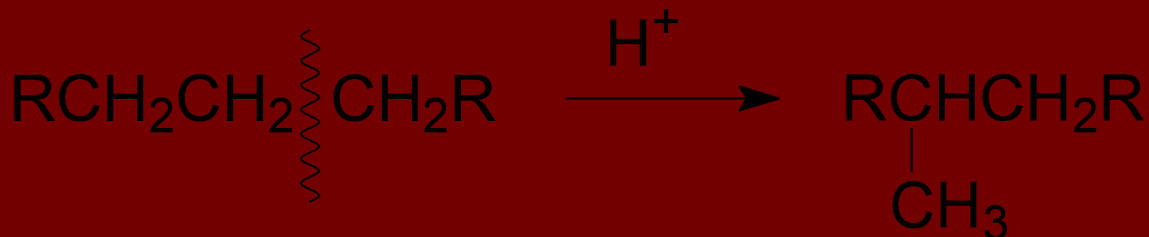
На гидрирующих
активных центрах



Радикальный механизм

Изомеризация

На кислотных
центрах



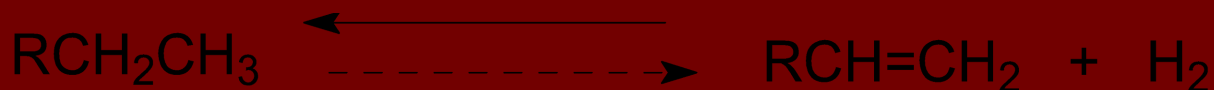
Крекинг

Изомеризация

Участие обоих центров катализатора:

**Гидрирующих-дегидрирующих
И изомеризующих**

ПП: реакции дегидрирования Образование олефинов



Олефин далее на кислотных центрах превращается в К.Катион, инициирует реакции изомеризации и крекинга

Соотношение между

Крекингом

Изомеризацией

гидрогенолизом

Определяется

- а) соотношением между кислотной и гидрирующей-дегидрирующей функцией кат.**
- б) давлением H_2 и T**

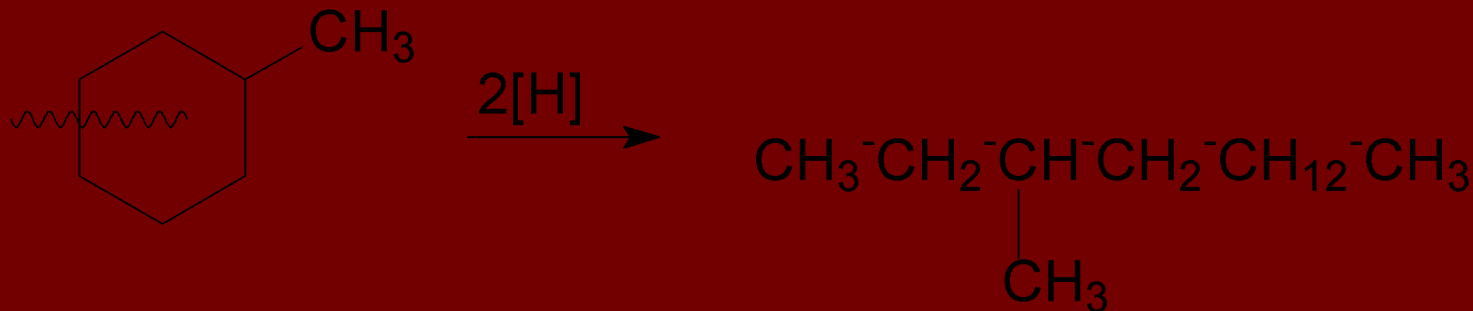
Превращения нафтенов в процессе гидрокрекинга

Крекинг боковых цепей

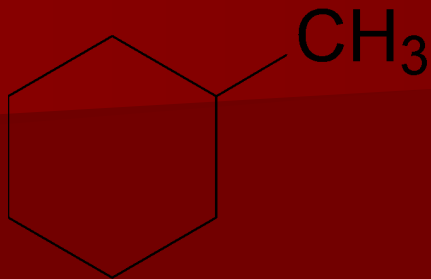
Происходит на кислотных центрах

Крекинг и Гидрогенолиз колец

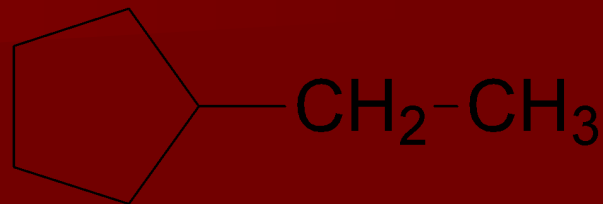
Происходит в случае кат.,
имеющих активные гидрирующие центры Pt, Pd, Ni



