

УДК 661.123 665.6/7

ПОЛУЧЕНИЕ «ЗЕЛЕННОГО ДИЗЕЛЯ» И «ЗЕЛЕННОГО БЕНЗИНА» В ПРОЦЕССЕ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ХЛОПКОВОГО МАСЛА

М.М. Аббасов, Т.А. Маммадова, Х.Ш. Теюбов, А.Р. Гасанова,
Н.Э. Мовсумов, З.Г. Кочарли, С.А. Мамедханова, В.М. Аббасов

*Институт нефтехимических процессов им акад.Ю Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: anipc@dcacs.ab.az*

Исследован дизельный вариант процесса легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и его 5-20%-ных смесей с хлопковым маслом при температуре 410 °С, давлении водорода 5.0 МПа с использованием в качестве катализатора каталитической системы на основе цеолитсодержащего катализатора крекинга Омникат-210П и модифицированных оксидами переходных металлов нанотрубок галлоизитов HNiO , HCoO и HMoO . Выявлено, что выходы бензиновой фракции составляют 17% масс, дизельной фракции 42% с общим содержанием серосодержащих соединений в этих фракциях 0.0045-0.0025% масс. и 0.0035-0.0025% масс соответственно.

Ключевые слова: «зеленый бензин», «зеленый дизель», гидроочистка, гидрокрекинг, растительные масла

ВВЕДЕНИЕ

Перспективным процессом получения автомобильных топлив на базе растительного сырья могут служить процессы получения таких видов топлив, как «зеленый бензин» и «зеленый дизель». Основными преимуществами данных процессов является возможность вовлечения растительного сырья непосредственно в многотоннажные процессы гидроочистки среднестиллатных фракций и каталитического крекинга вакуумного газойля на современных нефтеперерабатывающих заводах, без дополнительных вложений в строительство биодизельных заводов и последующим обеспечением необходимой инфраструктуры для смешивания биодизеля и минерального дизельного топлива [1-10].

Для получения «зеленого бензина» растительные масла смешиваются с вакуумным газойлем и подаются на процесс каталитического крекинга с использованием соответствующих катализаторов крекинга при температурах 480-520 °С. В зависимости от жесткости температурного режима и типа исполь-

зуемых катализаторов целевыми продуктами могут быть бензиновые фракции и газы каталитического крекинга с высоким содержанием непредельных углеводородов в качестве сырья для нефтехимии.

Имеющиеся на сегодняшний день технологии получения «зеленого дизеля» основываются на вовлечении растительных масел в процесс гидроочистки минерального дизельного топлива и разрабатываются в основном в двух направлениях: либо это совместная переработка растительных масел и дизельного дистиллята на установке гидроочистки с предварительной обработкой растительных масел [11-20], либо это строительство отдельной установки для каталитической гидрообработки растительных масел и жиров с последующим компаундированием их с гидроочищенной дизельной фракцией.

Процесс гидрообработки масел и жиров протекает по двум параллельным маршрутам: гидродеоксигенация и декарбоксилирование/декарбонилирование.

При протекании процесса по механизму декарбоксилирования и декарбонилирования продукты реакции состоят из алкановых углеводородов с длиной углеродной цепи на один атом углерода короче, чем длина цепи жирной кислоты в молекуле триглицерида.

Несколько иная картина наблюдается при протекании процесса по маршруту гидродеоксигенирования. Продукты реакции при этом состоят из углеводородов с длиной углеродной цепи равной длине углеродной цепи исходной молекулы жирной кислоты, т.е. при этом не происходит потери одного атома углерода в виде выделяющегося моно- или диоксида углерода, однако при реакциях деоксигенирования выделяются сразу две молекулы воды, что плохо сказывается на сроках эксплуатации катализаторов гидрокрекинга. Кроме того, для протекания процесса по маршруту деоксигенирования требуется в 4 раза больше водорода, чем для маршрута декарбоксилирования, что, конечно же, сказывается на удорожании процесса [21-28].

Следует отметить, что на сегодняшний день, дизельные топлива, получаемые в

результате гидроочистки дизельных фракций с содержанием в них до 30% вторичных дистиллятов не удовлетворяют требованиям перспективных стандартов Евро-4 и Евро-5 как по содержанию серы, так и по содержанию ароматических углеводородов. И если использование катализаторов гидроочистки серии АГКД позволяет получать дизельные топлива с содержанием серы около 50 м.ч., то содержание ароматических углеводородов в таких топливах составляет 25-27% масс, что значительно превышает допустимые стандартами нормы.

