

**Гидрогенизационные
процессы
переработки
нефти и газа**

Гидроочистка

Условия: 300-400°C, p 2-7 МПа

Катализаторы – оксиды и сульфиды переходных металлов Ni, Co, Pt, Mo, W
устойчивых к отравлению серой

Определяющими в выборе условий гидроочистки являются

Условиями удаления гетероатомов

**Условия недеструктивного гидрирования
ароматических соединений и олефинов**

Недеструктивное гидрирование олефинов

Кат : Pt, Pd, Ni в виде мелкодисп порошков либо на носителях
(акт. Уголь, силикагель, глины)

Комн Т, атм давление

Легкость гидрирования:

Олефины с Концевой дв. Всязь легче,
чем Олефины с центр дв связью

Цис изомеры легче, чем транс

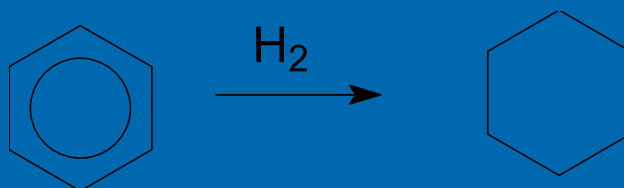
Диены гидрируются в тех же условиях

В нефтеперерабатывающей промышленности полное гидрирование олефинов до алканов проводят с целью подготовки сырья для каталитического риформинга (сырье – бензины кат и термического крекинга)

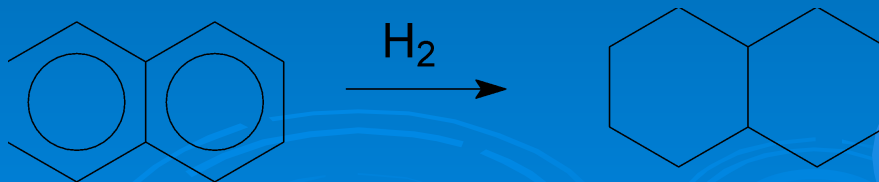
Гидрирование диенов в олефины проводят для стабилизации бензинов термического крекинга

Недеструктивное гидрирование ароматики

Ароматика гидрируется труднее, чем олефины и диены

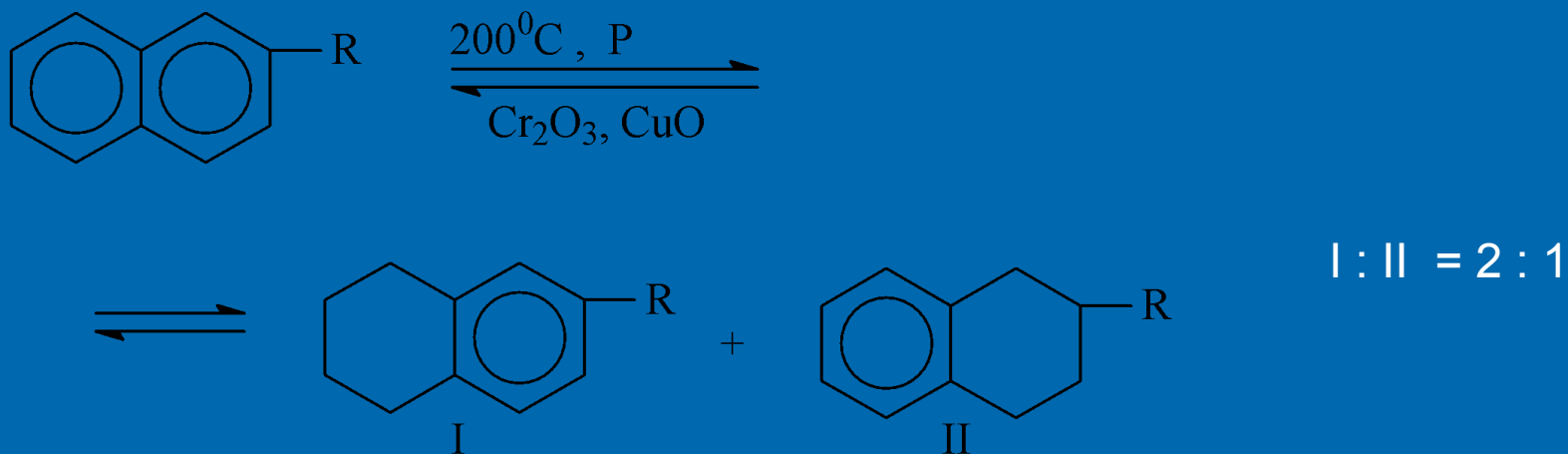


В пром. Условиях катализаторы – оксиды и сульфиды пер мет.