Изомеризация

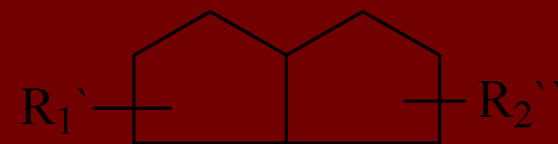
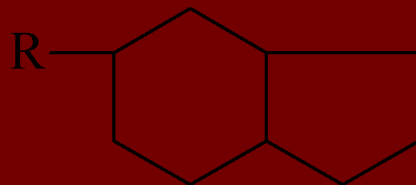
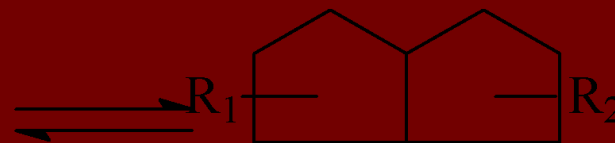
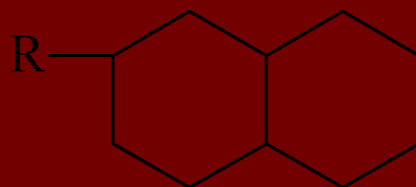


Циклогексаны



Алкилциклопентаны

Бициклические

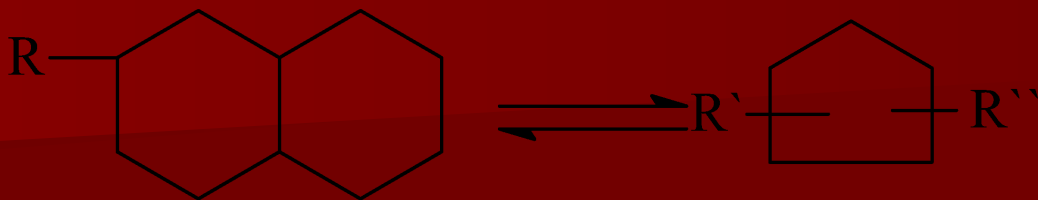


Производные декалина и
Гидридиндана

пенталаны



Деструктивная изомеризация



Превращения ароматических
Углеводородов в процессе
гидрокрекинга

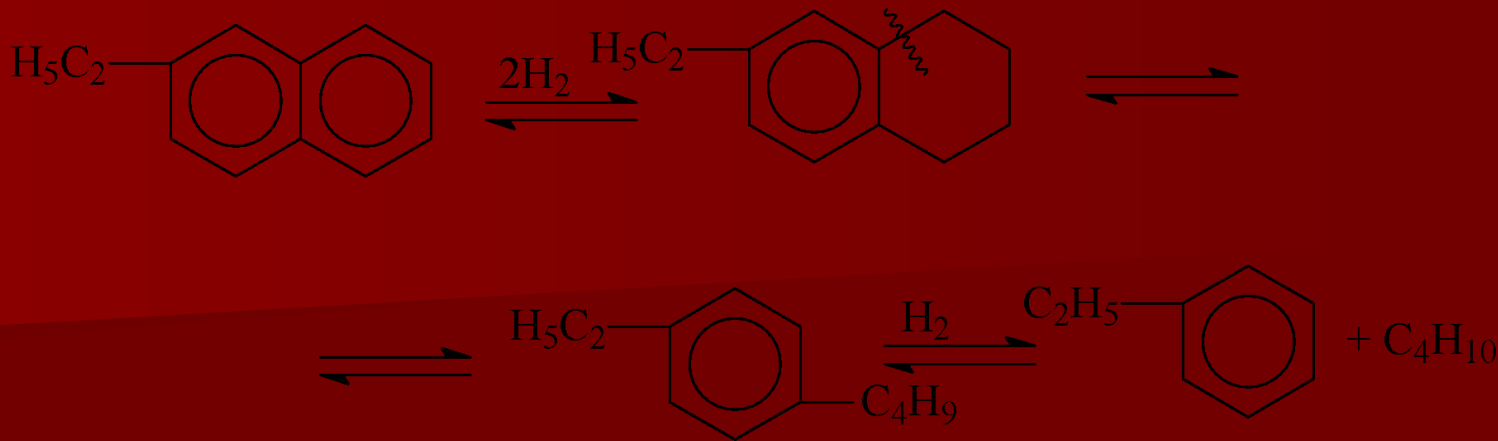
