

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**KIS SZÉNATOMSZÁMÚ n-PARAFFINOK
IZOMERIZÁLÁSÁNAK VIZSGÁLATA**

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

**Készítette:
Szoboszlai Zsolt
okleveles vegyészmérnök**

**Témavezető:
Dr. habil. Hancsók Jenő
okl. vegyészmérnök, Eur. Ing., D.Sc,
egyetemi tanár**

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

**Veszprém
2013**

**KIS SZÉNATOMSZÁMÚ n-PARAFFINOK
IZOMERIZÁLÁSÁNAK VIZSGÁLATA**
Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:
Szoboszlai Zsolt

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Anyagtudományok Tudományok 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 EDT elnöke

TARTALOMJEGYZÉK

1. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ.....	3
1.1. A korszerű motorbenzinekkel szemben támasztott fontosabb követelmények, és a könnyűbenzin frakciók minőségjavításának jelentősége	3
1.2. Az izoparaffinok és cikloparaffinok jelentősége a kőolajiparban.....	10
1.3. Az izomerizálás termodinamikája.....	14
1.4. A kis szénatomszámú n-paraffin izomerizáló katalizátorok és csoportjaik	18
1.5. A Pt/szulfátózott cirkónium-oxid katalizátorok és előállítási módszereik	20
1.6. A normál- és cikloparaffinok izomerizálásának mechanizmusa kétfunkciós katalizátorokon	22
1.6.1. Az n-pentán és n-hexán izomerizálásának mechanizmusa kétfunkciós katalizátorokon.....	22
1.6.1. A benzol telítésének és a keletkező ciklohexán izomerizációjának mechanizmusa.....	26
1.7. A Pt/szulfátózott cirkónium-oxid katalizátor szerkezete és aktivitáscsökkenése	28
1.7.1. Fém és hordozó közötti kölcsönhatás	28
1.7.2. Savas helyek a katalizátor felületén.....	31
1.7.3. A hidrogén hatása az izomerizációra	31
1.7.4. A katalizátor aktivitáscsökkenésének okai.....	32
1.8. Kéntartalmú könnyűbenzin frakciók izomerizálásának megvalósítási lehetősége és jelentősége különböző katalizátorokon.....	34
1.9. Izomerizáló eljárások Pt/szulfátózott ZrO ₂ katalizátorral	40
1.10. Következtetések a szakirodalmi közlemények alapján	44
2. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	45
2.1. A KUTATÓMUNKA CÉLKITŰZÉSEI.....	45
2.2. Kísérleti tevékenység	49
2.2.1. Felhasznált anyagok.....	49
2.2.2. Kísérleti berendezés és módszer.....	51
2.2.3. Vizsgálati és számítási módszerek.....	55
2.3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	59
2.3.1. Egyedi szénhidrogének vázátrendeződése	59
2.3.2. Kétkomponensű szénhidrogén elegyek vázátrendeződése.....	65
2.3.3. Többkomponensű elegyek (ipari könnyűbenzin frakciók) izomerizálásának vizsgálata.....	69
2.3.3.1 Kéntartalmú elegyek izomerizálásának vizsgálata.....	69
2.3.3.2 Kéntartalmú alapanyagok izomerizálásának vizsgálata különböző összetételű katalizátorokon (Pt/szulfátózott fém-oxid katalizátoron, Pt/H-MOR katalizátorokon, Pt/Al ₂ O ₃ /klór katalizátorokon)	78

2.3.3.3	<i>C₆ Cikloparaffinok és ezeket tartalmazó elegyek izomerizációjának vizsgálata</i>	84
2.3.3.4	<i>Benzoltartalmú hexánfrakciók izomerizálásának vizsgálata</i>	100
2.3.3.5	<i>Ipari könnyűbenzin frakció izomerizálásának vizsgálata</i>	123
2.3.4.	Új összetételű ZrO ₂ -tartalmú katalizátor kifejlesztése	130
3.	ÖSSZEFOGLALÁS	132
	IRODALOMJEGYZÉK	137
	FÜGGELÉK	146

