

## ВЛИЯНИЕ РАПСОВОГО МАСЛА НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

\*В.М.Капустин, Р.Г.Ибрагимов, Н.Н.Амиров

*Бакинский нефтеперерабатывающий завод имени Г.Алиева,  
\*РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина*

*В работе рассмотрено влияние добавок рапсового масла на выход продуктов каталитического крекинга. Показана эффективность рапсового масла в качестве кислородсодержащей добавки, интенсифицирующей процесс каталитического крекинга. Использование добавки позволяет расширить сырьевую базу процесса и является одним из методов частичной замены традиционных топлив на альтернативные виды энергоносителей.*

На современном этапе развития нефтеперерабатывающей промышленности процесс каталитического крекинга приобретает особое значение, так как позволяет перерабатывать различные нефтяные фракции, в том числе тяжелые дистилляты, в продукты пригодные для использования в качестве моторных, дизельных, котельных топлив, сырья для нефтехимического производства, технологии резиновых изделий.

За длительный период своего развития, начиная с 30-х годов, каталитический крекинг значительно совершенствовался как в отношении способа контакта сырья и катализатора (в стационарном слое, в движущемся слое шарикового катализатора, в "кипящем" слое микросферического катализатора), так и в отношении применяемых катализаторов (таблетированные катализаторы на основе природных глин, шариковые синтетические алюмосиликаты, микросферические алюмосиликаты, в том числе и цеолитсодержащие). Эти усовершенствования влекли за собой радикальные изменения технологии процесса в целом, позволившие увеличить выход целевого продукта - компонента автобензина от 30-40% до 50-55% массы.

В последнее время стали актуальными задачи по обеспечению экономии топлива и замены традиционных жидких углеводородных топлив компонентами не нефтяного происхождения. Все чаще стали применять так называемые альтернативные топлива — сжатый и сжиженный газы; топлива, получаемые из природного газа, угля и, что самое главное, из возобновляемых источников энергии.

В перспективе самым востребованным будет, по всей вероятности, именно топливо из возобновляемых ресурсов и, прежде всего, из биомассы (древесина, продукты сельскохозяйственного производства и др.), которой в мире ежегодно образуется 170-200 млрд. т, что энергетически эквивалентно 70-80 млрд. т нефти. При этом и теоретически, и экспериментально доказано: наиболее перспективны растительные масла — подсолнечное, хлопковое, соевое, льняное, пальмовое, арахисовое, сурепное, рапсовое и др.

Рапс входит в число десяти основных масличных культур. Большое значение производству рапса уделяется во многих развитых странах мира. Объем производства семян рапса составляет около 12-14% от общего производства основных масличных культур.

Растительные масла в качестве топлива можно использовать в исходном виде или после химической обработки (облагораживания), а также в смеси с нефтяными топливами или спиртами. Причем наиболее интересны не сами масла, а их метиловые эфиры, получаемые как из отходов производства пищевых продуктов, так и непосредственно из растительных масел.

Рапсовый метиловый эфир (РМЭ) уже реализуется в качестве топлива для биодизелей более чем на 800 заправокных колонках Германии.

Данный эфир представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот. Получают его путем прямой переэтерификации ацилглицеринов рапсового

масла с метиловым спиртом при температуре 353-363 К (80-90°C) в присутствии едкого калия. По своим физико-химическим свойствам он близок к стандартным дизельным топливам, т. е. от самого масла отличается меньшими плотностью, вязкостью и температурой воспламенения, более высоким цетановым числом, поэтому может, что очень важно, подаваться в цилиндры двигателя штатной топливоподающей аппаратурой.