В связи с этим в последнее время интерес нефтепереработчиков к процессам гидрокрекинга соответствующих нефтяных фракций значительно вырос, и актуальность этого процесса остается темой дня.

С учетом вышеприведенных данных нами была поставлена цель осуществления процесса гидрооблагораживания смеси вакуумного газойля с растительными маслами с возможностью одновременного получения как бензиновых, так и дизельных фракций или их компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осуществления поставленной цели исследован двухступенчатый процесс легкого гидрокрекинга вакуумного газойля в смеси с 10-20% хлопкового масла при температуре 350-440°C, давлении водорода 2.0-5.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 0.5-1.5 ч⁻¹ соотношении водород:сырье 1000 нм³/м³ с использованием в качестве катализаторов деме­таллизации природных нанотрубок галлоизитов, в качестве катализаторов гидрокрекинга каталитические системы галлоизит+NiO (HNiO), галлоизит+CoO (HCoO), галлоизит+MoO (HMoO) в сочетании с катализаторами крекинга Омникат-210П.

На первой ступени процесса сырье (смесь вакуумного газойля и хлопкового масла) подается в реактор на первый каталитический слой, состоящий из

нативных нанотрубок галлоизитов и затем поступает на нижеследующий каталитический слой, состоящий уже из обогащенных оксидами никеля, кобальта и молибдена нанотрубок галлоизитов при температуре 380 °С и давлении водорода 2.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.5 ч⁻¹, где происходит частичное гидрирование и деме­таллизация сырьевой смеси. После этого гидрокатализат, полученный на первой ступени, подвергается процессу гидрирования во втором реакторе при следующих условиях: температура 410 °С, давление водорода 5.0 МПа, массовая скорость подачи сырья 0.5 ч⁻¹, соотношении водород:сырье 1000 нм³/м³. Гидрокатализат первой ступени подается в реактор с неподвижным слоем катализатора, где в качестве первого слоя

выложены галлоизиты, допированные оксидами переходных металлов, затем следует слой промышленного катализатора крекинга Омникат-210П, после чего сырье вновь проходит через слой допированных галлоизитов HNiO , HCoO , HMoO .

Материальный баланс процесса легкого гидрокрекинга предварительно очищенного на первой ступени смеси вакуумного газойля с содержанием в нем 5-20% хлопкового масла приведен в табл. 1.

Табл. 1. Материальный баланс процесса легкого гидрокрекинга предварительно очищенного на первой ступени смеси вакуумного газойля с содержанием в нем 5-20 % хлопкового масла

Взято, % масс					
Вакуумный газойль	100	95	90	85	80
растительное масло	0	5	10	15	20
водород	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Всего	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0
Получено, % масс					
газы	3.6	3.8	3.8	3.9	4.0
Бензиновая фракция 35-200 °С	10.8	12.7	13.6	14.9	16.1
Дизельная фракция 200-350 °С	29.7	31.6	33.8	38.4	42.6
Вакуумный газойль >350 °С	55.0	50.5	47.6	41.2	35.7
кокс	1.5	1.8	2.0	2.2	2.2
потери	1.4	1.6	1.2	1.4	1.4
Всего	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0
Конверсия вакуумного газойля, %	45.0	46.8	47.2	51.5	55.7
Конверсия хлопкового масла, %	0	80.0	86.0	92.0	96.5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из представленных в табл. 1. данных, в процессе легкого гидрокрекинга смеси вакуумного газойля добавление в его состав хлопкового масла в количестве 5-20% масс. приводит к улучшению показателей процесса и увеличению выхода топливных фракций. При этом прирост в выходе наблюдается практически для всех полученных фракций.

Так, например, самый малый прирост наблюдается для газовой фракции и составляет 0.2-0.6 % масс. Прирост для

бензиновой фракции более заметен и составляет 1.9-5.3% масс. Наибольший прирост наблюдается для дизельной фракции и составляет 1.9-12.9% масс. и увеличивается с увеличением содержания хлопкового масла в составе перерабатываемого вакуумного газойля.

