

Дәріс 13. Осы заманғы мұнай өңдеудің гидрогенді процестері, химизмі және процесс катализаторлары.

Дәрістің мақсаты: Осы заманғы мұнай өңдеудің гидрогенді процестері (гидрлеу, гидротазалау, гидрокрекинг), химизмі және процесс катализаторларының дайындалу жолын меңгеру.

Гидрогенді процестер мұнай өңдеу және мұнай химиясында кең қолданыс табуда. Олар тұрақты жоғары октанды бензин алуда, дизельді және қазандық отындарының, сонымен қатар, майлағыш майлардың сапасын арттыруда қолданылады. Мұнай химиясы өндірісінде гидрлеу реакциясының көмегімен циклогексан және оның туындылары, көптеген аминдер мен спирттер және басқа да мономерлер алынады.

Мұнай шикізатының гидрогенді процестерін сутегінің артық мөлшерінде жоғары қысымда жүретін крекинг ретінде қарастыруға болады; бос сутегі крекинг нәтижесінде түзілген өнімдерге қосылады, яғни өнімдегі сутегінің жалпы мөлшері бастапқы шикізаттағы мөлшерінен артық болады. Гидрогенді және крекинг процестерінің негізгі ерекшеліктері осы болып табылады. Гидрогенді процестердің соңғы уақытта тез дамуы тауарлық мұнай өнімдерінің сапасына деген талаптардың өсуіне, сутегі өндірісі бағасының төмендеуіне және тиімділігі жоғары катализаторларды синтездеуге байланысты болып отыр.

Мұнай өңдеу өндірісінде гидрогенді процестер екі бағытта дамуда:

1) мұнай фракцияларын гидротазалау және 2) мұнай қалдықтары мен ауыр дистилляттарды деструктивті гидрлеу (гидрокрекинг, гидродеалкилдеу).

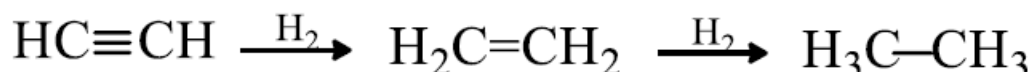
Гидрлеудің термодинамикасы мен катализаторлары. Гидрлеу және дегидрлеу реакцияларының көптеген ортақ физика-химиялық заңдылықтары бар. Бұл реакцияларды қайтымды өзгерістер жүйесі деп қарастыруға болады. Барлық гидрлеу реакциялары экзотермиялы. Негізгі гидрлеу реакцияларының жылу эффектілері дегидрлеу реакциясының мәніне тең, тек қарама-қарсы таңбалы болады. Көмірсутек кластары гидрленуге қабілеттеріне байланысты мына қатарда бойынша орналасады:

алкендер > алкиндер > арендер

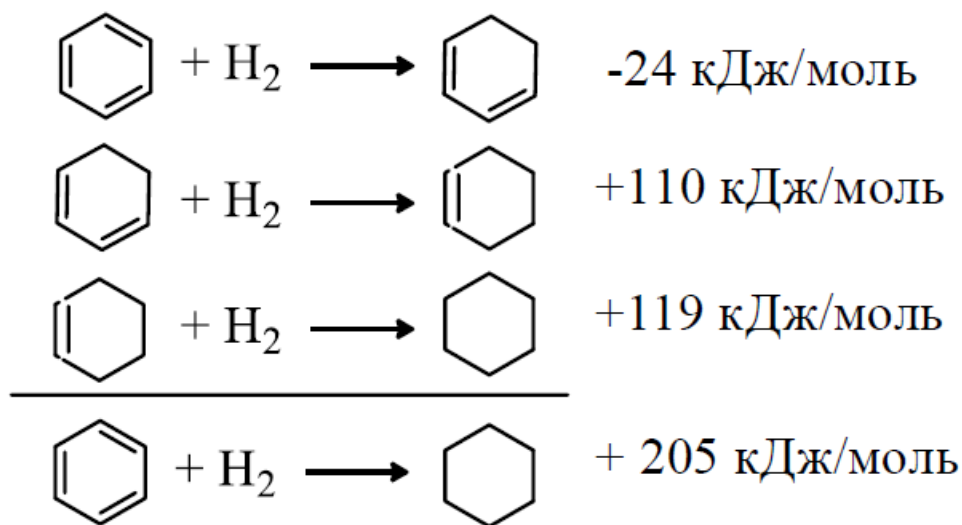
Негізгі гидрлеу реакциялары экзотермиялы болғандықтан, температураның жоғарылауымен реакцияның тепе-теңдігі эндотермиялы дегидрлеу реакциясы бағытына ығысады. Сондықтан, гидрлеу процесін барынша төмен температурада жүргізген жөн. Бірақ та, реакцияның тиімді жылдамдығына жету үшін өндірісте процесті 100-400 °С температурада (катализатордың белсенділігі мен шикізаттың реакциялық қабілетіне байланысты) және 0,15-0,5 – 30-40 МПа қысымда жүргізеді. Катализатордың бір уақытта тура және кері синтездерді тездететінін ескеретін болсақ, гидрлеу және дегидрлеу реакцияларының катализаторлары да бірдей заттар болуы тиіс. Бұлар негізінен, I және VIII топ металдары (*Cu, Ag, Fe, Co, Ni, Pt, Pd*), кейбір оксидтер (*MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, WO₃*), сульфидтер (*MoS₃, WS₃*) және полифункционалы катализаторлар.

