

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

BIO-PARAFFINOK IZOMERIZÁCIÓJA

SZIGORÚAN BIZALMAS

Készült
a Pannon Egyetem
Vegyésmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori Iskola
keretében

Készítette:
Kasza Tamás
okleveles vegyésmérnök

Témavezető:
Prof. Dr. habil. Hancsók Jenő
okl. vegyésmérnök, Eur. Ing., D.Sc.
egyetemi tanár

Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Vegyésmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Veszprém
2012

BIO-PARAFFINOK IZOMERIZÁCIÓJA

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Kasza Tamás

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő, D.Sc., egyetemi tanár

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	3
1.1. A bio-motorhajtóanyagok és jelentőségük	3
1.1.1. A bio-motorhajtóanyagok csoportosítása	4
1.1.2. A második generációs bio-motorhajtóanyagok jelentősége	6
1.1.3. A biogázolaj	6
1.2. A biogázolajok alapanyagai	8
1.2.1. Növényolajok és főbb jellemzőik	8
1.2.2. Állati zsiradékok és főbb jellemzőik	11
1.2.3. Egyéb nem étkezési célú és hulladék trigliceridek illetve főbb jellemzőik	12
1.3. A bio-paraffinok előállítása	13
1.3.1. A trigliceridek olefines kettőskötéseinek telítése	14
1.3.2. A trigliceridek oxigéntartalmának eltávolítása	14
1.3.3. A trigliceridek hidrogénezésének mellékreakciói	17
1.3.4. Az izoparaffinokban dús biogázolajok előállítási lehetőségei	18
1.4. Paraffinok izomerizációja	19
1.4.1. Hosszúlancú szénhidrogének izomerizáló katalizátorai	21
1.4.1.1. Katalizátorhordozók	21
1.4.1.2. Fém komponensek	30
1.4.2. A normál-paraffinok katalitikus izomerizálásának kémiája	31
1.4.2.1. Az izomerizáció reakciói, termodinamikája, mechanizmusa	31
1.4.2.2. Hidrokrakkoló reakciók	44
1.4.3. Gázolajok ipari katalitikus <i>n</i> -paraffin-átalakító eljárásai	48
1.5. A biogázolaj előállításának javasolt ipari megvalósítása	50
1.6. Bio-paraffinok izomerizációja	52
1.7. Következtetések az irodalmi összefoglaló alapján	56
2. A KUTATÓMUNKA CÉLKITŰZÉSEI	58
3. KÍSÉRLETI TEVÉKENYSÉG	59
3.1. Felhasznált anyagok	59
3.1.1. Alapanyagok	59
3.1.2. Modellvegyületek	59

3.1.3. Katalizátorok	59
3.1.4. Gázok.....	64
3.2. Kísérleti berendezés	64
3.3. Kísérleti módszer.....	64
3.4. Vizsgálati és számítási módszerek	65
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	69
4.1. Bio-paraffinok izomerizációja különböző katalizátorokon.....	69
4.2. Bio-paraffinok izomerizációja Pt/SAPO-11 és Pt/MCM-41 katalizátorokon.....	71
4.3. Bio-paraffinok izomerizációjának vizsgálata Pt/SAPO-11 katalizátoron	74
4.3.1. A katalizátor platinatartalmának hatása.....	74
4.3.2. A műveleti paraméterek hatása.....	75
4.3.3. Az elérhető izoparaffin-tartalom és -hozam vizsgálata	80
4.3.4. A metil-izoparaffinok arányának vizsgálata.....	83
4.3.5. Az oxigéntartalom hatása	87
4.3.6. Az izomerizáció kinetikai paramétereinek meghatározása	92
4.3.7. A kéntartalom hatása	97
4.3.8. A különböző szénatomszámú frakciók konverziójának vizsgálata	98
4.3.9. Az alapanyag szénhidrogén összetételének hatása.....	101
4.4. Az előállított biogázolajok alkalmazástechnikai tulajdonságainak vizsgálata	105
4.4.1. Hidegsűrhetőségi határhőmérséklet.....	105
4.4.2. Cetánszám.....	111
4.4.3. Egyéb tulajdonságok	112
4.5. A biogázolajok felhasználási lehetőségei.....	117
4.5.1. Biogázolajok és biodízelek gazdasági értékelése	117
4.5.2. Biogázolajok felhasználása prémium gázolajok keverőkomponenseként	119
4.5.3. Biogázolajok felhasználása kis értékű gázolajok minőségjavítására	121
4.6. A kutatási eredmények ipari alkalmazhatósága	122
4.7. Javaslatok a kutatómunka folytatására	123
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	124
IRODALOMJEGYZÉK	126
MELLÉKLETEK.....	149
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	185

