

# 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**

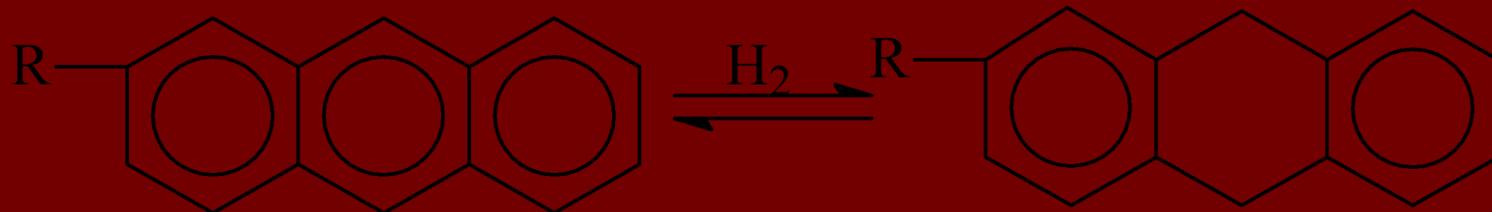


## Реакции протекающие в условиях гидрокрекинга

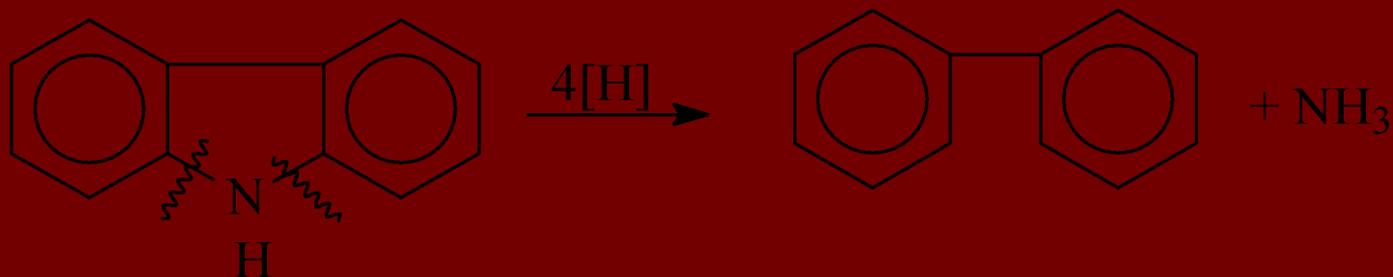
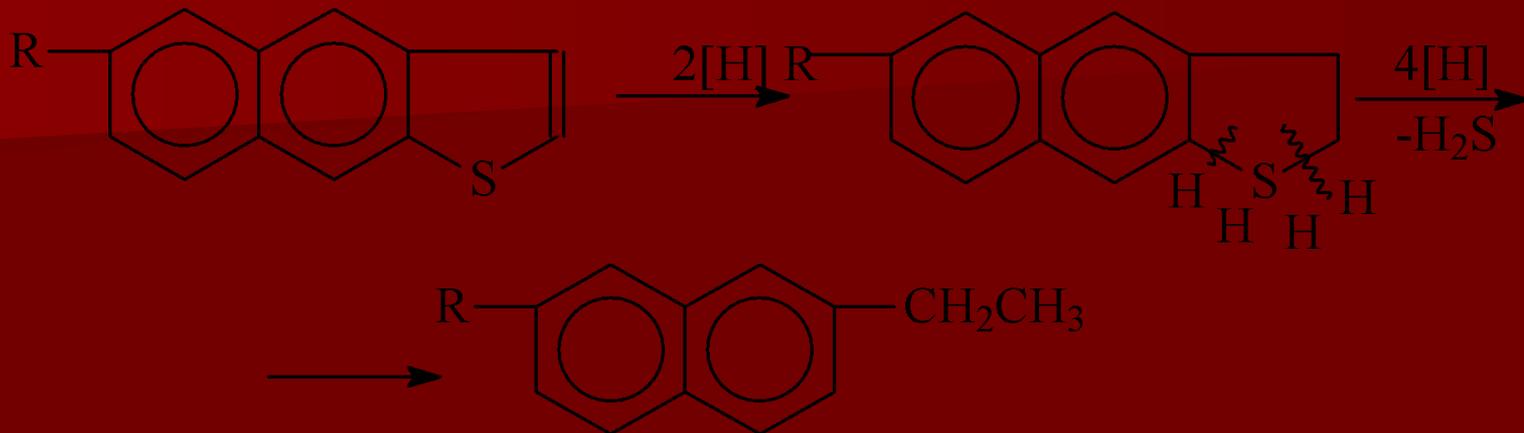
### 1. Гидрирование алифатических двойных связей

