

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

**KORSZERŰ ÜZEMANYAGKOMPONENSEK
ELŐÁLLÍTÁSA FISCHER-TROPSCH NEHÉZ
PARAFFINELEGYBŐL**

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és
Anyagtudományok Doktori Iskola keretében**

Készítette:
PÖLCZMANN GYÖRGY
okl. vegyészmérnök

Témavezető
DR. HANCSÓK JENŐ
okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., DSc.
egyetemi tanár

**Pannon Egyetem
Mérnöki Kar
Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék
2013**

KORSZERŰ ÜZEMANYAGKOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA FISCHER-TROPSCH NEHÉZ PARAFFINELEGYBŐL

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Pölczmann György

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok Doktori iskolája keretében

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

A jelölt a doktori szigorlaton 87,5 % -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 EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	3
ABSTRACT	4
AUSZUG	5
BEVEZETÉS	9
1. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	12
1.1. IGÉNY A KORSZERŰ ÜZEMANYAGOK (DÍZELGÁZOLAJOK ÉS KENŐOLAJOK) IRÁNT	12
1.1.1. <i>Korszerű dízelgázolajok</i>	12
1.1.2. <i>Korszerű alapolajok</i>	16
1.2. FISCHER-TROPSCH PARAFFINOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TULAJDONSÁGAI.....	20
1.2.1. <i>A Fischer-Tropsch termékelegy feldolgozása</i>	21
1.3. FISCHER-TROPSCH NEHÉZ PARAFFINOK IZOMERIZÁLÓ HIDROKRAKKOLÁSA.....	23
1.3.1. <i>A Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegy tulajdonságai</i>	24
1.3.2. <i>Reakciók, mechanizmus</i>	26
1.3.3. <i>Reakciókinetika</i>	31
1.3.4. <i>Termodinamika és szelektivitás</i>	33
1.3.5. <i>Katalizátorok</i>	34
1.3.5.1. Zeolit alapú katalizátorok.....	35
1.3.5.2. Sziliko-alumino-foszfát alapú katalizátorok.....	38
1.3.5.3. Amorf hordozós katalizátorok.....	40
1.3.5.4. Mezopórusos hordozós katalizátorok.....	43
1.3.5.5. Egyéb/hibrid katalizátorok.....	44
1.4. FISCHER-TROPSCH NEHÉZ PARAFFINOK MINŐSÉGJAVÍTÁSI LEHETŐSÉGEI KATALITIKUS ÚTON	45
1.4.1. <i>Folyóiratokban közölt főbb eredmények összefoglalása</i>	45
1.4.2. <i>Szabadalmak áttekintése</i>	52
1.4.3. <i>Ipari eljárások nagy molekulatömegű paraffinok átalakítására</i>	54
1.4.3.1. Chevron Isocracking/Isodewaxing.....	55
1.4.3.2. Shell Heavy Paraffin Conversion.....	58
1.4.3.3. ExxonMobil MWI.....	59
1.4.3.4. Eljárás alacsony motorzajsíntet okozó gázolaj előállítására.....	60
1.4.4. <i>Az előállítható termékek és tulajdonságaik</i>	60
1.4.4.1. Fischer-Tropsch benzinek.....	61
1.4.4.2. Fischer-Tropsch gázolajok.....	62
1.4.4.3. Fischer-Tropsch alapolajok.....	64
1.4.4.4. Életciklus, emisszió.....	66
1.4.4.5. Gazdaságosság.....	68
1.5. A TÉMATERÜLET SZAKIRODALMI KÖZLEMÉNYEINEK KRITIKAI ÉRTÉKELÉSE.....	71
2. CÉLKITŰZÉSEK	72
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	73
3.1. KATALITIKUS RENDSZEREK.....	73
3.2. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK.....	75
3.3. KATALIZÁTOROK.....	77
3.3.1. <i>Pt/MCM-22 zeolit és előállítása</i>	77