Наряду с очевидными преимуществами применения РМЭ, такими как экологичность (снижение сажеобразования на 50%, выброса СО на 10-12%), возобновляемость ресурсов, имеются и недостатки. Производство метилового эфира рапсового масла экологически небезопасно. Себестоимость производства традиционного дизельного топлива меньше себестоимости производства РМЭ. Использование сырого рапсового масла в качестве дизельного топлива сопряжено с определенными трудностями, хотя свойства их максимально приближены. Поскольку РМЭ является чрезвычайно агрессивной жидкостью, топливные баки, топливопроводы и другие элементы, соприка-

сающиеся с ним, должны иметь специальное исполнение, стойкое к РМЭ. После длительной работы на сыром рапсовом масле на цилиндрах двигателя отлагаются продукты уплотнения, наблюдается закоксовывание сопла форсунки. Это объясняется повышенным содержанием смолистых веществ и более высокой коксуемостью (0,4%) чем у дизельного топлива (0,2%) [1-3].

Представляет интерес применение рапсового масла в качестве активирующей кислородсодержащей добавки к вторичным термokatалитическим процессам. Содержание кислорода в растительных маслах составляет 10-12% мас.

На кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина была проведена работа, где исследовались образцы, содержащие рапсовое масло. Были приготовлены композиции с различными массовыми концентрациями добавки (до 15%мас.).

Объектом исследования был вакуумный дистиллят Рязанского НПЗ, характеристики которого представлены в таб. 1.

**Таб.1.** Физико-химические характеристики вакуумного дистиллята

| Свойства                                                | Показатели |
|---------------------------------------------------------|------------|
| 1                                                       | 2          |
| 1. Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>                | 926        |
| 2. Вязкость кинематическая при 50°C, мм <sup>2</sup> /с | 44.84      |
| 3. Поверхностное натяжение, мН/м                        | 42.7       |
| 3. Коксуемость, %мас.                                   | 0.4        |
| 4. Содержание серы, %мас.                               | 1.51       |
| 5. Температура застывания, °C                           | 24         |
| 6. Начало кипения, °C                                   | 326        |
| 7. Фракционный состав, % мас.                           |            |
| НК-350°C                                                | 7          |
| 350-550°C                                               | 89         |
| >550°C                                                  | 4          |

Процесс каталитического крекинга проводился на лабораторной установке со стационарным слоем шарикового катализатора марки Ц-100 при температуре 500°C, объемной скорости 1,2 ч<sup>-1</sup>, соотношении катализатор-сырье 2:1.

Результаты экспериментов (табл. 2) показывают, что введение в вакуумный

газойль триглицеридов высших жирных кислот приводит к увеличению выхода бензина. Максимальный выход бензина наблюдается при концентрации добавки 10 % масс. Прирост бензиновой фракции составил 17% мас. Максимальный выход светлых продуктов (бензин + легкий

газойль) достигается при концентрации рапсового масла 15% мас.

Из полученных данных видно, что выход тяжелого газойля с повышением

концентрации технического рапсового масла снижается, т.е. реакция крекинга идет более избирательно.

