

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА Pd – СОДЕРЖАЩЕМ БИЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**С.Э.МИРЗАЛИЕВА**

Изучен процесс изомеризации легких бензиновых фракций на Pd-содержащем бицеолитном катализаторе ИКП-95. Установлено, что благодаря сочетанию двух типов цеолитов (ZSM-5 и Y), имеющие различные размеры пор, катализатор ИКП-95 обладает повышенной молекулярно-ситовой избирательностью по отношению к изомеризации парафиновых углеводородов C₅ – C₆. На этом катализаторе при изомеризации низкооктановой бензиновой фракции (н.к. – 70⁰C) прирост октанового числа происходит за счет увеличения содержания изопентана и 2,2-диметилбутана в изомеризате и составляет 13-14 пунктов, а его величина 80-92 и.м.

Резкое снижение объема потребления этилированных бензинов, ужесточения требований к содержанию в них ароматических углеводородов, особенно бензола, обуславливают важность разработки новых катализаторов и процессов, позволяющих получать при выполнении этих требований бензина с достаточно высоким октановым числом. Среди процессов получения неароматических высокооктановых компонентов, процесс изомеризации прямогонных нефтяных и газоконденсатных бензиновых фракций отличается низкой себестоимостью, высоким выходом целевого продукта и простотой технологии. Для преобразования низкооктановых компонентов углеводородных фракций – n-парафинов в высокооктановые соединения, не подвергая по возможности деструкции изопарафины, необходим катализатор с повышенной молекулярно-ситовой избирательностью по отношению к конверсии n-парафиновых углеводородов и высокой стабильностью каталитического действия. Таким требованиям отвечают высококремнеземные цеолиты из семейства пентасилов [1, 2]. В Бакинском Государственном Университете на основе ВК-цеолита типа пентасила и цеолита Y в редкоземельно-кальциевой форме разработан эффективный Pd – содержащий бицеолитный катализатор ИКП-95 для изомеризации n-пентана и n-гексана [3, 4]. Большой практический интерес вызывает изучение процесса изомеризации низкооктановых бензиновых фракций на катализаторе ИКП-95.

В связи с этим, в настоящей работе исследован процесс изомеризации узкой фракции прямогонных бензинов на катализаторе ИКП-95.

Экспериментальная часть

Методика приготовления катализатора ИКП-95 описана в работе [3].

Каталитические свойства ИКП-95 исследовали в динамических условиях при атмосферном давлении на лабораторной проточной установке со стационарным слоем катализатора. Опыты проводили в интервале температур и объемной скорости $1-2 \text{ ч}^{-1}$ в токе водорода при мольном соотношении H_2 : сырье равном 3. Во всех опытах использовали 4мл катализатора с частицами размеров 1-2 мм.

Сырье – прямогонная бензиновая фракция н.к.-70⁰С, полученная разгонкой нефти месторождения Нефт Дашлары. Углеводородный состав сырья и продуктов реакции определяли газохроматографическим методом [4].

Результаты и их обсуждение

Результаты превращения прямогонных бензиновых фракций на катализаторе ИКП-95 представлены в таблице 1. Как видно из данных таблицы, с помощью катализатора ИКП-95 можно повысить октановое число (ОЧ) бензиновых фракций от 62 до 82 по исследовательскому методу (и.м). Такое повышение ОЧ обеспечивается изменением углеводородного состава бензиновых фракций, который зависит от технологических параметров процесса – температуры и скорости подачи сырья.

Благодаря размерам пор, распределению кислотных центров и высокой дисперсности металлического палладия на поверхности цеолитного компонента катализатора ИКП-95 при умеренных температурах происходит глубокое превращение н-парафинов $\text{C}_5 - \text{C}_6$ – наиболее низкооктановой, составляющей бензина, в высокооктановые компоненты бензина – изопарафиновые углеводороды, что наглядно иллюстрируется данными таблицы. При этом в интервале температур 270-300⁰С изопарафины сырья практически не подвергаются превращению. С повышением температуры растет величина октанового числа изомеризата и прирост октанового числа. На сырье I октановое число изомеризата достигает 82,2 и.м., а его прирост 13,2 пунктов. На сырье II октановое число при максимальной температуре достигает 81,3 и.м., а прирост 14,3 пунктов.

Реакции гидрокрекинга парафиновых углеводородов, нефтяных углеводородов, приводящие к образованию газообразных продуктов $\text{C}_1 - \text{C}_4$, занимают ничтожно малый удельный вес, что обеспечивает исключительно высокую селективность процесса изомеризации.

Кроме изопентана к повышению октанового числа ведут и дизамещенные 2,2 и 2,3 – диметилбутаны, которые имеют значительно большее октановое число (на 20-28 пунктов), чем монометилпентаны (74и.м.). Из приведенных в табл.1 данных по выходу каждого из компонентов изомеризата, начиная с C_5 следует, что с повышением температуры на обоих видах сырья растет выход изопентана и изогексанов и снижается выход н-пентана и н-гексана.