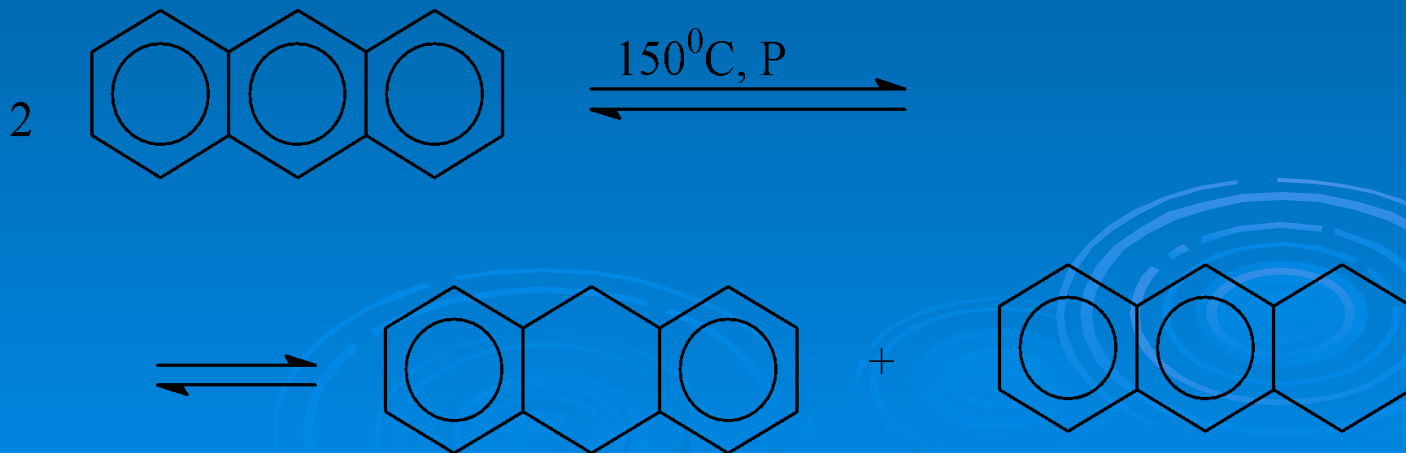


Нафталин гидрируется легче бензола (неравномерное распределение эл пл.

При гидрировании моноалкилнафталинов значительно легче гидрируется незамещенное ароматическое кольцо