**Таб.2.** Влияние концентрации рапсового масла (в % на сырье) на выход продуктов

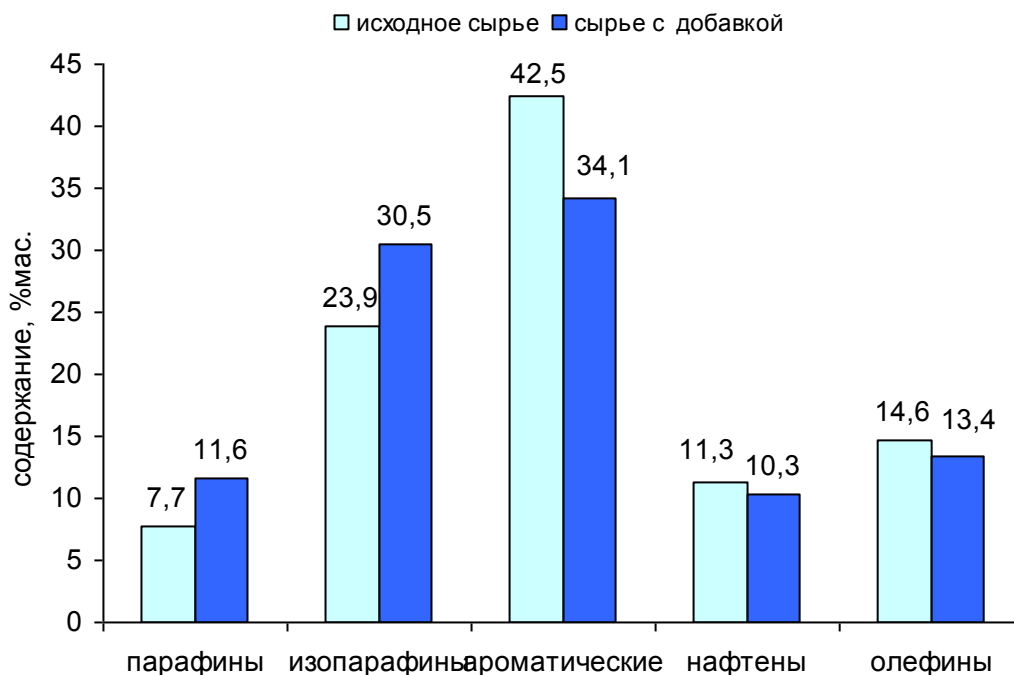
| Полученные продукты    | Выход соответствующих продуктов (в % на сырье) в зависимости от концентрации рапсового масла в сырье |       |       |       |       |       |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                        | 0                                                                                                    | 5     | 8     | 10    | 13    | 15    |
| <b>Бензин</b>          | 30.15                                                                                                | 34.29 | 44.0  | 47.19 | 44.2  | 43.92 |
| <b>Газ</b>             | 23.37                                                                                                | 18.18 | 17.10 | 16.19 | 13.38 | 13.16 |
| <b>Легкий газойль</b>  | 18.71                                                                                                | 19.73 | 17.46 | 17.05 | 23.02 | 23.79 |
| <b>Тяжелый газойль</b> | 16.51                                                                                                | 18.22 | 14.53 | 12.79 | 10.75 | 10.57 |
| <b>Кокс</b>            | 8.96                                                                                                 | 7.33  | 5.75  | 5.62  | 7.03  | 7.30  |

Анализ данных показывает, что наиболее благоприятной концентрацией является 10 % масс. рапсового масла на сырье. Наблюдается максимальный выход бензина, минимальный выход легкого газойля, кокса и заметное снижение выходов газа и тяжелого газойля.

Однако повышение концентрации триглицеридов высших жирных кислот приводит к уменьшению выхода бензина,

селективности и конверсии сырья. Наряду с этим наблюдается увеличение выхода легкого газойля и газа каталитического крекинга. Выходы тяжелого газойля и кокса монотонно снижаются.

На рис.1-3 представлены результаты исследования группового углеводородного состава полученных продуктов при концентрации добавки 10% масс.