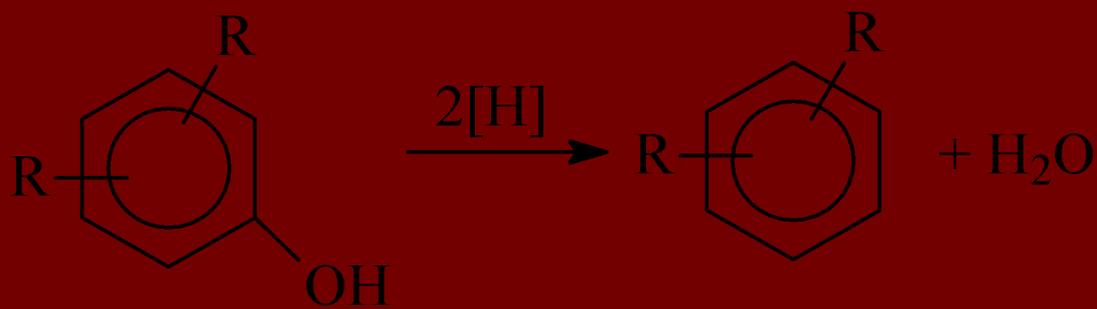
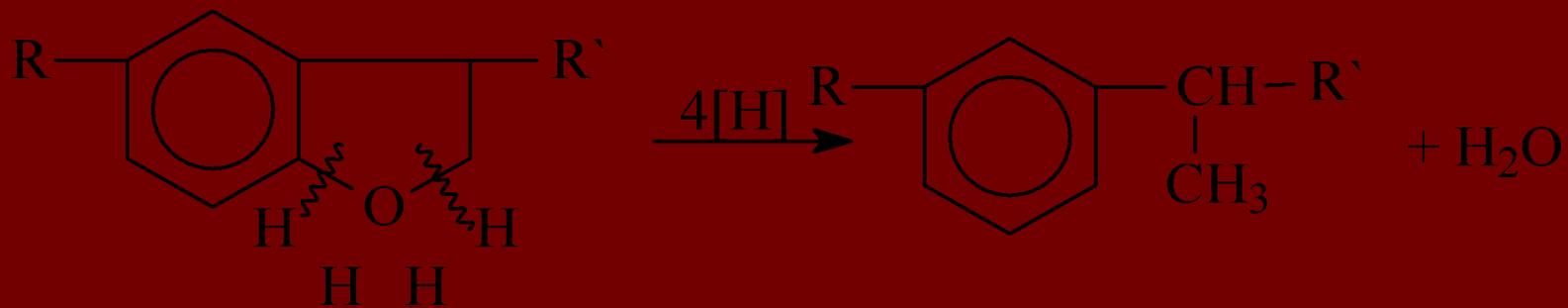
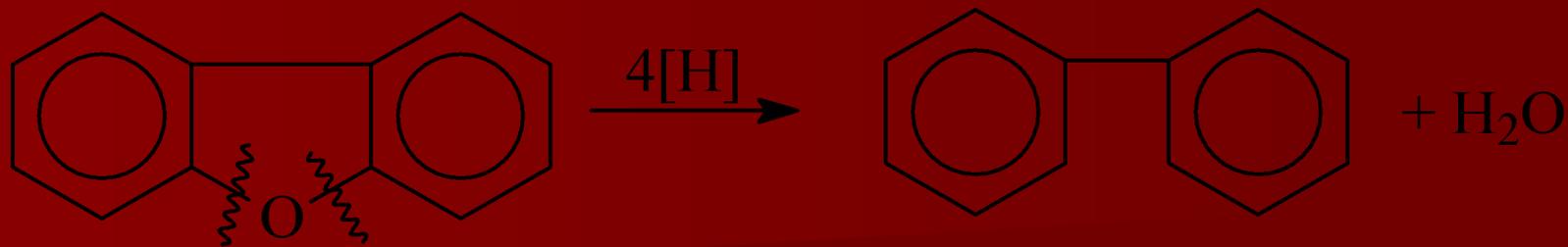