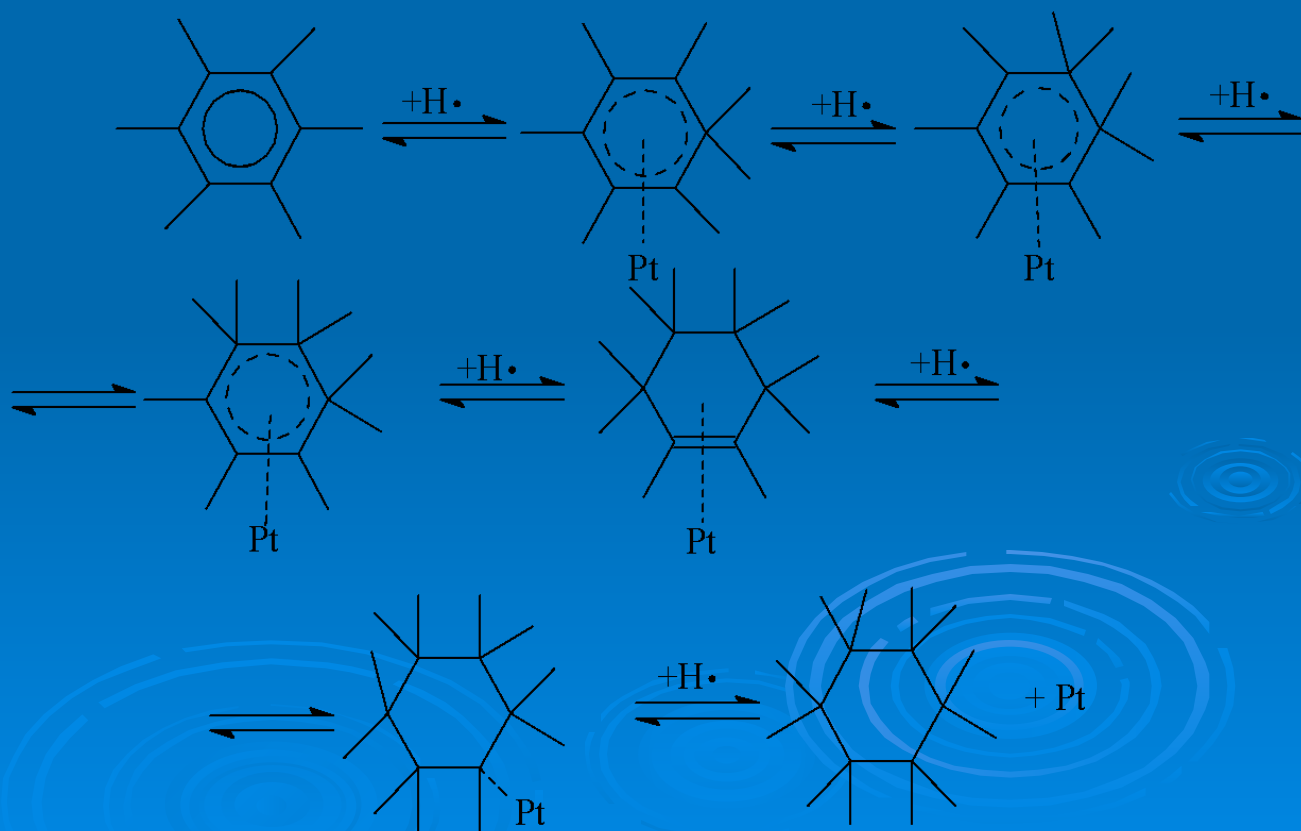
При гидрировании антрацена легче гидрируется среднее кольцо



Механизм гидрирования непредельных и ароматических соединений

Протекает через стадию образования Π -комплекса с активными центрами катализатора в результате перехода Π -электронов на вакантные орбитали металла или его ионов

Ступенчатая
гидрогенизация
бензола на
Pt катализаторе:

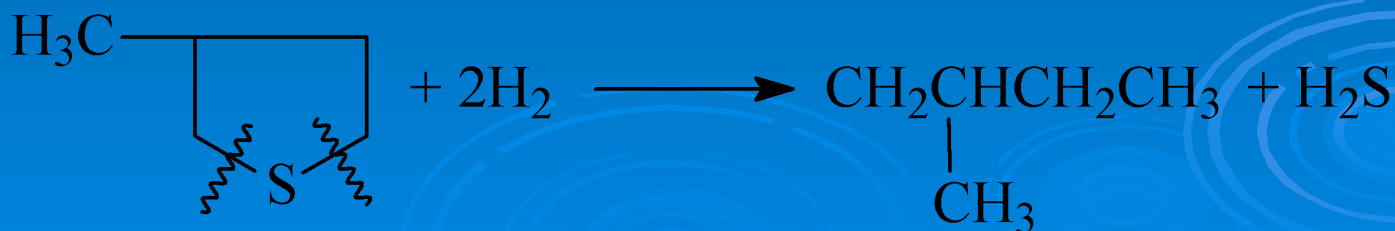


Химизм гидроочистки

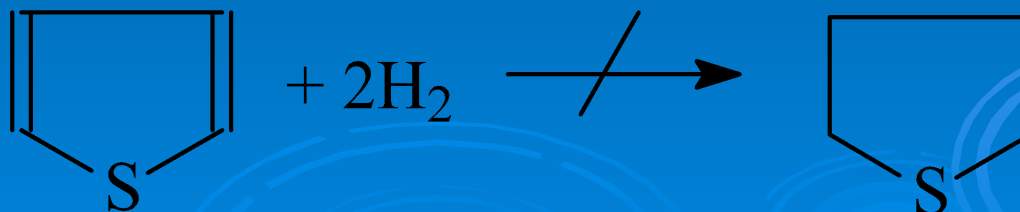
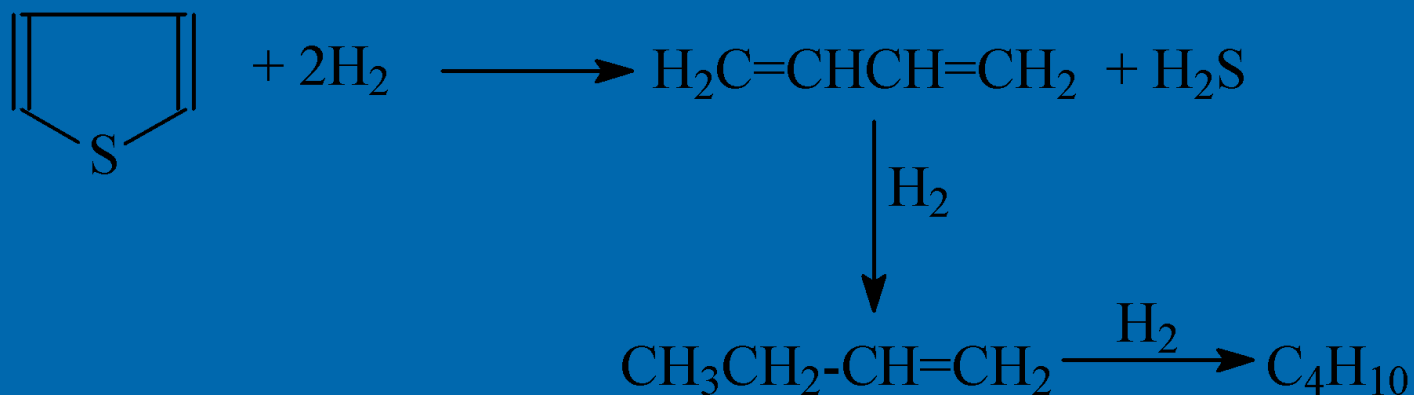
В процессе гидроочистки происходит разрыв связей C-S, C-N, C-O