Гидрирование

Крекинг

Изомеризация

Гидрирование

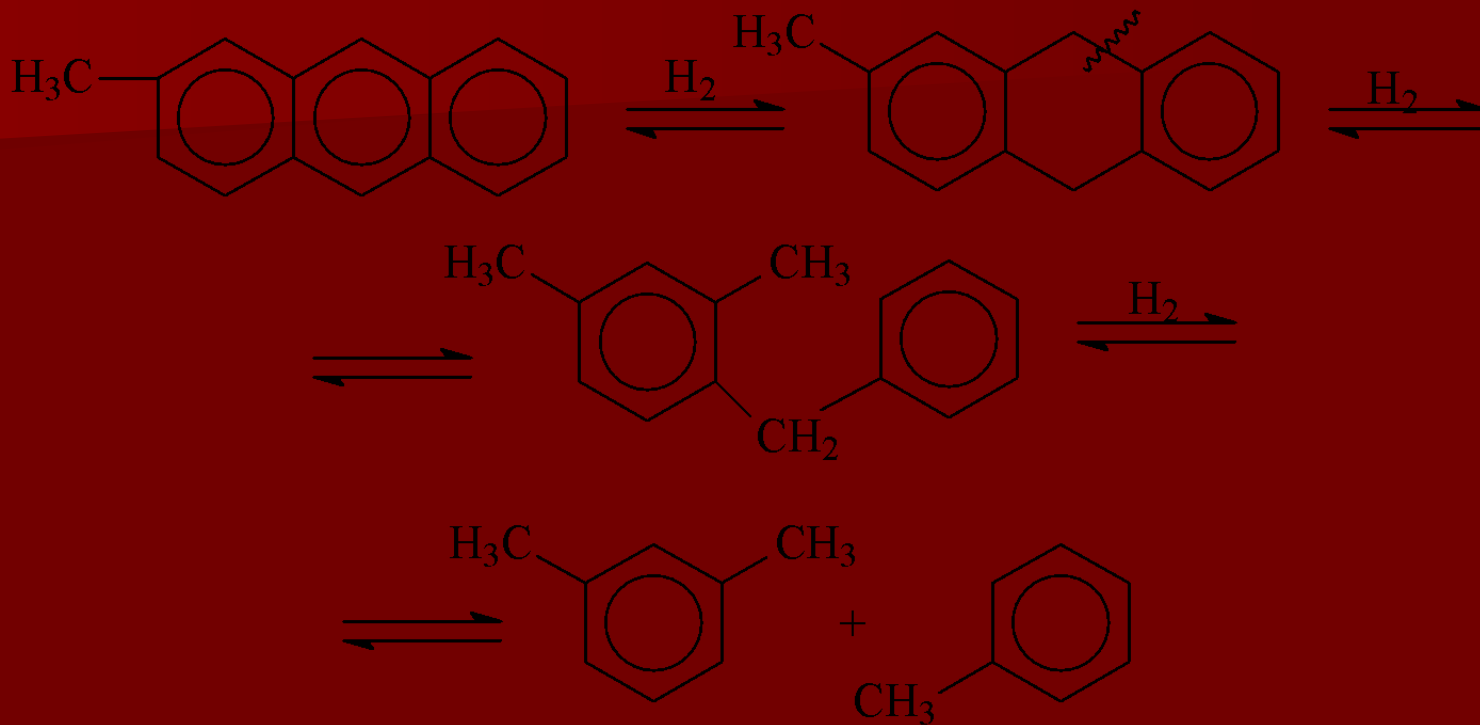
С последующим расщеплением циклогексановых колец



Закономерности гидрирования АУ в процессе Гидрокрекинга:

1. В основном гидрируются полициклические АУ
2. Незамещенные АУ гидрируются в первую очередь
3. Конечные продукты- алкилбензолы
4. Дальнейшее гидрирование алкилбензолов нежелательно, т.к. приводит к снижению октанового числа бензина