Таблица 1
Показатели процесса изомеризации бензиновой фракции
н.к. – 70⁰С на катализаторе ИКП-95

Показатели	Сырье I	Изомеризат			Сырье II	Изомеризат		
		270	300	320		270	300	320
C ₃ – C ₄	1,1	2,4	4,9	10,4	5,6	6,8	8,9	15,6
изо – C ₅	13,0	21,0	26,3	27,7	16,2	20,1	24,5	25,8
Н – C ₅	30,1	21,6	15,9	13,8	27,3	23,0	18,2	16,4
изо – C ₆	28,3	31,9	35,8	33,7	16,5	19,2	21,3	20,6
Н – C ₆	16,6	12,2	7,8	6,6	11,0	7,8	5,6	5,4
изо – C ₇	-	-	-	-	5,6	5,9	5,4	3,2
Н – C ₇	-	-	-	-	2,4	1,8	1,4	1,0
нафтены	10,1	10,4	9,2	7,8	14,5	14,8	13,9	11,9
бензол	0,8	0,4	0,1	-	1,1	0,6	0,1	-
октановое число (и.м.)	69	76,1	81,5	82,2	67	74,2	80,7	81,3

В таблице 2 представлены данные, характеризующие степень изомеризации н-пентана и н-гексана, а также содержание 2,2 – диметилбутана в составе парафиновых углеводородов C₆. Повышение температуры на обоих видах сырья ведет к росту соотношения изо – C₅/ΣC₅ и изо – C₆/ΣC₆. Если рост изо – C₅/ΣC₅ происходит непрерывно во всем интервале температур и достигает 66,6, то величина изо – C₆/ΣC₆ приближается к 82 уже при 300⁰С и далее практически находится на постоянном уровне. Тем не менее, с ростом температуры растет содержание 2,2 – диметилбутана, который, по-видимому, образуется из метилпентанов и достигает 16-17% от суммы парафиновых углеводородов C₆.

Несмотря на то, что повышение температуры неблагоприятно с точки зрения термодинамического равновесия для реакций изомеризации н-парафиновых углеводородов, из полученных данных следует, что в изученном интервале температур определяющим является кинетический фактор.

Таблица 2
Влияние температуры на основные показатели процесса

Температура	Сырье №	изо – C ₅ /ΣC ₅ , %	изо – C ₆ /ΣC ₆ , %	Содержание 2,2 – ДМБ/ΣC ₆ , %
исходное сырье	1	30,1	63,2	9,5
270		49,2	72,3	12,0
300		62,3	82,0	16,0
320		66,6	82,8	17,0
исходное сырье	2	39,5	60,0	7,0
270		46,6	71,5	11,0
300		60,0	79,9	15,0
320		61,4	82,0	16,0

В процессе протекают не только реакции изомеризации парафиновых углеводородов, но и раскрытия колец циклопентана, циклогексана и метилциклогексана, что ведет к возрастанию количества парафиновых углеводородов C_5 и C_6 по сравнению с их содержанием в сырье. Присутствующий в сырье бензол гидрируется в циклогексан.

В интервале температур 270-320⁰С реакции гидрокрекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, приводящие к образованию газобразных продуктов $C_1 - C_4$, занимают ничтожный малый удельный вес, что обеспечивает исключительно высокую селективность процесса.

Таким образом, биеолитный катализатор ИКП-95 в изомеризации прямогонной бензиновой фракции (н.к.-70⁰С) проявляет высокую активность и селективность. При оптимальных условиях ($T=300^0C$, $V=1\text{ час}^{-1}$), в зависимости от содержания н-пентана и н-гексана в сырье, прирост октанового числа составляет 13-14 пунктов, а его величина 80-82 и.м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луговской А.И., Логинов С.А., Сысоев В.А. Среднетемпературная изомеризация легких бензиновых фракций. //Химия и технология топлив и масел. 2000, №5, с.30.
2. Ясьян Ю.П., Колесников П.Г. и др. Облагораживание прямогонных бензиновых фракций на модифицированных цеолитах. //Химия и технология топлив и масел. 2000, №5, с.37.
3. Ахмедов Э.И. Влияние добавок высококремнеземного цеолита типа пентасила на активность палладийцеолитного катализатора изомеризации н-гексана и н-гептана. //Нефтепереработка и нефтехимия. 2000, №3, с.16.
4. Ахмедов Э.М., Мамедов С.Э. Новые биеолитные катализаторы, содержащие палладий для реакции изомеризации н-парафинов $C_5 - C_7$. //Ж. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2003, №3, с.64.

Pd – TƏRKİBLİ BİSEOLİT KATALİZATORUN İŞTİRAKINDA YÜNGÜL BENZİN FRAKSİYALARININ İZOMERLƏŞMƏSİ

S.E.MİRZƏLİYEVƏ

XÜLASƏ

İKП – 95 Pd – tərkibli biseolit katalizatorun iştirakında yüngül benzin fraksiyalarının izomerləşməsi prosesi öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, ZSM-5 və Y seolitlərin müxtəlif məsələlərə malik olması səbəbindən onların qoşalaşmasından cütləşməsinin hazırlanması İКP-95 katalizatoru normal quruluşlu C_5-C_6 parafin karbohidrogenlərə görə yüksək molekulyar – ələk seçiciliyinə malik olur. Bu katalizatorun iştirakında aşağı oktanlı benzin fraksiyasının (q.b. – 70⁰С) izomerləşməsi nəticəsində oktan ədədinin 13-14 punkt artması izomerizatın tərkibində izopentanın və 2,2 - dimetilbutanın çoxalması hesabına baş verir, qiyməti isə 80-82 (t.m.) olur.

**ISOMERIZATION OF FLOATING BENZENE FRACTION
IN PD-CONTAINING BICELITE CATALYST**

S.E.MIRZALIYEVA

SUMMARY

Isomerization of floating benzene fraction in Pd-containing bicelite catalyst of IKP-95 was studied. It was determined that owing to the combination of two types of zeolites (ZSM-5 and Y) having different size of catalyst IKP-95 possesses heightened molecular-sieve selectivity regarding to isomerization of paraffin carbohydrates C_5-C_6 . In this catalyst during isomerization of low-octane benzene fraction (H.K.-70⁰C) the growth of octane level happen due to increasing of the content of isopentane and 2,2,-dimethilebutane at isomerizate and consists of 13-14 point, and its size is 80-92 i.m.