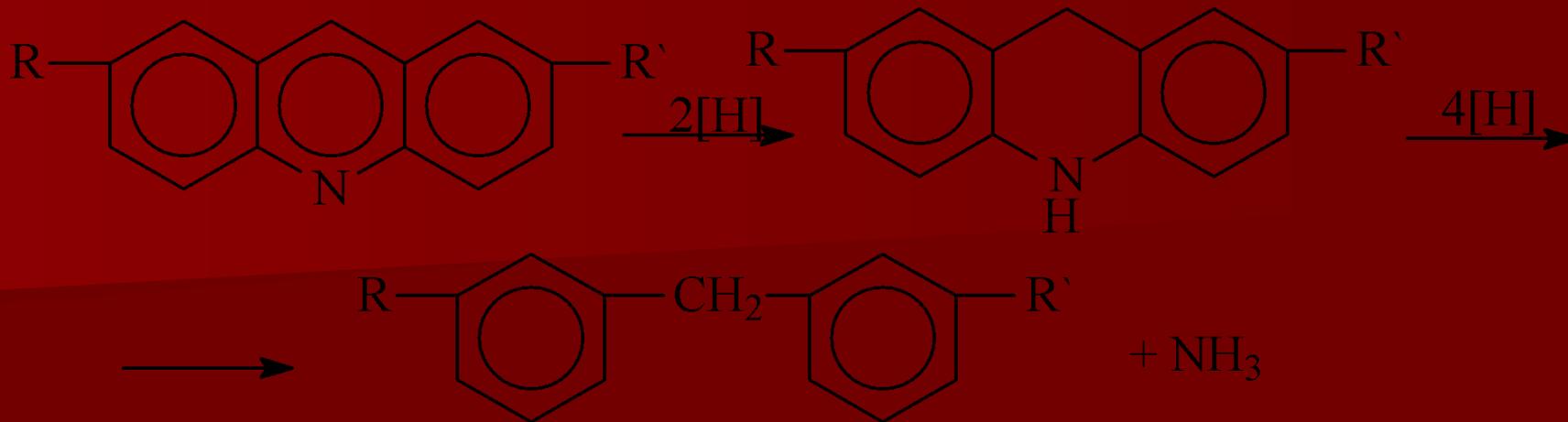
### 2. Частичное Гидрирование полициклической ароматики



### 3. Гидрирование гетероатомных соединений







#### 4. Гидрогенолиз алканов и ацильных боковых цепей



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

**WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WS<sub>3</sub>, MoS<sub>3</sub>, NiS, Co<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
Металлы (Pt, Ni) на кислом носителе  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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

**WO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WS<sub>3</sub>, MoS<sub>3</sub>, NiS, Co<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**  
- 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$

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

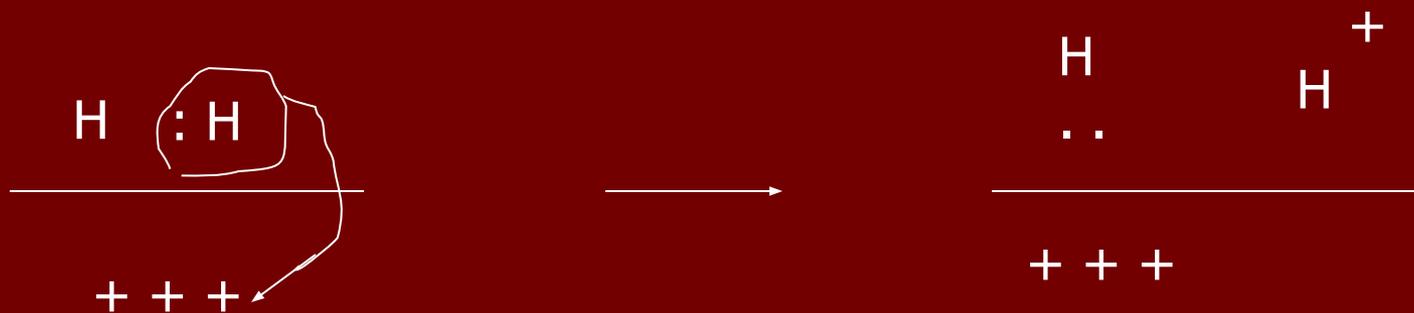
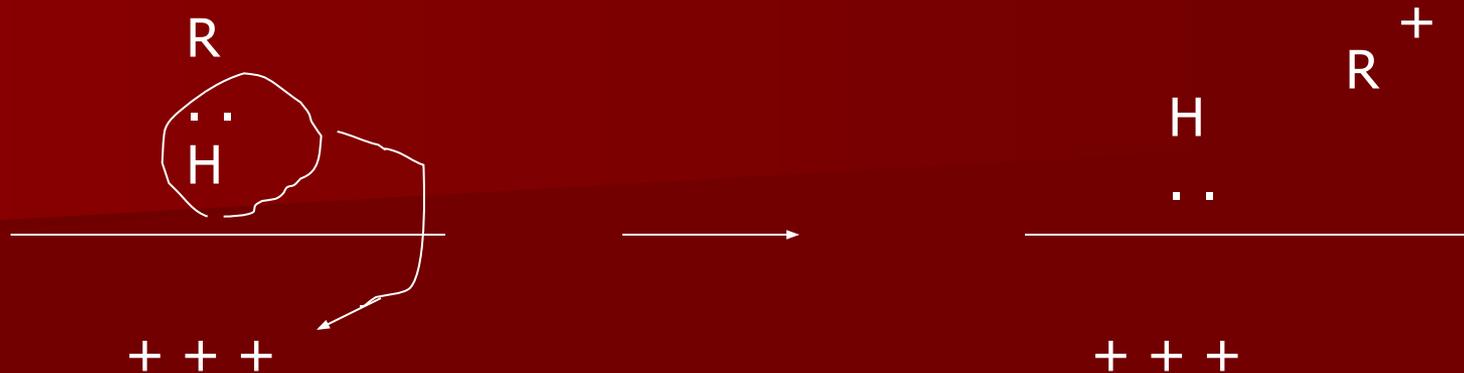
Избыточная сера в сульфидах обуславливает образование дырок  
Под влиянием которых происходит **гетеролитический** разрыв связей