Полициклические арены (ПЦА) гидрируются

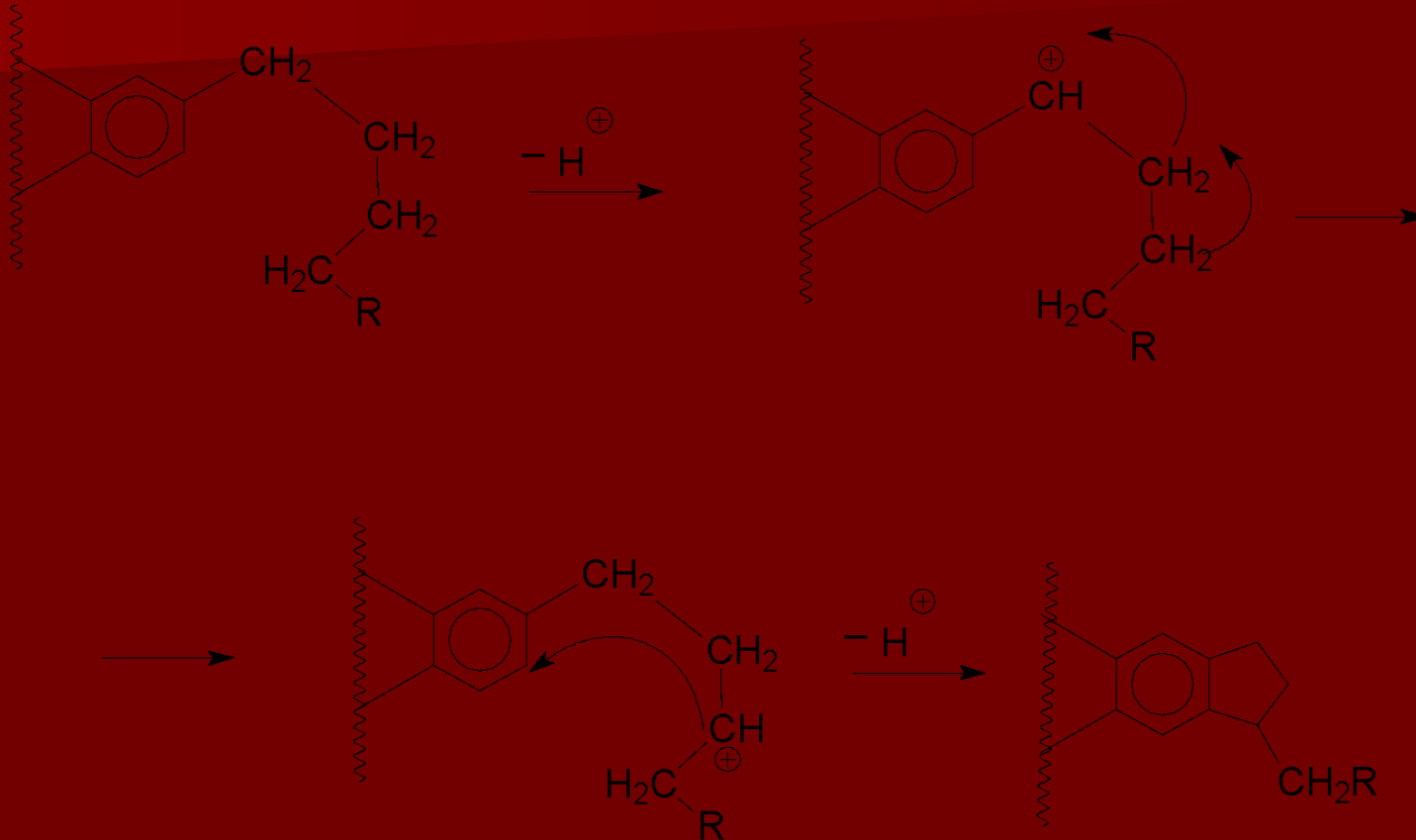


Алюмосиликаты (компоненты кат.) ввиду больших размеров молекул ПЦА – предпочтительнее цеолитов (малые поры)

На цеолитах скорость гидрирования мала, идут ПП:
Дегидроциклизация, диеновый синтез – ухудшение свойств продукта

