

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**DIESEL-MOTOROK KORSZERŰ
HAJTÓANYAGÁNAK ELŐÁLLÍTÁSA
NÖVÉNYOLAJOK ÉS GÁZOLAJOK
EGYÜTTES MINŐSÉGJAVÍTÁSÁVAL**

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok
Doktori Iskolájához tartozóan**

Készítette:
TÓTH CSABA
vegyészmérnök (MSc), gépészmérnök (BSc)

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
2016

DIESEL-MOTOROK KORSZERŰ HAJTÓANYAGÁNAK ELŐÁLLÍTÁSA
NÖVÉNYOLAJOK ÉS GÁZOLAJOK
EGYÜTTES MINŐSÉGJAVÍTÁSÁVAL

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok
Doktori Iskolájához tartozóan

Írta:
Tóth Csaba

Témavezető: Dr. Hancsók Jenő

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

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. IRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ	1
1.1. Alternatív motorhajtóanyagok jelentősége	1
1.2. Növényolajok motorhajtóanyagként való felhasználása	3
1.3. Növényolajok motorhajtóanyag célú átalakításának kémiája.....	4
1.3.1. Növényolajok átészterezése.....	4
1.3.2. Növényolajok katalitikus hidrogénezése	5
1.3.2.1. A triglicerid-tartalmú anyagok hidrogénező katalizátorai.....	8
1.4. Növényolajok és gázolajok együttes katalitikus hidrogénezése	10
1.4.1. Szulfidált kétfunkciós CoMo katalizátorok vizsgálata.....	13
1.4.2. Szulfidált kétfunkciós NiMo katalizátorok vizsgálata.....	17
1.4.3. Szulfidált kétfunkciós átmenetifém katalizátorok összehasonlító vizsgálatai..	25
1.4.4. Iparvállalatok által végzett együttes feldolgozásra vonatkozó kísérletek.....	29
1.4.4.1. Kőolajvállalatoknál alkalmazott triglicerid hidrogénező eljárások.....	33
1.4.5. Az együttes feldolgozással előállított gázolaj céltermékek legfontosabb minőségi jellemzői.....	35
1.5. A szakirodalmi áttekintés összefoglalása és kritikai értékelése	36
2. KUTATÓMUNKA CÉLKITŰZÉSEI	38
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	39
3.1. Felhasznált alapanyagok és előkészítési módjuk.....	39
3.2. Felhasznált katalizátorok és tulajdonságaik.....	39
3.2.1. Katalizátorok betöltésének és előkezelésüknek módja.....	40
3.3. Kísérleti berendezés.....	41
3.4. Kísérleti módszer	44
3.4.1. Termékek feldolgozási módszere	44
3.4.2. Analitikai vizsgálati módszerek.....	45
3.4.3. Számítási módszerek	46
3.5. Kísérleti eredmények és értékelésük	47
3.5.1. Kísérletek napraforgóolaj - könnyűgázolaj elegyek együttes hidrogénezésére	47
3.5.2. Kísérletek napraforgóolaj - nehézgázolaj elegyek együttes hidrogénezésére ..	65
3.5.3. Könnyű- és nehézgázolajjal végzett együttes feldolgozási kísérletek összefoglalása és összehasonlítása	75
3.5.4. Kísérletek repceolaj-nehézgázolaj elegyek együttes hidrogénezésére	79
3.5.5. Kísérletek az alapanyag kéntartalom hatásának vizsgálatára	85
3.5.6. Kísérletek az alapanyag aromástartalom hatásának vizsgálatára	95
3.6. A kutatási eredmények ipari alkalmazhatósága - általános technológia növényolajok gázolajokkal való együttes feldolgozására.....	104
4. ÖSSZEFOGLALÁS	107
5. TÉZISEK	109
IRODALOMJEGYZÉK	112
MELLÉKLETEK	127