Серосодержащие соединения

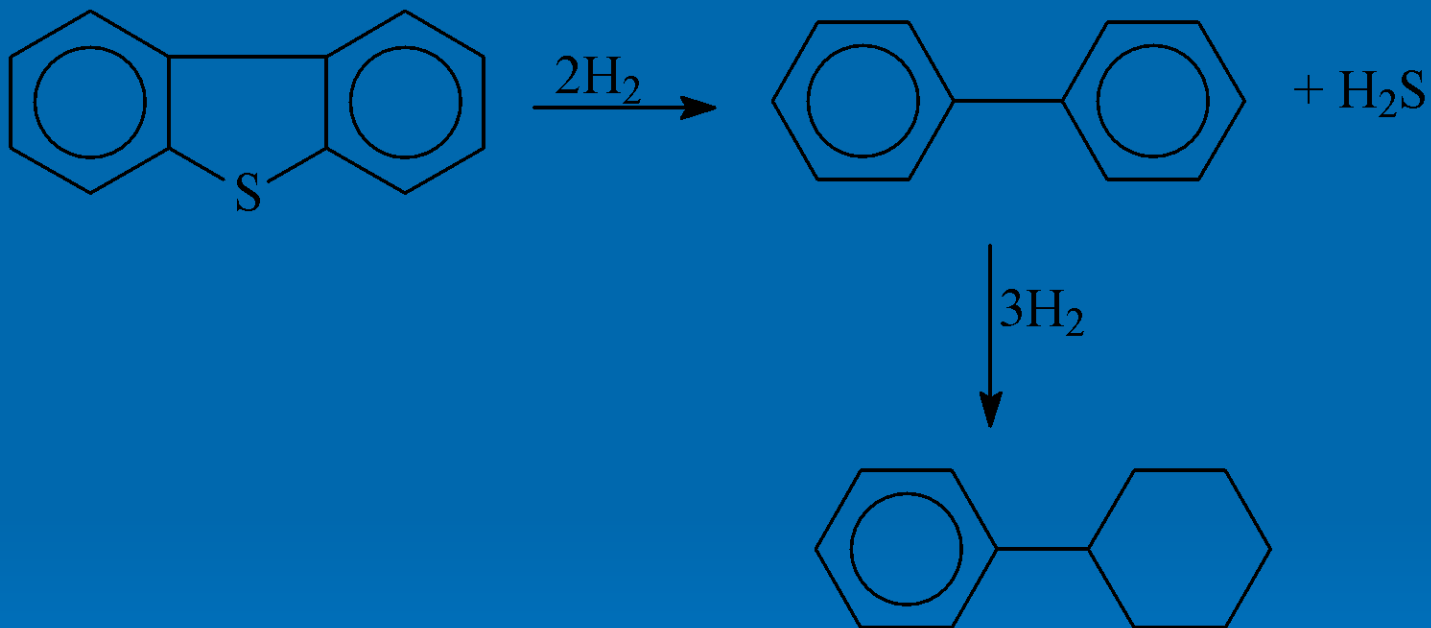
Сульфиды дисульфиды и тиолы распадаются до УВ и сероводорода