Если обратить внимание на конверсию вакуумного газойля и хлопкового масла, то становится понятным, что добавление растительного масла в состав вакуумного газойля приводит к увеличению его конверсии независимо от

конверсии самого растительного масла, т.е. прирост в выходе топливных фракций обусловлен не только превращением молекул жирных кислот хлопкового масла, но и за счет дополнительного расщепления самого вакуумного газойля.

В целом, в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля (ВГ) в

чистом виде и в смеси с 5-20% масс. хлопкового масла (ХМ) в результате двух ступеней можно получить до 17% бензиновой и 42-43% дизельной фракции.

Физико-химические показатели полученных катализата и топливных фракций, выделенных из него, приведены в табл. 2 и 3.

Табл. 2 . Качественные показатели гидрокатализата

Показатели	Перерабатываемое сырье				
	ВГ	ВГ +5% ХМ	ВГ +10% ХМ	ВГ +15% ХМ	ВГ +20% ХМ
Плотность при 25°C кг/м ³ , не более	894.3	893.6	892.2	891.5	890.0
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 50°C, не более	18.2	17.4	16.3	15.8	15.2
Углеводородный состав, % масс.					
Парафино-нафтеновые	67.3	68.3	69.5	70.7	71.5
ароматические	32.7	31.7	30.5	29.3	28.5
Кислотность, мгКОН/100см ³ топлива, не более	0.2	0.3	0.3	0.4	0.4
Общее содержание серы, % масс., не более	0.031	0.029	0.028	0.026	0.023

Табл. 3. Качественный состав бензиновой, дизельной и газойлевой фракций процесса легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и его 5-20% смесей с хлопковым маслом

Показатели	Перерабатываемое сырье				
	ВГ	ВГ +5% ХМ	ВГ +10% ХМ	ВГ +15% ХМ	ВГ +20% ХМ
	Бензиновая фракция				
Плотность при 25°C кг/м ³ , не более	725.2	724.3	725.1	724.2	725.6
Углеводородный состав, % масс.					
Парафиновые	41.0	40.8	39.9	38.0	37.5
нафтеновые	40.6	41.8	42.5	43.7	44.5
ароматические	18.4	17.4	17.6	18.3	18.0
Октановое число (и.м)	78	79	79	80	80
Кислотность, мгКОН/100см ³ топлива, не более	0.3	0.4	0.5	0.5	0.6
Общее содержание серы, % масс., не более	0.0045	0.0040	0.0035	0.0025	0.0025

	Дизельная фракция				
Плотность при 15°C кг/м ³ , не более	845.0	844.2	843.6	842.6	842.0
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 20°C, не более	4.9	4.7	4.5	4.2	4.0
Углеродородный состав, % масс.					
Парафиновые	49.0	54.6	56.9	58.4	60.8
нафтеновые	32.4	28.1	27.0	26.2	25.1
ароматические	18.6	17.3	16.1	15.4	14.1
Кислотность, мгКОН/100см ³ топлива, не более	0.4	0.8	1.2	1.7	1.9
Общее содержание серы, % масс., не более	0.0035	0.0030	0.0025	-	-
Цетановое число	50	51	51	52	52
	Газойлевая фракция				
Плотность при 25°C кг/м ³ , не более	900.4	899.0	897.8	896.6	895.4
Кинематическая вязкость, мм ² /с при 50°C, не более	26.7	25.4	24.3	22.3	22.0
Углеродородный состав, % масс.					
Парафино-нафтеновые	60.8	61.2	61.7	61.0	61.3
ароматические	39.2	38.8	38.3	39.0	38.7
Общее содержание серы, % масс., не более	0.0085	0.0074	0.0068	0.0060	0.0055

Как видно из представленных в табл. 3 данных, полученный в результате второй ступени гидрокатализат имеет степень обессеривания 85-90%. Остаточное содержание серосодержащих соединений не превышает 0.0025-0.0035% масс. При этом он имеет меньшую плотность и меньшее содержание ароматических углеводородов по сравнению с исходным вакуумным газойлем.

Изучение качественных характеристик полученных бензиновых фракции показывает, что качество их практически идентично для всех видов переработанного сырья и не зависит от количества добавленного в состав вакуумного газойля хлопкового масла, что еще раз подтверждает, что жирные кислоты

растительных масел в указанных условиях проведения процесса перерабатываются, в основном, в углеводороды дизельного ряда и вторичного крекинга при вышеприведенных условиях проведения процесса не происходит.