3.3.2.	<i>Pt/béta zeolit és szintézise</i>	79
3.3.3.	<i>Pt/SAPO-11 és előállítása</i>	79
3.3.4.	<i>Pt/ALSBA-15</i>	80
3.3.5.	<i>A katalizátorok főbb minőségi jellemzői</i>	81
3.4.	MŰVELETI PARAMÉTERKOMBINÁCIÓK	86
3.5.	A KATALITIKUS KÍSÉRLETEK TERMÉKEINEK FELDOLGOZÁSA	86
3.6.	ALAPANYAGOK ÉS TERMÉKEK VIZSGÁLATI MÓDSZEREI	87
3.7.	KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	89
3.7.1.	<i>Az n-hexadekán izomerizációja különböző katalizátorokon</i>	89
3.7.2.	<i>Reális Fischer-Tropsch nehéz paraffinelegy különböző katalizátorokon végbemenő izomerizáló hidokrakkolásának vizsgálata</i>	93
3.7.2.1.	<i>Pt/MCM-22 katalitikus hatását jellemző adatok és értékelésük</i>	94
3.7.2.2.	<i>Pt/béta zeolit katalitikus hatását jellemző eredmények és értékelésük</i>	105
3.7.2.3.	<i>Pt/SAPO-11 katalitikus hatását jellemző adatok és értékelésük</i>	116
3.7.2.4.	<i>Pt/ALSBA-15 katalitikus hatását jellemző adatok és értékelésük</i>	125
3.7.2.5.	<i>A vizsgált katalizátorokon nyert eredmények összehasonlítása</i>	137
3.7.3.	<i>Pt/ALSBA-15 katalizátor alkalmazhatóságának vizsgálata méretnövelt reaktorban Fischer-Tropsch paraffinelegy izomerizáló hidokrakkolására</i>	142
3.7.4.	<i>Termékek alkalmazástechnikai tulajdonságai</i>	149
4.	ÖSSZEFOGLALÁS	151
5.	TÉZISEK	153
	MELLÉKLETEK	155
	IRODALOMJEGYZÉK	219

KORSZERŰ ÜZEMANYAGKOMPONENSEK ELŐÁLLÍTÁSA FISCHER-TROPSCH NEHÉZ PARAFFINELEGYBŐL

PÖLCZMANN GYÖRGY

Pannon Egyetem
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

KIVONAT

A szintézisgáz (CO/H₂) előállítás nagyon széles alapanyagbázisa miatt a Fischer-Tropsch szintézis és környezetbarát termékei egyre nagyobb jelentőségűek lesznek. A kísérleti munka fő célja különböző katalizátorok alkalmazásának vizsgálata volt biomassza alapon nyert szintézisgázból Fischer-Tropsch szintézissel előállított nehéz paraffinelegy izomerizáló hidrokrakkolására. Ezen kívül célom volt kiváló minőségű gázolaj- és alapolajfrakciók előállítására szolgáló kedvező műveleti paraméterkombinációk meghatározása.