Гидрогенолиз тиофена на оксидных катализаторах



Дибензтиофен превращается труднее тиофена

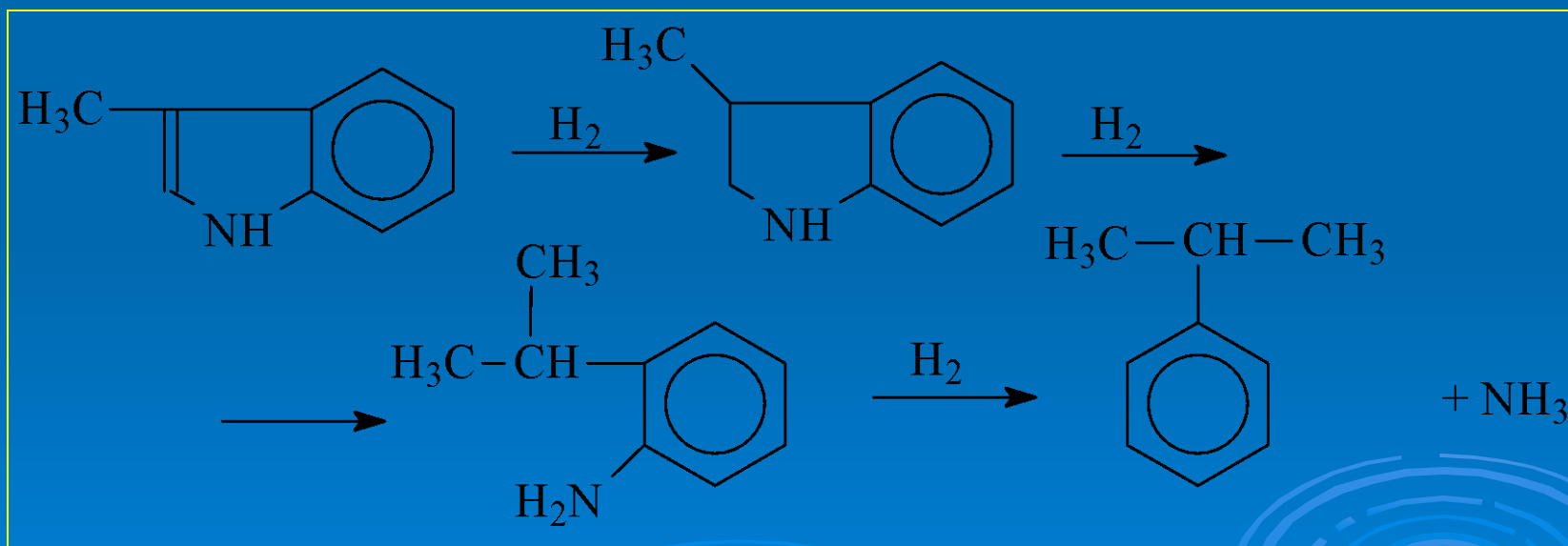


с образованием дифенила и циклогексилбензола

Азотсодержащие соединения

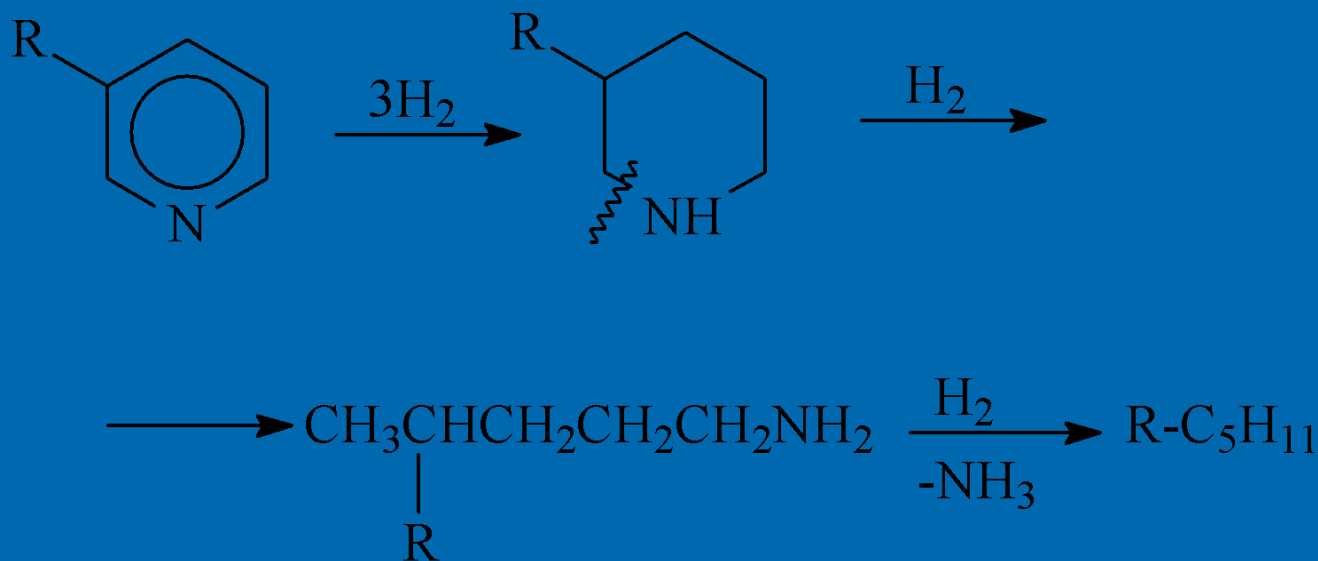
Содержатся в нефтепродуктах в основном в виде производных пиррола и пиридина