DIESEL-MOTOROK KORSZERŰ HAJTÓANYAGÁNAK ELŐÁLLÍTÁSA NÖVÉNYOLAJOK ÉS GÁZOLAJOK EGYÜTTES MINŐSÉGJAVÍTÁSÁVAL

TÓTH CSABA

**Pannon Egyetem
MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék**

KIVONAT

A jelölt doktori értekezésében ismertette a bio-komponens tartalmú motorhajtóanyagok, ezen belül a növényolajok és gázolajok együttes hidrogénezésével előállított növelt paraffin-tartalmú dízelgázolajok szükségességét és jelentőségét. Bemutatta azok lehetséges alapanyagait, előállításuk kémiaiáját, továbbá összefoglalta az együttes feldolgozás katalizátorairól, valamint az eljárásokról és azok paramétereiről rendelkezésre álló adatokat.

Kutatási tevékenysége során bio-komponens tartalmú Diesel-motorok hajtására alkalmas motorhajtóanyagok előállítását vizsgálta növényolajok és gázolajok egy katalitikus lépésben való együttes hidrogénezésével.

Ennek során tanulmányozta az alapanyagok összetételének és a műveleti paraméterkombinációk hatását a termékek hozamára és a céltermékek alkalmazástechnikai tulajdonságaira. Vizsgálta az elegy alapanyag triglicerid-, kén- és aromástartalmának és a gázolaj komponens forrásponttartományának hatását az együttes átalakításra.

Megállapította, hogy a vizsgált NiMo/Al₂O₃ katalizátorok alkalmasak triglicerid tartalmú gázolajok feldolgozására. A megfelelő összetételű alapanyagok megválasztásával a kedvezőnek talált műveleti paraméterkombinációk alkalmazása esetén a nagy hozammal előállított bio-komponens tartalmú céltermékek főbb tulajdonságai kielégítették a dízelgázolaj szabvány előírásait.

Igazolta, hogy a fosszilis eredetű alapanyag komponensei nem befolyásolják a trigliceridek átalakítását, mivel azok reakciósebessége nagyobb a gázolajok heteroatom eltávolító és aromástelítő reakcióinál. Azonos körülmények között a gázolajokhoz hozzáadott trigliceridek azonban csökkentik a kéneltávolító reakciók hatékonyságát, mivel a heteroatom eltávolító reakciók a katalizátor azonos aktív helyein mennek végbe, és a triglicerid komponensek jelentősen növelik az alapanyag elegyek összes heteroatom-tartalmát, és így csökken a hidrogénfelesleg is. A szakirodalomban javasolt eljárások és kísérleti eredményei alapján elkészítette az eljárás kőolajfinomítói környezetbe illeszthető általános folyamatábráját.

Kulcsszavak: bio-motorhajtóanyagok, együttes feldolgozás, hidrogénezés

**PRODUCTION OF MODERN FUEL FOR DIESEL ENGINES
BY COMBINED QUALITY IMPROVEMENT
OF VEGETABLE OILS AND GAS OILS**

CSABA TÓTH

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

ABSTRACT

In the PhD dissertation the necessity and the importance of fuels containing bio-components primarily that of the diesel fuels with increased paraffin content produced by co-hydrogenation of vegetable oils with gas oils was described. It was presented their possible feedstocks and process chemistry, as well as summarized the available information on catalysts, technologies and process parameters for co-processing.

During the research and development activity the production of diesel fuels containing bio-components was investigated by co-hydrogenation of vegetable oils with gas oils in one catalytic step.

In the course of this work the yield of the products and the application properties of the main products as a function of the applied composition of the feedstocks and process parameter combinations were investigated. The effect of the triglyceride, sulfur and aromatic content of feedstocks and the boiling point range of the gas oil feedstock components on the co-processing were examined.

It was found that the tested NiMo/Al₂O₃ catalysts were suitable for processing of gas oils containing triglycerides. By appropriate selection of the composition of feedstocks and by using the advantageous process parameter combinations the main properties of the high yield target products containing bio components were satisfied the requirements of the diesel fuel standard.