## Механизм гидрокрекинга над сульфидными катализаторами **ИОННЫЙ**

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

**Следовательно сульфидные кат. -бифункциональные**

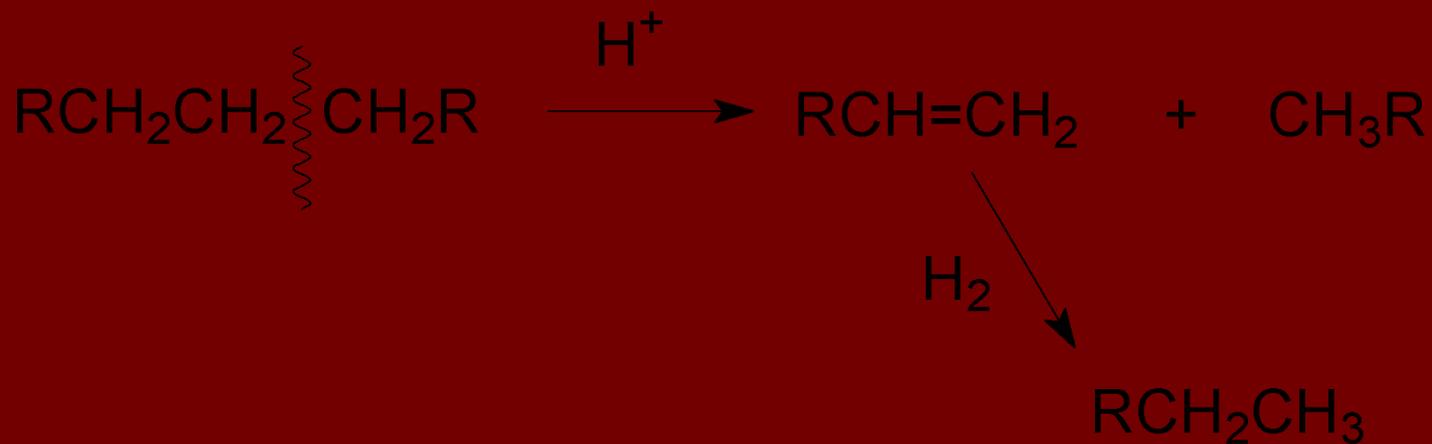


Карбокатионы и протоны продолжают цепной процесс превращения углеводородов

Превращения алканов  
в процессе гидрокрекинга

Крекинг

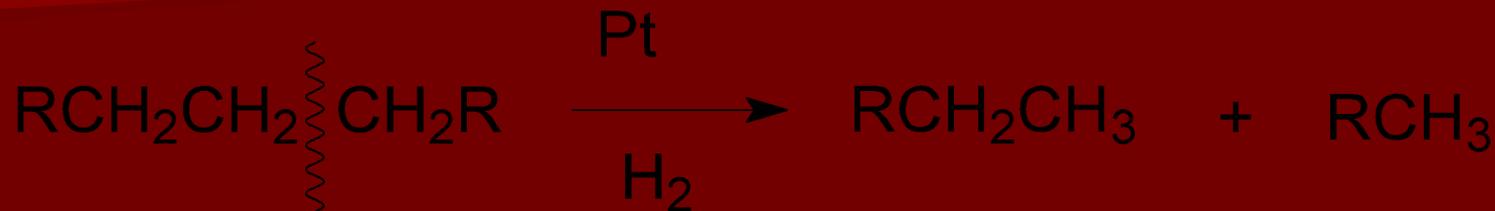
Протекает с участием кислотных центров



## Гидрогеноли

з

