Гидрогенизационные процессы переработки нефти и газа

Гидроочистка

Условия: 300-400оС, р 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 <u>недеструктивного гидрирования</u> 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

$$H_2$$

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 П-комплекса с активными центрами катализатора в результате перехода П-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

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

$$RSR' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2S$$

$$R-S-S-R \xrightarrow{H_2} 2R-SH \xrightarrow{2H_2} 2RH + 2H_2S$$

$$H_3C$$
 $+ 2H_2$ \rightarrow $CH_2CHCH_2CH_3 + H_2S$ CH_3

Гидрогенолиз тиофена на оксидных катализаторах

$$+ 2H_2 \longrightarrow H_2C = CHCH = CH_2 + H_2S$$

$$\downarrow H_2$$

$$CH_3CH_2-CH = CH_2 \xrightarrow{H_2} C_4H_{10}$$

$$+2H_2$$

Дибензтиофен превращается труднее тиофена

$$\begin{array}{c} 2H_2 \\ \\ \end{array} \\ \end{array}$$

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

$$H_3C$$
 H_2
 H_3C
 H

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

Производные пиридина

$$\begin{array}{c|c} R & & R \\ \hline & 3H_2 & & \\ \hline & N & & \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 & \xrightarrow{\text{H}_2} & \text{R-C}_5\text{H}_{11} \\ | & & \text{NH}_3 & \end{array}$$

В производных хинолина и изохинолина вначале гидрируется гетероцикл

$$\begin{array}{c|c}
\hline
\begin{array}{c}
2H_2 \\
\hline
\end{array}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

$$+ NH_3$$

Химизм основных промышленных процессов гидроочистки

1. Гидроочистка сырья для платформинга

Прямогонный бензин

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

Кат: Al2O3-CoO-MoO3 Т 380-420, P 2,5-4 МПа

Сырье:

Добавка бензинов вторичного происхождения Цель- максимальное удаление S, N, As, Sb –яды катализаторов Платформинга, A 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 каталитическогго крекинга

Гидрирование ПАУ, смолистых, металорганических соединений

Способствует длительной и эффективной работе кат. крекинга

6. Гидроочистка (облагораживание) масел

Заключительный этап производства высококачественных масел

Условия: Т 250-375, Р – 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