Гидрлеу

Қанықпаған көмірсутектер катализатор қатысында тіпті бөлме температурасында да жеңіл гидрленеді. Гидрлеуге алдымен, алкадиендер түседі, одан кейін қос байланысы тізбектің соңында орналасқан алкендер, ең соңында тізбегінің ортасында қос байланысы бар алкендер гидрлеуге түседі. Алкиндер де алкендер сияқты, сутегімен реакцияға жеңіл түседі. Ацетилен никель катализаторының қатысында сутегімен бөлме температурасында әрекеттесе бастайды, дегенмен оптимум температурасы 150 °С.



Алкендер сияқты, үштік байланысы тізбектің соңында орналасқан алкиндер, үштік байланысы ортасында орналасқан алкиндерге қарағанда тез гидрленеді. Бензол сақинасының гидрленуі қанықпаған алифатикалық қосылыстарға қарағанда қиын жүреді. Сутегінің кез-келген қос байланысқа қосылуы экзотермиялық, ал бензолдың 1,2-дигидробензолға гидрленуі –эндотермиялық болып табылады:



Гидротазалау

Гидротазалау – күкіртті, азотты және оттекті қосылыстарды гидрлеу арқылы мұнай өнімдерін гетероатомдардан тазарту процесі. Гидротазалау процесі кезінде, сонымен қатар, диендер, алкендер және полициклді арендер гидрленеді, сонымен қатар металлорганикалық қосылыстар түрінде болатын металдардан тазартылады. Гидрлеу қабілеті бар, күкірттің әсеріне тұрақты катализаторлар қолданылады. Құрылымдары бірдей гетероорганикалық қосылыстардың гидрленуге тұрақтылықтары мына қатарда артады:

күкірторганикалық < оттекорганикалық < азоторганикалық
Бұл қатар байланыс беріктігінің ретімен сәйкес келмейді (кДж/моль):

C–C (365,6); C–O (292,2); C–S (227,5); C–N (202,8).

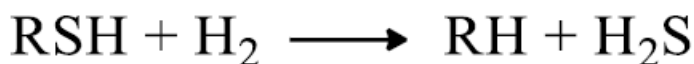
Алайда, байланыстардың гидрогенолизге жеңіл түсуін молекула бөлшектерінің катализатор бетіндегі атомдармен жаңа байланыс түзу энергиясымен бағалау қажет. Бұл реакцияның энергетикалық кедергісін өзгертеді. Никельді катализатор үшін оның мәні (кДж/моль):

C–C (187,8); C–N (108,5); C–S (20,9); C–O (16,7).

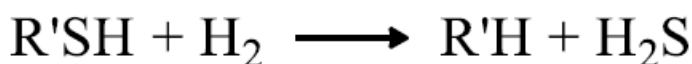
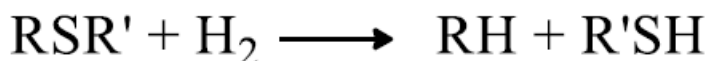
Процестің химизмі, термодинамикасы мен кинетикасы

Гидротазалау процесінде мұнай өнімдерінің құрамындағы күкіртті қосылыстар келесідей реакцияларға түседі:

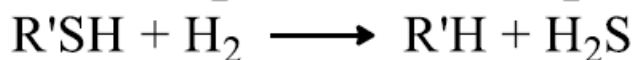
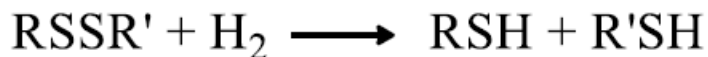
- 1) меркаптандар күкіртті сутекке және сәйкес көмірсутегіге дейін гидрленеді:



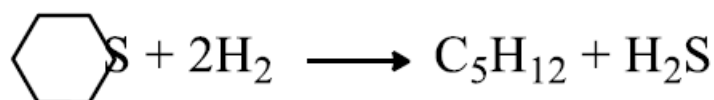
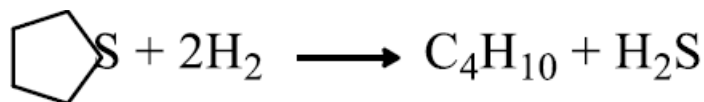
- 2) сульфидтер алдымен меркаптандар түзіп гидрленеді:



- 3) дисульфидтер күкіртті сутекке және сәйкес көмірсутектерге дейін меркаптандар түзу кезеңі арқылы гидрленеді:



- 4) тетрагидротиофендер сәйкес алифатикалық көмірсутектер түзу арқылы гидрленеді:



Гидротазалау процесінің катализаторлары

Гидротазалаудың жаңа процестерінің көбінде түтікшелі матрицаға (негізінен – алюминий оксидіне) сіңірілген оксидті кобальт-никель-молибденді (*Al-Co-Ni-Mo*) катализатор қолданады. Ең көп таралғаны құрамында алюминий оксидіне сіңірілген 2-4% *CoO* және 9-15% *MoO₃* бар катализаторлар.

Al-Co-Ni-Mo катализаторлары қатысында C–S-, C–N-, C–O-байланыстарының үзілуі және қанықпаған көмірсутектердің қанығу реакциялары үлкен жылдамдықпен жүреді. *Al-Co-Mo* катализаторлары әртүрлі улардың әсеріне

тұрақты болып келеді. Кейбір металдардың (*Fe, Cu, Cr, V, As, Pb*) жинақталуы катализатордың белсенділігіне аз әсер еткенімен, оның регенерациясын қиындатады.

Al-Co-Mo катализаторларына никельді енгізу азотты органикалық және полициклді қосылыстардың гидрогенолиз реакцияларында олардың белсенділігін арттырады.

Жоғары молекулалық азотты және күкіртті органикалық қосылыстардан толығымен тазару *Al-Ni-Mo* катализаторын қолдану кезінде жүзеге асады. Бұл катализатордың тағы бір тиімділігі – оның бағасының *Al-Co-Mo* аналогынан шамамен 25% арзандығында. Оны катализдік крекингтің ауыр жоғары ароматталған шикізатын тазалау үшін қолдануға ұсынады.

Процесс барысында кобальт, никель және молибден оксидтері жартылай немесе толығымен сульфидке айналады. Бұл кезде катализатордың белсенділігі артады.

Алюмоникельвольфрам (*Al-Ni-W*) катализаторларын парафиндерді гидрогенизациялық тазалау, майларды гидрлеу т.б. процестерде азотты және ароматты қосылыстарды гидрлеу үшін қолданады. *Al-Ni-W* катализаторын *Al-Co-Mo* катализаторы сияқты алдын-ала күкіртпен өңдеп алу қажет.

Гидрокрекинг

Гидрокрекинг (деструктивті гидрлеу, гидродеалкилдеу) көп жағдайда бифункциональды катализаторларда жүргізіледі, гидрлеу реакциясында да, крекинг реакциясында да белсенді болып келеді. Катализатордың крекинглеу функциясын реакцияны карбкатионды механизмге бағыттайтын қышқылдық сипаттағы қосылыстар (алюминий оксиді, алюмосиликаттар, цеолиттер), ал гидрлеу функциясын негізінен VIII топтың металдары (*Fe, Co, Ni, Pt, Pd* және т.б.) қамтамасыз етеді. Гидрокрекинг процесінде әртүрлі мұнай дистилляттары (кейде ауыр қалдық заттар) сутегі қысымында, орташа температурада өңделеді. Процестің икемділігі, берілген шикізаттан жоғары сапалы әртүрлі өнімдердің алыну мүмкіндігі гидрокрекинг қондырғыларының қуатының тез қарқында артуына себепші болды.

Әдебиеттер:

1. Сибаров Д. А., Смирнова Д. А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: Учебное пособие. - СПб.: Издательство «Лань», 2016. - 200 с.
 2. Фенелонов, В. Б. Адсорбционно-капиллярные явления и пористая структура катализаторов и адсорбентов: Сборник задач и вопросов с ответами и решениями /НГУ. — Новосибирск : Изд-во НГУ, 2010. — 188 с.
 3. Романовский Б. В. Основы катализа : учебное пособие, М. : БИНОМ. 2014. — 172 с.
 4. Аветисов А. К. Прикладной катализ : учебник /- Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 200 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).
- Колесников И.М. Катализ в нефтегазовой отрасли. учебные пособия, - М.: ИЦ РГУ нефти и газа, 2013. – 484с.