A vizsgálatok során úgy választottam ki a katalizátorokat, hogy össze tudjam hasonlítani a különböző tulajdonságú MCM-22 és béta zeolit katalizátor, egy zeolitanalóg SAPO katalizátor és egy mezopórusos szilikát katalizátor (AISBA-15) alkalmazhatóságát. Az n-hexadekán modellvegyülettel végzett kísérletek (az utóbbi három katalizátorral) azt mutatták, hogy a kétfunkciós Pt/AISBA-15 katalizátor (gyenge savasság, rendezett nanopórusok) izomerizáló szelektivitása nagyobb a hosszú szénláncú szénhidrogének átalakításakor, mint az erősen Brønsted savas Pt/béta vagy a csak kismértékben savas jellegű Pt/SAPO-11. A Fischer-Tropsch paraffinelegy izomerizálásának és hidrokrakkolásának mikroreaktorrendszerben végzett kísérleti eredményei alapján - a több vizsgált katalizátor közül – szintén a Pt/AISBA-15-öt találtam a legalkalmasabbnak (hozam és szelektivitás tekintetében). Ezzel a katalizátorral nagylaboratóriumi berendezésben végzett kísérleteim eredményeit összefoglalva megállapítottam, hogy a vizsgált katalizátor (0,5% Pt/AISBA-15) alkalmas nagy izoparaffintartalmú gázolaj- és alapolaj-frakciók előállítására (iC_x: >70% illetve > 50%). Megállapítottam, hogy a nagylaboratóriumi berendezésben két különböző fő funkciójú katalizátort (Pt/AISBA-15 - NiMo/Al₂O₃) tartalmazó katalitikus rendszer különösen alkalmas nagy stabilitású alapolajtermékek előállítására valamennyi komponens telített vegyületekké történő hidrogénezése következtében. A nagy izoparaffin tartalmú alapolajfrakciók tulajdonságai megfelelnek a legszigorúbb követelményeknek is (pl. USA API szerinti III. osztály, VI₁≥135). Melléktermékként kiváló minőségű gázolajtermékek keletkeztek. Ezek a nagy izoparaffintartalmú gázolajfrakciók kiváló alternatív motorhajtóanyagok és/vagy keverőkomponensek [cetánszámuk 14-25 egységgel nagyobb, mint az EU előírás (ami legalább 51) és a hidegszűrhetőségi határhőmérsékletük is megfelelő]. Mindegyik termék gyakorlatilag kén-, nitrogén- és aromásmentes, tehát környezetbarát. Az előzőek alapján a Fischer-Tropsch paraffinok izomerizáló hidrokrakkolása a Pt/AISBA-15 (hidrokrakkoló és izomerizáló) - NiMo/Al₂O₃ (hidrogénező) katalizátorrendszer egy új alkalmazási területe.

PRODUCTION OF MODERN FUEL COMPONENTS FROM FISCHER-TROPSCH HEAVY PARAFFIN MIXTURE

GYÖRGY PÖLCZMANN

**MOL Department of Hydrocarbon and Coal Processing
University of Pannonia**

ABSTRACT

Due to the very broad raw material base of synthesis gas (CO/H₂) production Fischer-Tropsch synthesis and its eco-friendly products are of increasing importance. The main goal of the experimental work was to investigate the suitability of different catalysts for the isomerization and hydrocracking of heavy paraffin mixtures of Fischer-Tropsch synthesis using syngas from biomass. In addition, my objective was to determine the advantageous process conditions to produce high quality gas oil and base oil fractions.

For this purpose zeolite MCM-22 and Beta, a zeolite analogue SAPO catalyst and a mesoporous silicate (AISBA-15) were tested. Experiments carried out with n-hexadecane as model compound evidenced that bifunctional Pt/AISBA-15 catalyst (of weak acidity with regular nanopore system) shows higher isomerization selectivity for the conversion of long chain hydrocarbons than the strong Brønsted acidic Pt/Beta or the slightly acidic Pt/SAPO-11. Among the tested catalysts for isomerization and hydrocracking of Fischer-Tropsch paraffins 0.5 %Pt/AISBA-15 was found to be the most suitable catalyst considering the yield and selectivity. Results obtained in small scale laboratory equipment with 0.5% Pt/AISBA-15 catalyst gas oil and base oil fractions were produced of high isoparaffin content (containing iC_x: >70% and > 50%, respectively). In large scale experiments a catalyst system consisting of Pt/AISBA-15 for isomerization and hydrocracking and of NiMo/Al₂O₃ for hydrogenation is particularly suitable for production of highly stable base oil because every components are hydrogenated to saturated compounds. The properties of the base oil fractions (having high isoparaffin content) meet the strictest requirements (e.g., the U.S. API Group III, VI ≥ 135). In addition high quality gas oil is produced. These gas oil fractions have high isoparaffin content and they are excellent alternative fuels and/or blending components [cetane number is higher by 14-25 units than the EU standard (being at least 51) and the CFPP is adequate]. Each product is practically free of sulfur, nitrogen and aromatics, thus environmentally friendly. A new field of application of Pt/AISBA-15 (isomerization/hydrocracking), and NiMo/Al₂O₃ (hydrogenating) catalyst system has been recognized.