KIS SZÉNATOMSZÁMÚ n-PARAFFINOK IZOMERIZÁLÁSÁNAK VIZSGÁLATA

SZOBOSZLAI ZSOLT

PANNON EGYETEM
MOL ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

KIVONAT

A disszertációban különböző egyedi (modell) C₅-C₇ paraffinok és ezekben dús reális (ipari) elegyek (frakciók) heterogén katalitikus hidroizomerizálásának lehetőségeit vizsgáltam egy 0,42% Pt-tartalmú szulfátozott ZrO₂ katalizátoron.

Vizsgáltam és meghatároztam az egyedi szénhidrogéneknek (n-C₅, n-C₆, c-C₆, n-C₇), valamint ezek biner elegyeinek (n-C₅/n-C₆, n-C₆/c-C₆, n-C₆/n-C₇) kinetikai jellemzőit (aktiválási energia, reakciósebesség). Az egyedi szénhidrogének reakciósebességei azonos körülmények között n-C₅<n-C₆<n-C₇<c-C₆ sorrendben nőnek. Biner elegyekben a nagyobb forráspontú szénhidrogén (kisebb illékonyságú), nagyobb mértékben csökkentette a kisebb forráspontú szénhidrogén (nagyobb illékonyságú) reakciósebességét, mint fordítva.

Vizsgáltam különböző cikloparaffin-, benzol- és kéntartalmú n-paraffinokban dús (elsősorban könnyűbenzin) frakciók együttes (szimultán) izomerizálhatóságát és minőségjavítási lehetőségeit, valamint meghatároztam a legkedvezőbb műveleti paramétereket. A katalizátor kb. 4% benzoltartalomig alkalmas könnyűbenzin frakciók benzoltelítő izomerizálására (a benzol teljes hidrogénezésére és az n-paraffinok izomerizálására egy lépésben).

A részletesen tanulmányozott katalizátoron (Pt/SO₄²⁻/ZrO₂) nyert eredményeket összehasonlítottam különböző Pt-tartalmú H-mordenit valamint Pt/Al₂O₃/Cl katalizátorokon hasonló alapanyagokkal elért eredményekkel. Az összehasonlítás alapján megállapítható, hogy az általam részletesen vizsgált katalizátor csak megfelelően előkészített (kéntelenített és víztelenített) alapanyag esetében előnyös.

Bemutattam egy új összetételű katalizátor (Pt/WO_x/ZrO₂-SiO₂/SBA-15) kifejlesztését, ami C₅ frakciók izomerizálására alkalmas az egyensúlyi koncentrációkat jól megközelítve.

Kulcsszavak: könnyűbenzin, izomerizálás, kéntelenítés, benzoltartalom-csökkentés, normál-, izo- és ciklo-paraffinok, szulfátozott/fém-oxid, nemesfém tartalmú katalizátor, egy lépéses/szimultán izomerizálás, oktánszám

INVESTIGATION OF HYDROISOMERIZATION OF LOW CARBON NUMBER n-PARAFFINS

ZSOLT SZOBOSZLAI

UNIVERSITY OF PANNONIA
DEPARTMENT OF MOL HYDROCARBON AND COAL PROCESSING

ABSTRACT

Heterogeneous catalytic hydroisomerization of different individual C₅-C₇ paraffins as well as light naphtha fractions rich in them on a (0.42%) Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst has been investigated.

Kinetic parameters (reaction rate, activation energy) for individual hydrocarbons (n-C₅, n-C₆, c-C₆, n-C₇) and for their binary mixtures (n-C₅/n-C₆, n-C₆/c-C₆, n-C₆/n-C₇) were determined on a Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst. The reaction rates of individual hydrocarbons increase in order of n-C₅<n-C₆<n-C₇<c-C₆ under similar conditions. In binary mixtures the same sequence was found, but the hydrocarbons of the higher boiling point (lower volatility) reduce the reaction rate of the lower boiling point (higher volatility) hydrocarbons to higher degree than inversely.