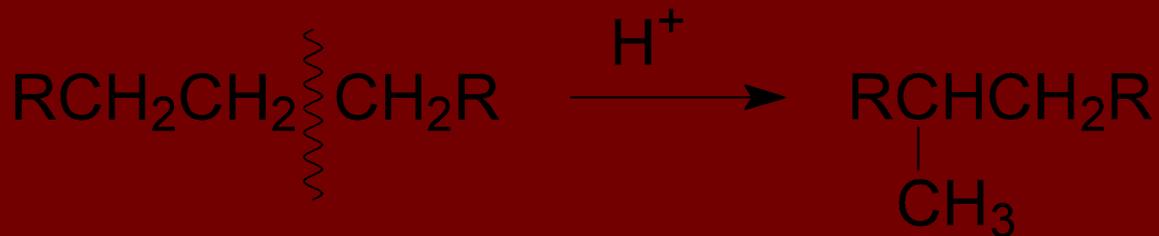
На гидрирующих  
активных центрах



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  $T$**

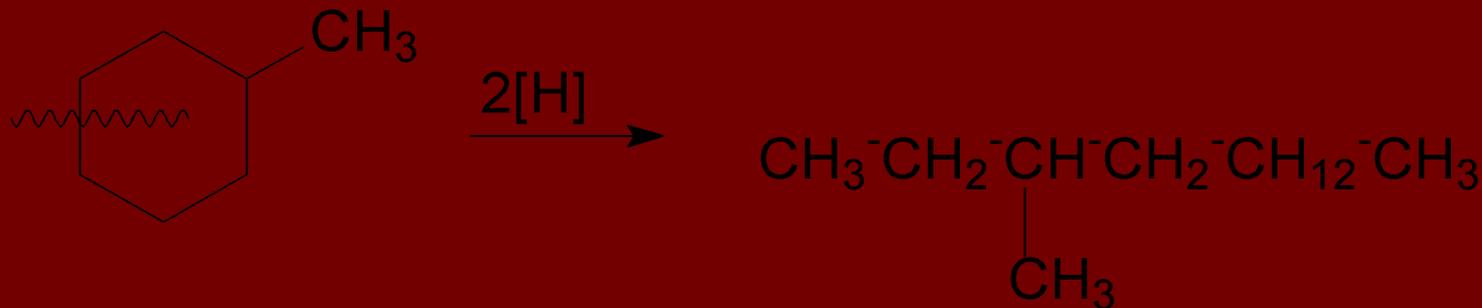
# Превращения нафтенов в процессе гидрокрекинга

## Крекинг боковых цепей

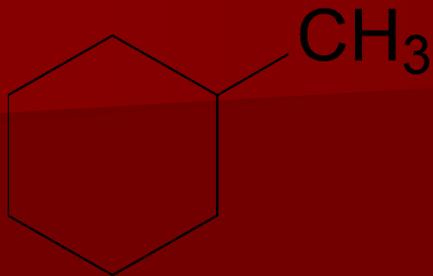
Происходит на кислотных центрах

## Крекинг и Гидрогенолиз колец

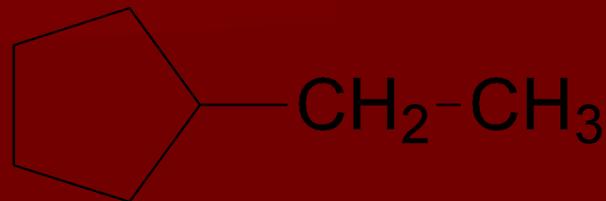
Происходит в случае кат.,  
имеющих активные гидрирующие центры Pt, Pd, Ni