Побочные процессы гидрирования ПЦА

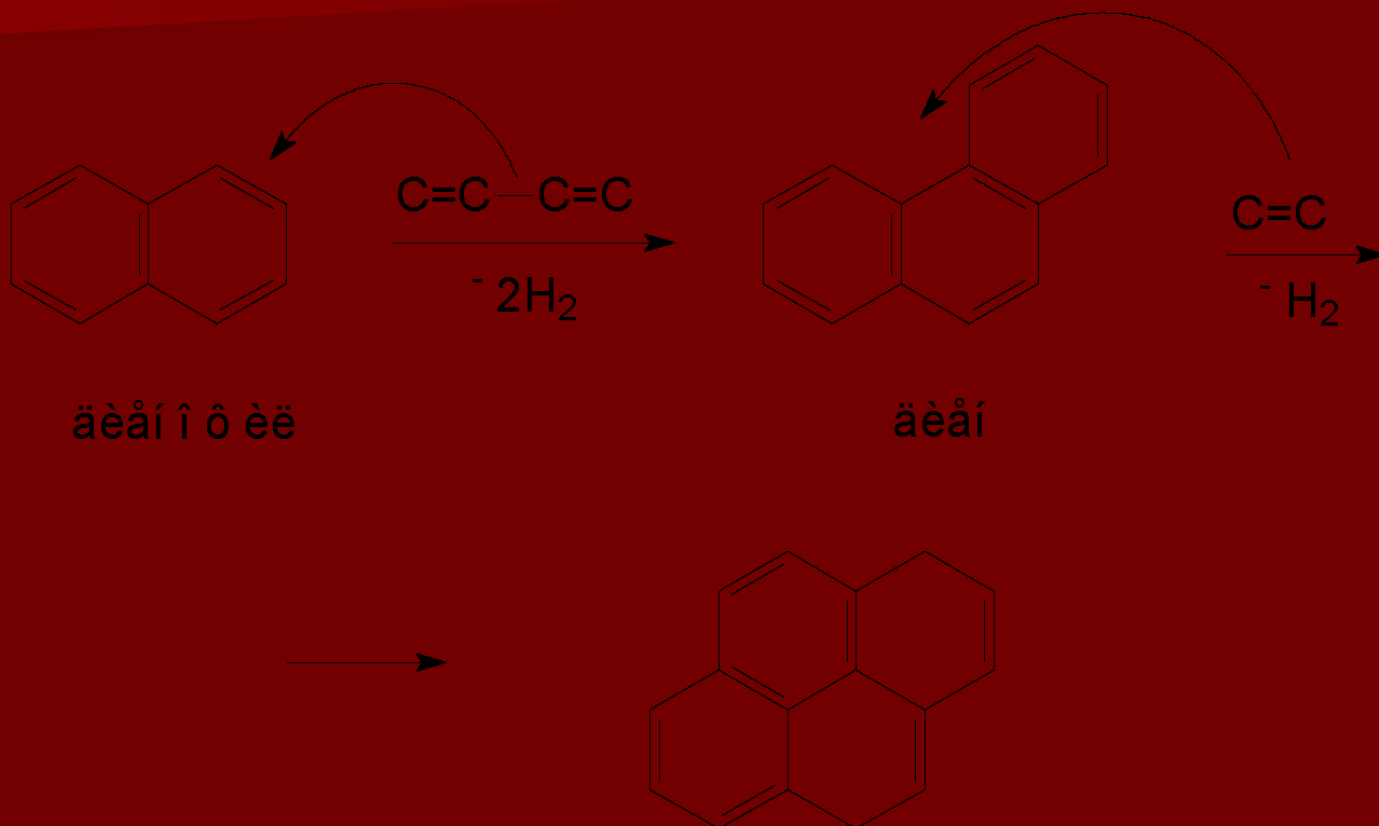
1. Дегидроциклизация алкиларенов



Повышенное давление и более низкие T гидрокрекинга (по сравнению с риформингом) не способствуют Дегидроциклизации, однако П.П. могут протекать

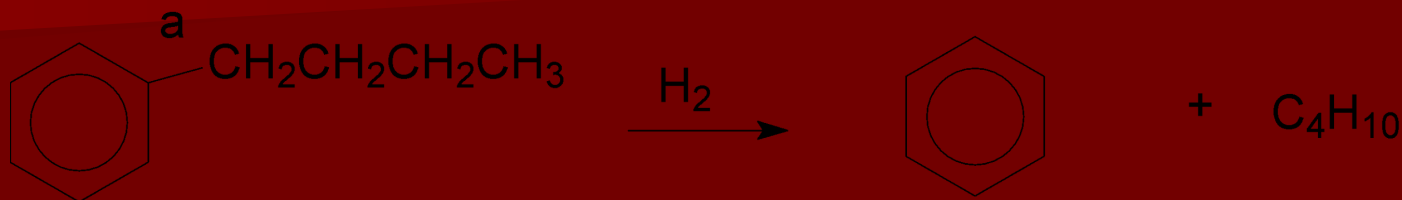
2. Реакция диенового синтеза

Способствует повышенное давление в процессе гидрокрекинга



Крекинг АУ

Деалкилирование



На кислотных центрах катализатора

Механизм аналогичен деалкилированию при каталитическом крекинге (см. ранее)

Изомеризация АУ

Изомеризация боковых цепей – перемещение по кольцу

**Гидрогенизационные
процессы
переработки
нефти и газа**

Гидроочистка