BIO-PARAFFINOK IZOMERIZÁCIÓJA

KASZA TAMÁS
PANNON EGYETEM
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

KIVONAT

A doktori értekezésben a bio-motorhajtóanyagok, ezen belül kiemelten a második generációs biogázolajok (normál- és izoparaffinok elegyei) szükségességét és jelentőségét ismertette, bemutatta az utóbbiak lehetséges alapanyagait, előállításuk lépéseit, kiemelve a második, folyási tulajdonságok javításáért felelős izomerizáló részfolyamatot, továbbá összefoglalta az izomerizáláshoz alkalmazható katalizátorokat, valamint a lejátszódó reakciók kinetikájától és termodinamikájáról rendelkezésre álló adatokat. Összehasonlította a szakirodalomban javasolt eljárásokat.

A kutató-fejlesztő tevékenység fő célkitűzése különböző természetes trigliceridekből előállított, nagy n -paraffin-tartalmú elegyek folyási tulajdonságainak javítása, ezen belül olyan gázolaj forrásponttartományú céltermékek (biogázolaj) előállítási lehetőségének vizsgálata volt, amely alacsony hőmérsékleten is kedvező folyási tulajdonságokkal és kiváló cetánszámmal rendelkezik.

Ennek keretében különböző mikro- és mezopórusos katalizátorok izomerizáló aktivitását és szelektivitását vizsgálta az alkalmazott műveleti paraméterek függvényében. Az előnyösnek talált Pt/SAPO-11 katalizátor esetén meghatározta a katalizátor előnyös platinatartalmát, valamint a kedvező műveleti paraméterkombinációk mellett elérhető céltermék és izoparaffin-hozamot, vizsgálta a különböző izoparaffinok képződésének arányát, a kinetikai paraméterek változását, illetve az elegyben lévő különböző szénatomszámú paraffinok konverzióját, továbbá meghatározta az alapanyagban lévő oxigén-, kén- és aromástartalmú komponensek izomerizációt és termékjellemzőket befolyásoló hatását, javaslatot tett azok megengedett koncentrációjára.

A kedvező céltermékhozam mellett előnyös minőségi jellemzőkkel előállított nagy izoparaffin-tartalmú biogázolajok alkalmazástechnikai vizsgálatainak során megállapította, hogy a kiváló minőségű céltermék hidegfolyási tulajdonságai az igényeknek megfelelően alakíthatók, de figyelembe kell venni a céltermékhozam és a cetánszám csökkenését is.

Kulcsszavak: bio-motorhajtóanyagok, biogázolaj, izomerizáció

ISOMERIZATION OF BIO-PARAFFINS

TAMÁS KASZA
UNIVERSITY OF PANNONIA
MOL DEPARTMENT OF HYDROCARBON AND COAL PROCESSING

ABSTRACT

In the doctoral thesis the necessity and importance of bio-fuels was summarized emphasizing that of the second generation biogasols (mixtures of iso and normal paraffins). The possible feedstock and processing steps of biogasols were presented highlighting the second, isomerization step responsible for the improvement of cold flow properties. The suitable isomerization catalysts furthermore the available data about the kinetics and thermodynamics of isomerization reactions were summarized. The suggested isomerization processes were compared.

The main aim of the researcher-development experiments was the improvement of cold flow properties of the high n-paraffin containing mixtures obtained from different natural triglycerides, furthermore the investigation of the production possibilities of such gasoil boiling range target products (biogasols), which have excellent cetane number and favourable flow properties at low temperature, as well.

Accordingly the isomerization activity and selectivity of different micro- and mesoporous catalysts was investigated as a function of process parameters. In case of the Pt/SAPO-11 catalyst found to be attractive for this purpose the profitable platinum content furthermore the reachable product yields and isoparaffin contents obtained at the favourable operational parameters were determined. The formation ratio of the different isomers of paraffins, the change of kinetic parameters and the conversion of different carbon number paraffins were also investigated. The effects of the oxygen, sulphur and aromatic content of the feedstock on the isomerization and product properties were determined; recommendation was made on their allowed concentration.

During the investigation of the performance properties of the obtained biogasols produced with favourable product yield and product qualities it was concluded that the cold flow properties of the excellent quality products can be adjusted according to the requirements, however the decrease of product yield and cetane number has to be considered, as well.