# Изомеризация



Циклогексаны



Алкилциклопентаны

Бициклические



Производные декалина и  
Гидридиндана

пенталаны



# Деструктивная изомеризация



Превращения ароматических  
Углеводородов в процессе  
гидрокрекинга

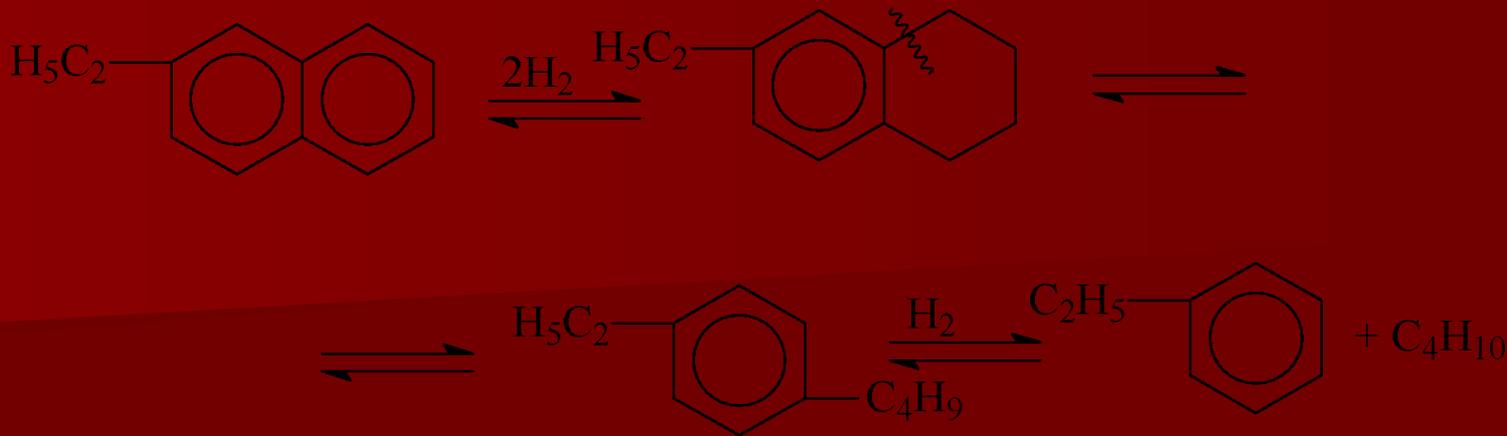
Гидрирование

Крекинг

Изомеризация

**Гидрирование**

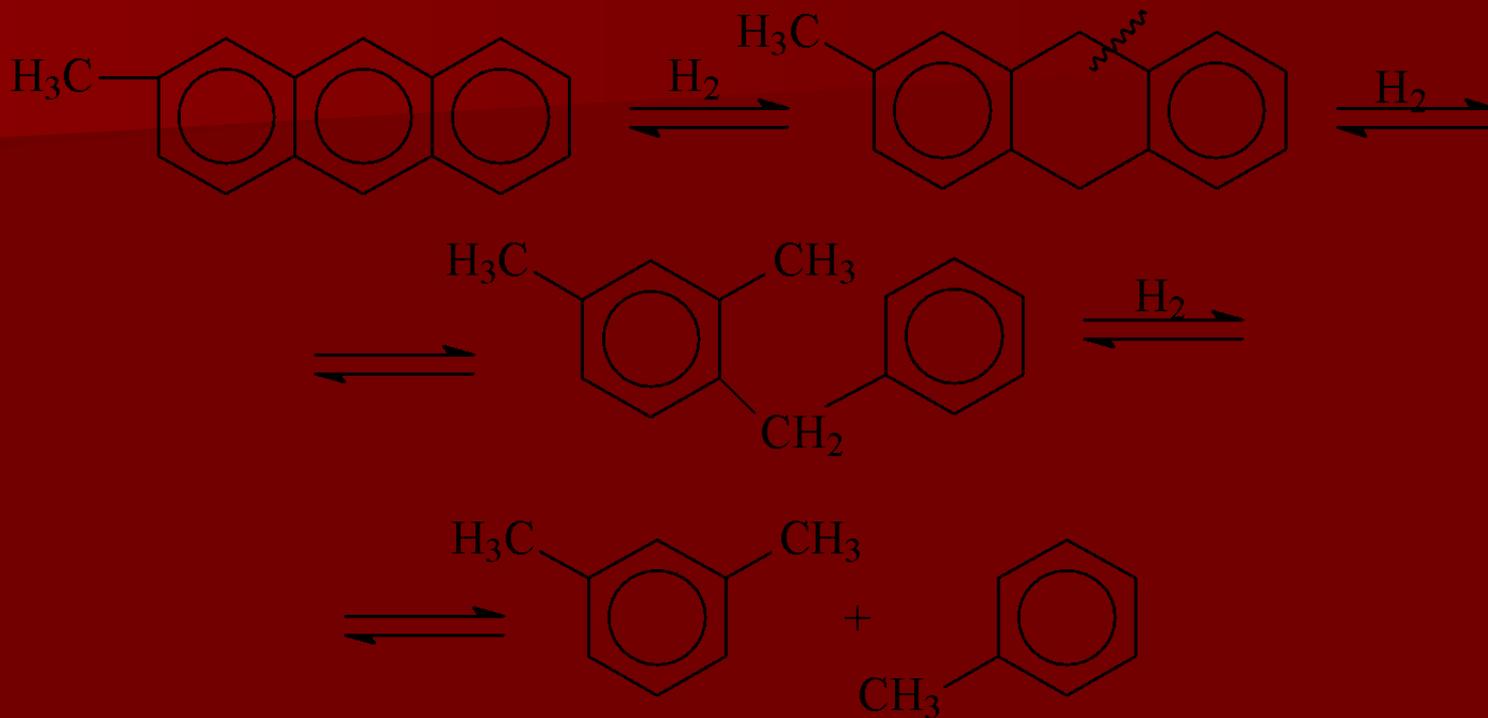
С последующим расщеплением циклогексановых колец



