

УДК 661.123 665.6/7

ПОЛУЧЕНИЕ «ЗЕЛЕНОГО ДИЗЕЛЯ» И «ЗЕЛЕНОГО 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. Ходжаслы, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az

Исследован дизельный вариант процесса легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и его 5-20%-ных смесей с хлопковым маслом при температуре 410 °C, 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 HMnO. Выявлено, что выходы бензиновой фракции составляют 17% масс, дизельной фракции 42% с общим содержание 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 среднедистиллатных 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 °C. В зависимости от жесткости температурного режима и типа используемых

каталитиков 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 оказывается 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, оказывается 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 вышеупомянутых данных нами была поставлена цель осуществления процесса гидроблагораживания 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 (HMnO) в сочетании с катализаторами крекинга Омникат-210П.

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

нативных нанотрубок галлоизитов и затем поступает на нижеследующий катализитический слой, состоящий уже из обогащенных оксидами никеля, кобальта и молибдена нанотрубок галлоизитов при температуре 380 °C 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 °C, 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, HMnO.

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 °C	10.8	12.7	13.6	14.9	16.1
Дизельная фракция 200-350 °C	29.7	31.6	33.8	38.4	42.6
Вакуумный газойль >350 °C	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
Углеводородный 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
Углеводородный 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 фракций 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 содержание 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 °C, 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. Kubátova 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/Zeolite 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-

210P and modified transitional metal nanotubes of halloizites $HNiO$, $HCoO$ and $HMnO$. 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 HİDROKREKİNG PROSESİNĐƏN "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. Məmmədxanova, V.M. Abbasov***

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

Vakum qazoylunun və onun 5-20% pambıq yağı ilə qarışıqlarının yüngül hidrokreking prosesində 410 °C, 5.0 MPa hidrogen təzyiqində, seolit tərkibli Omnikat-210 P və kecid metalları oksidləri ilə modifikasiya olunmuş təbii halloizit nanoborularından $HNiO$, $HCoO$ və $HMnO$ katalizator kimi istifadə etməklə dizel yanacağının alınması variantı tədqiq olunub. Təyin edilib ki, bu prosesdə benzин fraksiyاسının çıxımı 17%, dizel fraksiyاسının çıxımı 42% kütlə təşkil edir və bu fraksiyalarda kükürdün miqdari müvafiq olaraq 0.0045-0.0025% küt. və 0.0035-0.0025% küt. təşkil edir.

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

Поступила в редакцию 01.02.2018.