HERSTELLUNG MODERNER KRAFTSTOFF-KOMPONENTEN AUS SCHWEREM PARAFFINGEMISCH DER FISCHER-TROPSCH SYNTHESE

GYÖRGY PÖLCZMANN

**Pannonischer Universität
MOL Lehrstuhl für Mineralöl und Kohleverarbeitung**

AUSZUG

Aufgrund der breiten Rohstoffbasis zur Herstellung von Synthesegas werden die Fischer-Tropsch-Synthese und ihre umweltfreundlichen Produkte immer wichtiger werden. Das Hauptziel der Untersuchungen war, geeignete Katalysatoren für die Isomerisierung und Hydrospaltung (Hydrocracken) vom schweren Fischer-Tropsch Paraffingemisch zu finden. Das Paraffingemisch wird von Synthesegasen biologischer Herkunft hergestellt. Darüber hinaus es war ein Ziel, die günstigsten Parameterkombinationen der Herstellung von hochwertigen Gasöl- und Grundölfractionen zu bestimmen.

Es wurden verschiedene Katalysatoren, und zwar Zeolith MCM-22 und Zeolith-Beta, ein Zeolithanalog SAPO und ein mesoporoses Silikat (AISBA-15) untersucht, und ihre Eigenschaften verglichen. Die Ergebnisse der Experimente mit n-Hexadecan (Modellverbindung) haben gezeigt, daß die Isomerisierungselektivität der Umwandlung von langkettigen Kohlenwasserstoffen der bifunktionelle Katalysator Pt/AISBA-15 (schwache Säure, angeordnete Nanoporensystem) höher ist als die von Pt/Beta mit starken Brønsted-Säurezentren oder die von Pt/SAPO-11 mit leicht sauren Zentren. Die Versuchsergebnisse in Mikroreaktorsystem wiesen darauf hin, dass in Isomerisierung und Hydrospaltung von Fischer-Tropsch-Paraffingemischen die Aktivität und Selektivität des Pt/AISBA-15 Katalysator die günstigsten sind. Ähnliche vorteilhafte Eigenschaften des Pt/AISBA-15 Katalysators wurden auch in der Grosslaboratoriumseinrichtung beobachtet, d.h. der Katalysator für die Herstellung der Gasöl- und Grundölfractionen mit hoher Isoparaffingehalt entsprechend ist (iC_x : $>70\%$ bzw. $> 50\%$). Es wurde erfunden, daß die Kombination von zwei Katalysatoren unterschiedlicher Hauptfunktionen (Pt/AISBA-15 für Isomerisierung und Hydrospaltung, und NiMo/Al₂O₃ für Hydrierung) zur Herstellung vom hochstabilen Grundöl besonders geeignet ist (durch die Hydrierung von allen ungesättigten Komponenten zu gesättigten Verbindungen). Die Eigenschaften der Grundöl-Fractionen (mit hohem Isoparaffingehalt) entsprechen den strengsten Anforderungen (zB. die US-API-Gruppe III, VI ≥ 135). Das Nebenprodukt ist hochwertige Gasölfraction. Diese Fraction (mit hohem Isoparaffingehalt) ist eine ausgezeichnete, alternativer Kraftstoff und eine hervorragende Mischungskomponente. Ihre Zetanzahl ist mit 14-25 Einheiten höher als der in der EU-Norm vorgeschriebene Wert (mindestens 51). Außerdem sind die CFPP Werte ausreichend. Jede Produkte sind praktisch frei von Schwefel, Stickstoff und Aromaten, dadurch umweltfreundlich. Aufgrund der Vorhergesagten kann festgestellt werden, dass eine bisher unbekannte neue Anwendungsmöglichkeit des Pt/AISBA-15 (Isomerisierung und Hydrocracken) und NiMo/Al₂O₃ (Hydrierung) Katalysatorsystems die Isomerisierung und Hydrospaltung von Fischer-Tropsch-Paraffingemisch ist.