**Рис.1.** Групповой углеводородный состав бензина

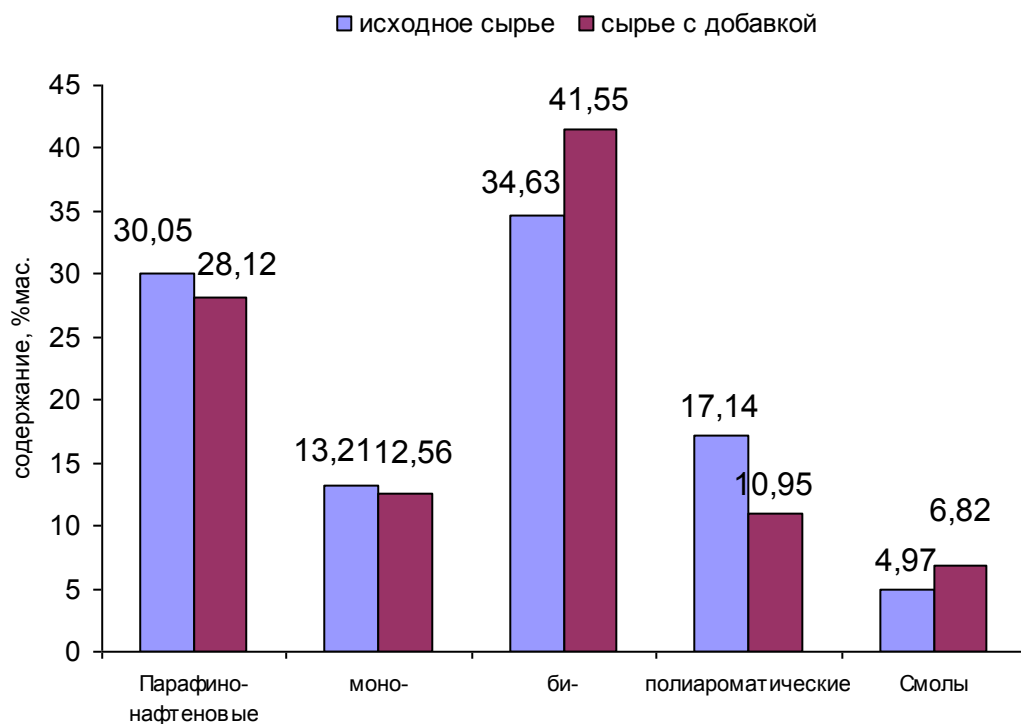


Рис.2. Групповой углеводородный состав легкого газойля

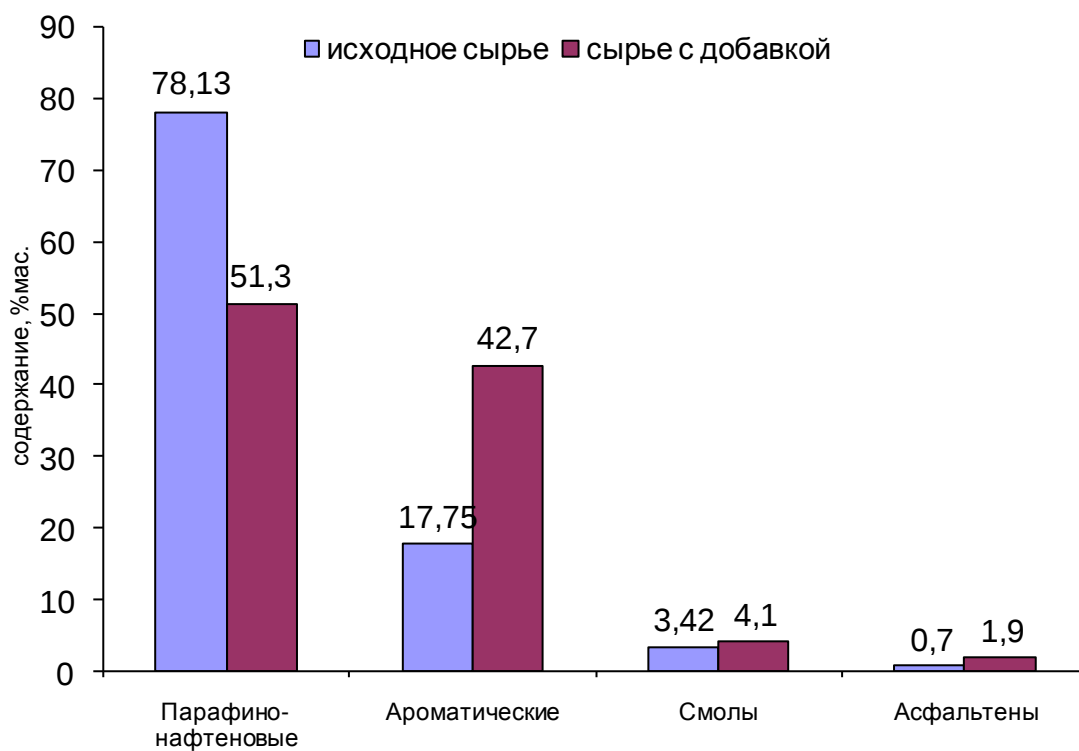


Рис.3. Групповой углеводородный состав тяжелого газойля

Данные исследования группового состава (рис.1-3), полученные с привлечением метода хроматографии, показали, что присутствие рапсового масла в системе

приводит к увеличению содержания н-парафинов (на 3,9% масс.), изопарафинов (на 6,6% масс.), нафтенов (на 9,1% масс.).