Несмотря на невысокое содержание ароматических углеводородов и отсутствие ненасыщенных соединений в составе получаемых бензиновых фракций, октановое число последних составляет 78-80 пунктов при общем содержании серы не выше 0.0045-0.0025% масс.

Дизельные фракции, полученные в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и его смеси с 5-20% хлопкового масла, практически полностью удовлетворяют требованиям стандарта EN-

590 с минимальным содержанием серы 35 м.ч. при переработке чистого вакуумного газойля и 25 м.ч. при добавлении в состав сырья до 20 % растительных масел.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлена возможность одновременного получения «зеленого дизеля» и «зеленого бензина» с выходами 43 и 17% соответственно при

улучшении качества получаемых топливных фракций и увеличении их ресурсов на 5-20% за счет ненефтяного сырья. Остаточная малосернистая фракция, выкипающая выше 350 °С, является превосходным сырьем для традиционного процесса каталитического крекинга для получения бензиновых фракций и C₃-C₄ углеводородных газов.

REFERENCES

1. Mota S.A., Mancio A.A. Borges L.E.P., Machado N.T. Production and characterization of green gasoline obtained by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis*, Jacq.) in a pilot plant. *Scientia Plena*. 2014, vol. 13, no. 1, pp.1-13.
2. Saada A., Ratanawilaia S., Tonguraia S. Catalytic Conversion of Pyrolysis Tar to Produce Green Gasoline-Range Aromatics. *Energy Procedia*. 2015, vol. 79, pp. 471 – 479.
3. Mortensen P.M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Appl. Catal. A: General*, 2011, vol. 407, no.2, pp. 1-19.
4. Wang S. et al. Biogasoline Production from the Co-cracking of the Distilled Fraction of Bio-oil and Ethanol. *Energy Fuels*. 2013, vol. 28, no.1, pp. 115-122.
5. Bi P. et al. Production of aromatics through current-enhanced catalytic conversion of bio-oil tar. *Bioresource Technol.* 2013, vol. 136, pp. 222-229.
6. Zhao Y. et al. Aromatics Production via Catalytic Pyrolysis of Pyrolytic Lignins from Bio-Oil. *Energy Fuels*. 2010, vol. 24, no.10, pp. 5735-5740.
7. Valle B. et al. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons. *Appl. Catal. B-Environ.* 2010, vol. 100, no. 1-2, pp. 318-327.
8. Kubátová A, Luo Y., Štátová J. et al. New Path in the Thermal Cracking of Triacylglycerols (Canola and Soybean Oil). *Fuel*. 2011, vol.90, pp. 2598-608.
9. Kovacs S, Kasza T, A. T, Horbath I.W, Hancsók J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chem. Eng. J.* 2011. doi:10.1016/j.cej.2011.05.110.
10. Sotelo-Boyás R., Liu Y., Minowa T. Renewable. Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zelite and NiMo/Al₂O₃. *Catalysts. Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, vol. 50, no. 5, pp. 2791-2799.
11. Future Roles of FCC and Hydroprocessing Units in Modern Refineries. Hydrocarbon Publishing Company, 2010. <http://www.hydrocarbonpublishing.com/ReportP/ht.php>.
12. Choudhary T.V, Phillips C.B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*. 2011, vol. 397, no. 1-2, pp. 1-12.
13. Bezergianni S., Kalogianni A., Vasalos I.A. Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production. *Bioresource Technology*. 2009, vol. 100, no.12, pp. 3036-42.
14. Jinwen Ch., Farooqi H., Fairbridge C. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and vacuum gas oil blends. *Energy and Fuels*. 2013, no. 27, pp. 3306–3315.
15. Choudhary T.V., Phillips C.B. Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*. 2013, vol. 397, pp. 1–12.