Keywords: bio-fuels, biogasol, isomerization

ISOMERISATION DES BIO-PARAFFINES

TAMÁS KASZA
UNIVERSITE DE PANNONIE
MOL DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE DE HYDROCARBONE ET
CARBONE

RESUME

Dans la thèse de doctorat la nécessité et l'importance des biocarburants ont été résumées en soulignant que des biogasoils de deuxième génération (mélanges de paraffines normales et d'isoparaffines). Les possibles charges d'origine et les étapes de la production du biogasoils ont été présentés, en soulignant la deuxième étape – l'isomérisation –, qui est responsable de l'amélioration des propriétés d'écoulement à froid. Les catalyseurs d'isomérisation appropriés et les informations disponibles sur la cinétique et la thermodynamique des réactions d'isomérisation ont été aussi résumées. Les procédés d'isomérisation proposées ont été comparés.

Le principal objectif de ces expériences chercheur- révélateur était l'amélioration des propriétés d'écoulement à froid des mélanges de la haute paraffines normales obtenues à partir de différents triglycérides naturels. L'autre objectif était l'enquête sur les possibilités de production de ces produits (biogasoil) avec la plage d'ébullition des carburant diesel qui ont aussi un excellent indice de cétane et les propriétés rhéologiques favorables à la basse température.

En conséquence de l'activité et la sélectivité d'isomérisation de différents catalyseurs micro- et mésoporeux ont été étudiées en fonction des paramètres du procédé. Dans le cas du catalyseur Pt/SAPO-11 trouvant attractive à cet effet, la teneur en platine rentables et les rendements en produit et des contenus isoparaffiniques accessibles obtenus aux favorables paramètres opérationnels ont été déterminés. La proportion de la formation des différents isomères, le changement des paramètres cinétiques et la conversion de paraffines différentes nombre de charbon ont été aussi analysés. D'ailleurs, les effets de contenu d'oxygène, soufre et aromatique de la première matière sur le procédé d'isomérisation et les attributs du produit ont été déterminés, ensuite la recommandation a été faite de leur concentration autorisée aussi.

Au cours de l'étude des propriétés de performance des biogasoils obtenus avec un rendement favorable et les qualités des produits, il a été conclu que les propriétés d'écoulement à froid des produits d'excellente qualité peut être ajustée selon les besoins. En revanche la baisse du rendement de produit et de l'indice de cétane doit être respecter.

Mots-clés: biocarburants, biogasoil, isomérisation

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БИОПАРАФИНОВ

TAMÁS KASZA
УНИВЕРСИТЕТ ПАННОНИИ
MOL КАФЕДРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ И УГЛЯ

ТЕЗИСЫ

В докторской диссертации изложена необходимость и важность био-топлива с акцентом на биогазоили второго поколения (смеси изо- и нормальных парафинов). Возможные виды сырья и этапы производства биогазоиллей были представлены с выделением второго этапа (изомеризации), ответственного за улучшение свойств холодного потока. Подходящие катализаторы изомеризации, и кроме того, имеющиеся данные о кинетике и термодинамике реакций изомеризации были обобщены. Произведено сравнение предлагаемых процессов изомеризации.

Основная цель научно-исследовательских экспериментов состояла в улучшении свойств холодного потока смесей с высоким содержанием *n*-парафинов, полученных из различных природных триглицеридов, и кроме того, исследовании возможности производства целевых продуктов в пределах температуры кипения газойля (биогазоили), характеризующихся высоким цетановым числом и благоприятными свойствами потока при низких температурах.

Следовательно, активность и селективность изомеризации различных микро- и мезопористых катализаторов были исследованы в зависимости от параметров процесса. В случае Pt/SAPO-11 катализатор с выгодным содержанием платины оказался благоприятным для этой цели, кроме того достижимые выход продукта и содержание изопарафинов, при благоприятных эксплуатационных параметрах, были определены. Также были исследованы коэффициент формирования различных изомеров парафинов, изменения кинетических параметров и превращение парафинов с различным числом атомов углерода. Было определено влияние кислорода, серы и ароматических содержания сырья на изомеризации и свойства продукта; были сделаны рекомендации относительно их допустимой концентрации.

В ходе расследования эксплуатационных свойств полученных биогазоиллей характеризуемых высоким выходом и качеством продукта, был сделан вывод о том, что свойства холодного потока продукции высшего качества могут быть скорректированы в соответствии с техническими требованиями, однако снижение выхода продукта и цетанового числа также должно быть рассмотрено.

Ключевые слова: био-топливо, биогазоили, изомеризации