**Таб.3.** Изменение состава газов каталитического крекинга в зависимости от концентрации рапсового масла.

| Состав газа, % мас.                | Сырье без добавки | Добавка, % мас. |       |       |       |       |
|------------------------------------|-------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|                                    |                   | 5               | 8     | 10    | 13    | 15    |
| CH <sub>4</sub>                    | 7.54              | 7.38            | 10.86 | 11.89 | 9.4   | 10.46 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>      | 6.76              | 3.78            | 3.47  | 5.8   | 4.19  | 5.5   |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>      | 6.67              | 6.9             | 10.44 | 12.58 | 9.4   | 11.38 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>      | 19.72             | 12.46           | 17.18 | 17    | 18.23 | 16.73 |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>      | 18.34             | 16.3            | 14.05 | 17.16 | 13.36 | 14.69 |
| изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 28.8              | 22.68           | 15.96 | 14.24 | 18.61 | 17.14 |
| н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   | 5.42              | 11.16           | 7.82  | 7.1   | 7.35  | 7.65  |
| ΣC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>     | 6.75              | 19.34           | 20.22 | 14.23 | 19.46 | 16.45 |

Ввиду того что газ, получаемый на установках каталитического крекинга, является ценным сырьем нефтехимической промышленности, представляет интерес изучение химического состава газа. В таб.3 представлены результаты хроматографического исследования полученного газа.

Исследование химического состава полученных продуктов показало, что добавление рапсового масла оказывает существенное влияние не только на материальный баланс каталитического крекинга, но и на химический состав продуктов.

Уменьшение коксоотложения на катализаторе, которое наблюдается при ведении рапсового масла в качестве добавки, позволяет утяжелить сырье каталитического крекинга. Это особо актуально ввиду того, что каталитический крекинг является одним из основных процессов, углубляющих переработку нефти.

Применение рапсового масла как активирующей добавки к вторичным процессам нефтепереработки позволит избежать больших капитальных затрат на сооружение дорогостоящих установок по переработке этого масла и избежать проблем, возникающих при применении полученных продуктов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Возможности рапса как альтернативы дизельному топливу. Eisenbahningenieur. 1999. N 10.// <http://www.css-rzd.ru/zdm/10-1999/9156.htm>.
2. Антифеев В.Н. Моторное топливо транспорта XXI века. Экологические, сырьевые и технические аспекты. // Приоритетные направления развития городской науки на период до 2005 г. Материалы научно-практической конференции. 2001.<http://www.transgasindustry.com/gas/intr1.shtml>
3. Марков В.А., Гайворонский А.И., Девянин С.Н. и Пономарев Е.Г. //Автомобильная промышленность. 2006. №2. <http://www.avtomash.ru/guravto/2006/20060201.htm>.

**RAPS YAĞININ KATALİTİK KREKİNG MƏHSULLARININ ÇIXIMINA TƏSİRİ****V.M.Kapustin, R.H.İbrahimov, N.N.Əmirov**

*Raps yağının katalitik kreking məhsullarının çıxımına təsiri öyrənilib. Raps yağının oksigen tərkibli əlavə kimi katalitik kreking prosesinin intensivləşdirilməsində effektivliyi göstərilib. Əlavənin istifadəsi prosesin xammal bazasını genişləndirməyə və ənənəvi yanacağın alternativ enerjidaşıyıcıları ilə qismən əvəzlənməsinə imkan verir.*

**THE INFLUENCE OF RAPE-SEED ON CATALYTIC CRACKING  
PRODUCT YIELD****V.M.Kapustin, R.H.İbrahimov, N.N.Amirov**

*The Influence of rape-seed oil's additives over catalytic cracking product yield is analyzed in the work. Efficiency of rape-seed oil as oxygenated additives intensifying catalytic cracking process has been shown. The use of additive allows expanding a raw-material base of the process and is one of the methods of partial replacement of traditional fuels by alternative kinds of energy carriers.*