16. Furimsky E. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today*. 2013, vol. 217, pp. 13–56.
17. James G.H., Handwerk G.E., Kaiser M.J. Petroleum refining, Technology and economics, 5. Edition. CRC Press. 2012, ISBN:0-8493-7038-8.
18. Tian N., Li Sh., Yang Ch. Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008, vol. 16, no. 3, pp. 394-400.
19. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2011, vol. 407, pp. 1–19.
20. Chen J., Farooqi H., and Fairbridge C. Experimental Study on Co-hydroprocessing Canola Oil and Heavy Vacuum Gas Oil Blends. *Energy Fuels*. 2013, vol. 27, no. 6, pp. 3306–3315.
21. Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G. et al. Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. *Energy Fuels*. 2010, vol. 24, no. 1, pp. 707–717.
22. Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. Fluid Catalytic Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review. *Energy and Fuels*. 2012, vol. 26, pp. 5355-5372.
23. Zhao X., Roberie T. ZSM-5 Additive in Fluid Catalytic Cracking. 1. Effect of Additive Level and Temperature on Light Olefins and Gasoline Olefins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, vol. 38, pp. 3847-3853.
24. Hu R., Cheng W.C., Weatherbee G. Effect of Hydrocarbon Partial Pressure on Propylene Production in the FCC. AM-08-51, presented at the 2008 AFPM National Meeting, March 9-11, 2008, San Diego, CA.
25. Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A. Catalytic Conversion of Vegetable Oils in a Continuous FCC Pilot Plant. *Fuel Processing Technology*. 2011, vol. 92, pp. 2305-2311.
26. Marinangeli R, Marker T., Petri J. et al. Opportunities for Biorenewables in Oil Refineries: / Final Technical Report,” DOE Award #DE-FG36- 05GO15085, UOP, 2016.
27. Corma A, Huber G.W., L. Sauvanaud I. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. *Journal of Catalysis*. 2007, vol. 247, pp. 307–327.
28. Miguel F., Mercader M.J., Groeneveld S.R.A. et al. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, vol. 96, pp. 57–66.

OBTAINING OF “GREEN DIESEL” AND “GREEN GASOLINE” IN THE PROCESS OF LIGHT HYDROCRACKING OF VACUUM GASOIL WITH COTTONSEED OIL

**M.M. Abbasov, T.A. Mammadova, Kh.Sh. Teyubov, A.R. Hasanova,
N.E. Movsumov, Z.Q. Kocharli, S.A. Mammadkhanova, V.M. Abbasov**

*Acad. Yu.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

The diesel version of the process of light hydrocracking of vacuum gasoil and its 5-20% mixture of cottonseed oil at the temperature of 410 °C, hydrogen pressure 5.0 MPa with the use of catalytic system as catalyst on the basis of zeolite containing catalysts of cracking Omnikat-

210П and modified transitional metal nanotubes of halloizites HNiO, HCoO and HMoO. It revealed that the output of gasoline fraction is 17% mass; diesel fraction – 42% with total content of sulfur-containing compounds in these fractions - 0.0045-0.0025% mass and 0.0035-0.0025% mass, respectively.

Keywords: "green gasoline", "green diesel", hydrotreating, hydrocracking, vegetable oils

VAKUM QAZOYLUNUN PAMBIQ YAĞI İLƏ QARIŞIĞININ YÜNGÜL HİDROKREKİŇ PROSESİNDƏN "YAŞIL DİZEL" VƏ "YAŞIL BENZİN" –İN ALINMASI

**M.M. Abbasov, T.A. Məmmədova, X.Ş. Teyubov, A.R. Həsənova,
N.E. Mövsumov, Z.G. Köçərli, S.A. Məmmədخانова, V.M. Abbasov**

AMEA akademik. Yu.G. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: anipc@dcacs.ab.az

Vakum qazoylunun və onun 5-20% pambiq yağı ilə qarışıqlarının yüngül hidrokrekinq prosesində 410 °C, 5.0 MPa hidrogen təzyiqində, seolit tərkibli Omnikat-210 P və keçid metalları oksidləri ilə modifikasiya olunmuş təbii halloizit nanoborularından HNiO, HCoO və HMoO katalizator kimi istifadə etməklə dizel yanacağıının alınması variantı tədqiq olunub. Təyin edilib ki, bu prosesdə benzin fraksiyasının çıxımı 17%, dizel fraksiyasının çıxımı 42% kütlə təşkil edir və bu fraksiyalarda kükürdün miqdarı müvafiq olaraq 0.0045-0.0025% küt. və 0.0035-0.0025% küt. təşkil edir.

Açar sözlər: "yaşıl benzin", "yaşıl dizel", hidrotəmizləmə, hidrokrekinq, bitki yağları

Поступила в редакцию 01.02.2018.