It was found that the fossil feedstock component does not affect the conversion of triglycerides, as their reaction speed is higher to the heteroatom removal and aromatic saturation reactions of the gas oils. Under the same conditions the triglycerides added into the gas oils reduce the efficiency of the sulphur removal reactions, whereas the heteroatom removal reactions take place in the same active sites of the catalyst and the triglyceride components significantly increase the total heteroatom content of the feedstock mixtures and thus significantly decreasing the surplus of hydrogen. The general process flow chart of the technology which can be integrated into a refinery environment was prepared based on the processes proposed in the literature and based on the experimental results.

Keywords: biofuel, co-processing, hydrogenation

HERSTELLUNG MODERNER KRAFTSTOFFE FÜR DIESELMOTOREN DURCH GEMEINSAME QUALITÄTSVERBESSERUNG VON PFANZENÖLEN UND GASÖLEN

CSABA TÓTH

Pannonische Universität
MOL Lehrstuhl für Mineralöl und Kohleverarbeitung

ABSTRACT

Die Dissertation beschäftigt sich mit der Notwendigkeit und Bedeutung der Kraftstoffe mit Bio-Komponenten, unter anderem um die Dieselmotoren mit erhöhtem Paraffingehalt, die bei gemeinsamer Hydrierung von Pflanzenölen und Gasölen hergestellt werden. Die Dissertation stellt die möglichen Rohstoffe sowie die chemische Prozesse der Herstellung vor und fasste weiterhin die Daten über die Katalysatoren für die gemeinsame Verarbeitung sowie über die Verfahren und deren Betriebsparameter zusammen.

Während der Forschungstätigkeit wurde die Herstellung von Kraftstoffen für Dieselmotoren mit Bio-Komponenten mit kombinierter Hydrierung von Pflanzenölen und Gasölen in einer katalytischen Stufe untersucht.

Dabei wurden die Wirkung der Rohstoffzusammensetzung und der Betriebsparameterkombinationen auf die Ausbeute von den Produkten und die anwendungstechnischen Eigenschaften der Zielprodukte untersucht/beobachtet/beleuchtet. Die Wirkung des Triglycerid-, Schwefel- und Aromatengehalts der Rohstoffmischung und sowie die des Siedebereichs der Gasölkomponenten wurde bei kombinierter Verarbeitung untersucht/analysiert.

Es wurde festgestellt, dass die untersuchten NiMo/Al₂O₃-Katalysatoren für die Verarbeitung der Gasöle mit Triglyceridgehalt geeignet sind. Durch geeignete Rohstoffzusammensetzung und bei der Verwendung von als vorteilhaft geltende Prozessparameterkombinationen erfüllten die hoher ausbeute hergestellt Zielprodukte mit Bio-Komponentengehalt die Haupteigenschaften der Vergaben der Dieselmotorenkraftstoffnorm.

Es wurde festgestellt, dass die fossilen Rohstoffkomponenten keinen Einfluss auf die Konvertierung von Triglyceriden haben, da ihre Reaktionsgeschwindigkeit höher als die der Heteroatomfernungs- und Aromatensättigungs-Reaktionen der. Unter den gleichen Bedingungen reduzieren die zu den Gasölen hinzugefügten Triglyceride jedoch die Effizienz der Schwefelentfernungsreaktionen, während die Heteroatomfernungs-Reaktionen in der gleiche aktive Zentren des Katalysators erfolgen und die Triglycerid-Komponenten so den gesamten Heterogehalt der Rohstoffmischung wesentlich erhöhen und damit auch der Wasserstoffüberschuss abnimmt. Auf Basis der in der Literatur vorgeschlagenen Verfahren und Versuchsergebnisse wurde das allgemeine Prozessflussdiagramm vorbereitet und an die Umgebung der Raffinerie angepasst.

Schlüsselwörter: Biokraftstoffe, gemeinsame Verarbeitung, Hydrierung