В процессе гидроочистки азот удаляется труднее, чем сера

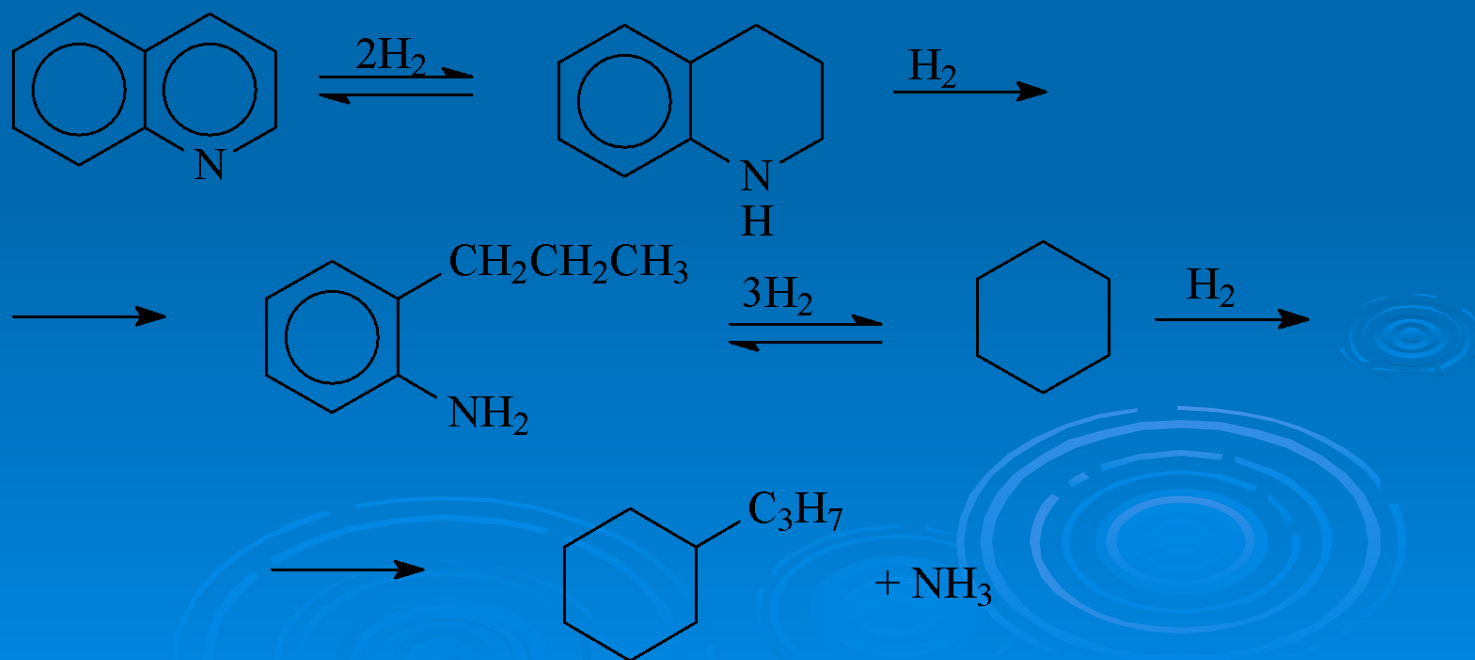


Производные пиррола подвергаются гидрированию легче, чем производные пиридина (сопряженная электронная система)

Производные
пиридина



В производных
хинолина и
изохинолина
вначале
гидрируется
гетероцикл



Химизм основных промышленных процессов гидроочистки

1. Гидроочистка сырья для платформинга

Сырье:

Прямогонный бензин

Цель- максимальное удаление S, N, As, Sb –яды катализаторов платформинга

Кат: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO-MoO}_3$
Т 380-420, Р 2,5-4 МПа

Добавка бензинов
вторичного
происхождения

Цель- максимальное удаление S, N, As, Sb –яды катализаторов Платформинга,
А также полное гидрирование олефинов

2. Селективная Гидроочистка (облагораживание) Бензинов термического и каталитического крекинга

Цель - максимальное удаление S,N,
А также полное гидрирование диенов и некоторых олефинов

3. Гидроочистка керосиновых фракций

Цель – получение реактивного топлива

Катализатор: алюмо-кобальт-молибденовый

Происходит гидрогенолиз S,N, O –содержащих соединений, смолистых веществ:

ПОВЫШАЕТСЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ТОПЛИВА

4. Гидроочистка газойлей

Цель - максимальное удаление S,N,
Для получения дизельных топлив с высоким цетановым числом

5. Гидроочистка сернистых вакуумных газойлей

И др. тяжелого сырья для каталитического крекинга

Гидрирование ПАУ, смолистых, металорганических соединений

Способствует длительной и эффективной работе кат. крекинга

6. Гидроочистка (облагораживание) масел

Заключительный этап производства высококачественных масел

Условия: T 250-375, P – 2-5 МПа, кат- алюмо-кобальт-молибденовый

Цель - максимальное удаление смолистых, S,N,O-содержащих соединений

В результате: улучшается цвет, стабильность масел к окислению, снижается кислотное число