## 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

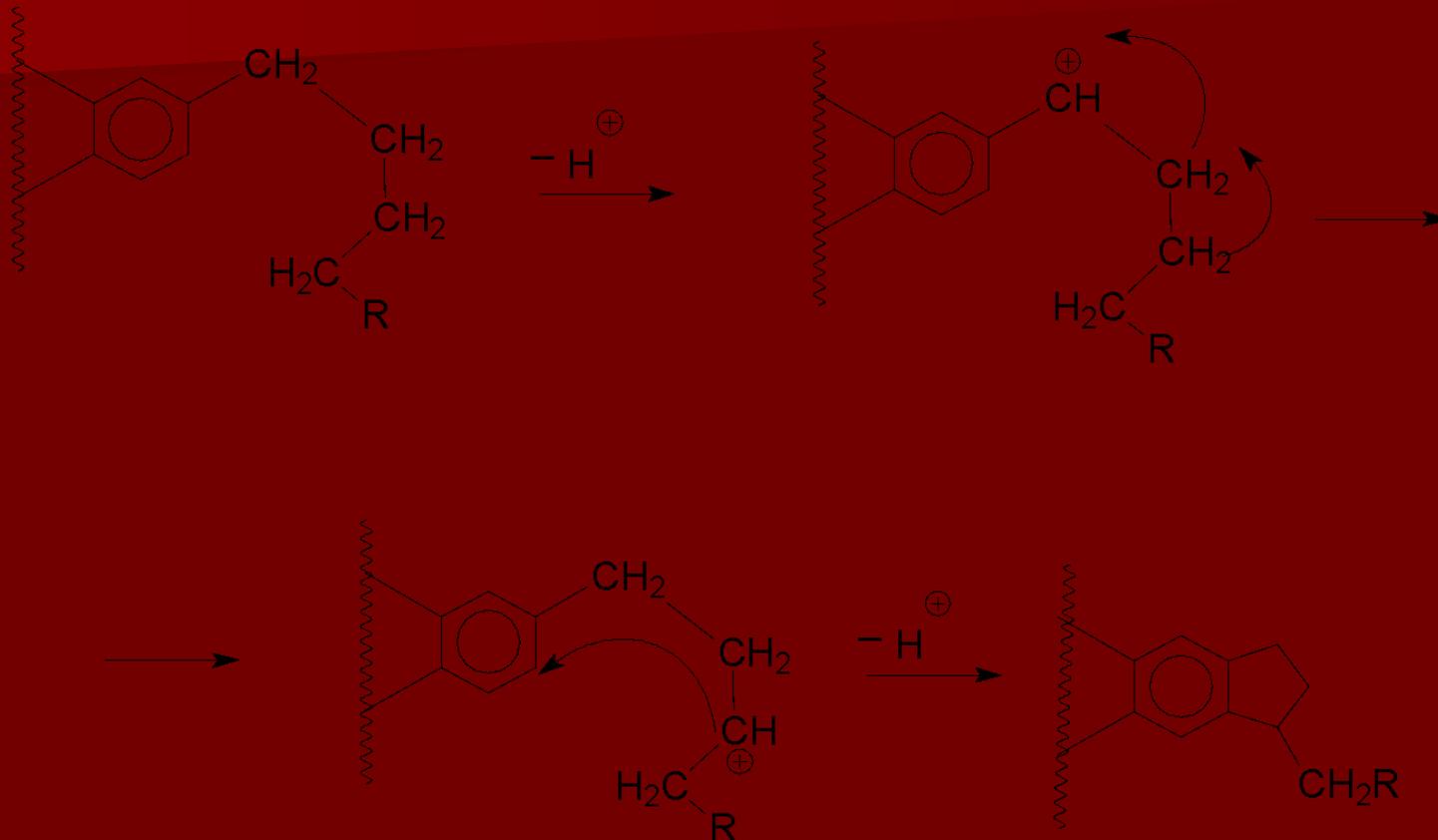


Алюмосиликаты (компоненты кат.) ввиду больших размеров молекул ПЦА – предпочтительнее цеолитов (малые поры)