The possibilities of simultaneous isomerization and quality improvement of fractions rich in n-paraffins and containing cycloparaffin, benzene and sulphur in different concentrations (primary light naphtha fractions) were investigated. The studied catalyst is suitable for benzene saturating isomerization of light naphtha fractions up to ca. 4% benzene content.

Results obtained with similar feedstock for the Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst were compared with those obtained for modified Pt/H-mordenite and with those found for Pt/Al₂O₃ catalysts of different chlorine content. On comparing the results it can be concluded that application of the Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst is limited for processing low sulphur and low water content feedstock.

This recognition assisted to develop more effective catalyst with new composition (Pt/WO_x/ZrO₂-SiO₂/SBA-15) for C₅ isomerization.

Keywords: light naphtha, isomerization, benzene reduction, normal-, iso- and cycloparaffins, desulphurization, sulfated metal-oxide, supported noble metal catalysts, one step and two steps isomerization, octane number

UNTERSUCHUNG DER HYDROISOMERISIERUNG VON LEICHTPARAFFINEN

ZSOLT SZOBOSZLAI

PANNONISCHE UNIVERSITÄT
INGENIEURFAKULTÄT MOL LEHRSTUHL FÜR ERDÖL- UND
KOHLENTECHNOLOGIE

ZUSAMMENFASSUNG

Möglichkeiten der heterogen-katalytischen Hydroisomerisierung von verschiedenen individuellen C₅-C₇-Paraffinen und ihrer industriellen (realen) Mischungen (Fraktionen) auf einem (0,42%)Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Katalysator wurden untersucht. Die kinetischen Daten (Aktivierungsenergie, Reaktionsgeschwindigkeit) der einzelnen Kohlenwasserstoffe (n-C₅, n-C₆, c-C₆, n-C₇) und ihrer binären Mischungen (n-C₅/n-C₆, n-C₆/c-C₆, n-C₆/n-C₇) wurde bestimmt. Die zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Kohlenwasserstoffen unter den gleichen Bedingungen sind in der folgenden Reihenfolge: n-C₅<n-C₆<n-C₇<c-C₆.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der niedriger siedenden Kohlenwasserstoffe wird durch den höher siedenden Kohlenwasserstoff in binären Gemischen in höherem Maße vermindert als umgekehrt.

Die gleichzeitige Isomerisierung und weitere Umsetzung (zur Qualitätsverbesserung) von cycloparaffin-, benzol- und schwefelhaltigen paraffinischen Fraktionen (primären Leichtnaphtha Fraktionen) wurden auch untersucht. Aufgrund den Ergebnissen wurden die günstigsten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit, usw.) bestimmt. Es wurde festgestellt, dass das untersuchte Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Katalysator für die Benzolsättigungsisomerisierung von benzolhaltigen Leichtbenzinfraaktionen (bis zur etwa 4% Benzolgehalt) geeignet ist.

Die erhaltenen Ergebnisse des eingehend untersuchten Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ Katalysators wurden mit den Ergebnissen der auf erhöhten Pt-haltigen H-Mordenit Katalysatoren und auf chlorierten Pt/Al₂O₃ Katalysatoren im Falle ähnlicher Rohstoffe verglichen. Es wurde festgestellt, dass die Anwendung des Katalysators Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ nur für vorbehandelten (entschwefelten und getrockneten) Einsatzmaterialien anwendbar ist.

Es wurde die Entwicklung eines Katalysators (Pt/WO_x/ZrO₂-SiO₂/SBA-15) neuerer Zusammensetzung dargestellt, das für die Annäherung der Gleichwichts-Isomerisierung von C₅-Fraktion geeignet ist.

Schlüsselwörter: Leichtbenzin isomerisierung, Benzolreduktion, normal-, iso- und cyclo-Paraffinen, Entschwefelung, Pt/SO₄²⁻/ZrO₂, Pt/Al₂O₃/Cl, Pt/H-Mordenit Katalysator, Isomerisierung in einem Schritt oder in zwei Schritten, Oktanzahl