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

# Побочные процессы гидрирования ПЦА

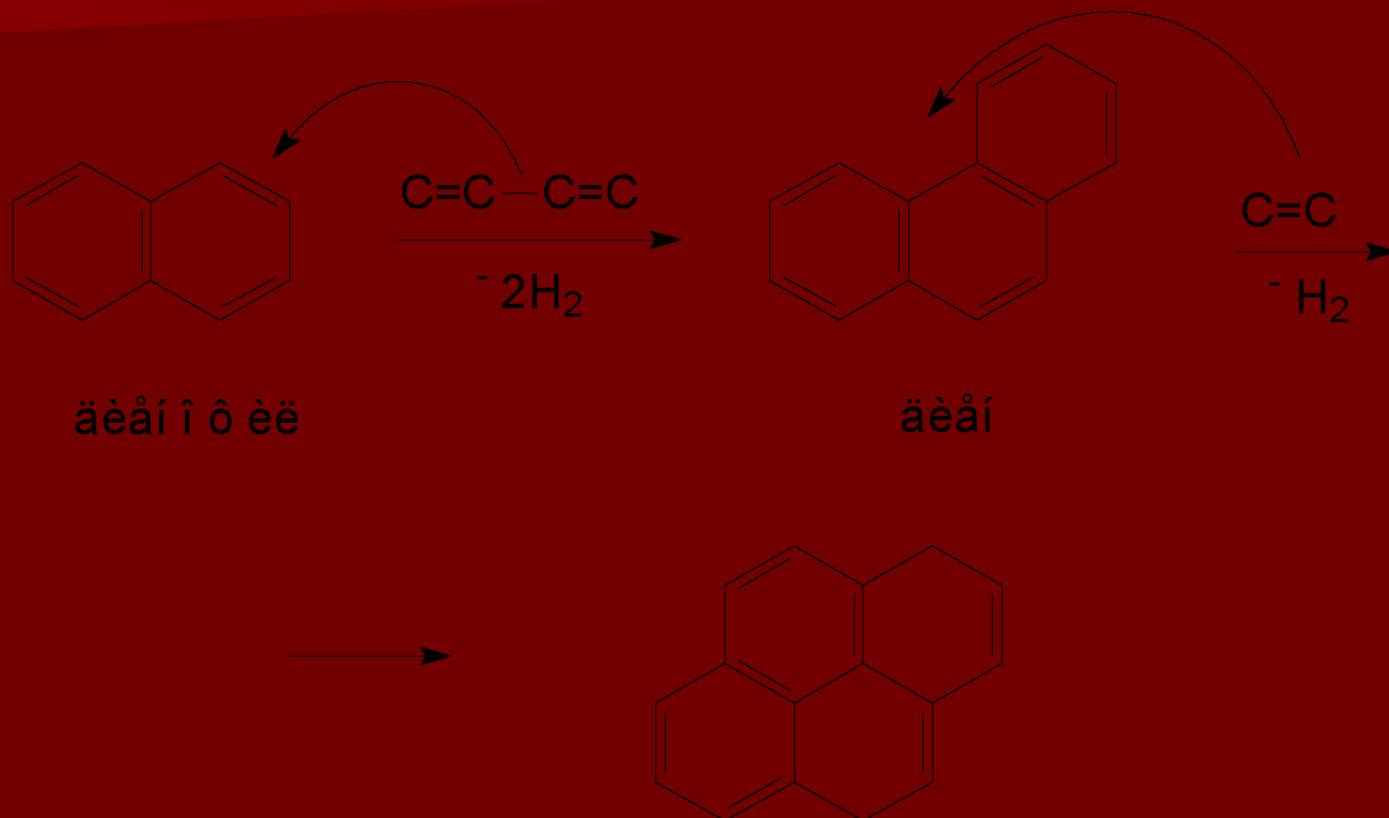
## 1. Дегидроциклизация алкиларенов



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

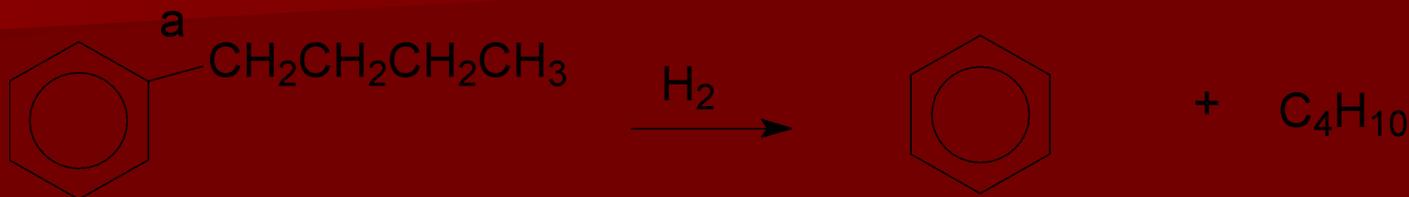
## 2. Реакция диенового синтеза

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**