

УДК 6656/7

## ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ СМЕСЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО, СИНТЕТИЧЕСКОГО И НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2016 г. Л. А. Гуляева\*, О. И. Шмелькова, В. А. Хавкин, О. М. Мисько, Р. Э. Болдушевский

ОАО “Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти”, Москва

\*E-mail: GulyaevaLA@vniinp.ru

Поступила в редакцию 25.06.2016 г.

Исследован процесс совместного гидрооблагораживания продуктов пиролиза и синтетической нефти Фишера–Тропша с нефтяным дизельным дистиллятом при давлении 5–8 МПа и температуре 330–370°C в присутствии традиционного катализатора гидроочистки  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , и выявлены закономерности изменения физико-химических характеристик получаемых продуктов. Показана принципиальная возможность вовлечения продуктов пиролиза и синтетической нефти для получения дизельного топлива класса К5 при содержании альтернативного компонента 20 и 30 об. % соответственно.

**Ключевые слова:** древесная биомасса, жидкий продукт пиролиза, синтетическая нефть, нефтяной дизельный дистиллят, гидрооблагораживание, гидродеоксигенация, компонент дизельного топлива.

DOI: 10.7868/S0028242116060241

В настоящее время усиленными темпами создается новая высокоэффективная и чистая энергетика, которая позволит решить проблему зависимости от ископаемых топлив за счет использования возобновляемых источников энергии. Лидерами в этой области являются США, Германия и Испания (24.7; 11.7 и 7.8% от мирового потребления альтернативной энергии), в то время, как на Россию приходится лишь 0.1% [1]. При производстве альтернативных видов моторных топлив, в том числе дизельных, в первую очередь предпочтение отдается растительной биомассе в связи с ее широкой распространенностью и экологической безопасностью. Одним из первых промышленных биотоплив, так называемого первого поколения, являлся “биодизель” из растительных масел путем переэтерификации [2–4]. Особое место занимают разработки, связанные с процессом гидродеоксигенации растительного масла с превращением триглицеридов в *n*- и *изо*-алканы и использованием “гидрированного возобновляемого дизеля” как компонента товарных дизельных топлив [5–7].

В последнее время преимущество отдается растительной биомассе третьего поколения, не конкурирующей с пищевым сектором: отходам деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной промышленности, отходам сельского хозяйства, древесине, торфу и т.п. Получаемая сегодня биопродукция предназначена в основном для разви-

тия малой энергетики, снижения эмиссии парниковых газов и производства альтернативных видов топлива с улучшенными экологическими характеристиками.

Среди современных технологий производства синтетических жидких топлив из растительной биомассы наиболее перспективны процессы пиролиза и газификации с получением синтез-газа, являющегося сырьем для получения синтетической нефти методом Фишера–Тропша (ФТ).

Введение в древесную биомассу углеводородов нефтяного происхождения, образующих в процессе пиролиза свободные радикалы, интенсифицирует образование жидких и газообразных продуктов и улучшает их качество. В работах ряда авторов представлены результаты термической конверсии тяжелых углеводородов в смеси с отходами деревообрабатывающей промышленности [8–11].

Синтез Фишера–Тропша – вторая стадия большинства процессов получения синтетической нефти из альтернативного сырья (природный газ, уголь, биомасса и т.д.) в результате реакции олигомеризации. Для получения керосиногазойлевых (среднедистиллятных) фракций используют обычно кобальтсодержащие катализаторы, проявляющие селективность в реакциях синтеза *n*-алканов и обеспечивающие получение синтетических углеводородов  $\text{C}_5^+$  с меньшим количеством кислородсодержащих соединений [12, 13]. Средние синтетические дистилляты вслед-

**Таблица 1.** Основные физико-химические свойства сырьевых компонентов

Наименование показателя	Значение показателя		
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3
Пределы выкипания, °С	180–350	140–350	180–350
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	871	754	851
Содержание серы, мас. %	1.64	Отсутствие	0.28
Содержание ароматических углеводородов, мас. %, в т. ч. полициклические	28.1 10.4	Отсутствие	26.5 7.9
Температура застывания, °С	–22	– 2	–16.4
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	14.72	11.99	6.11
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100г	16.3	33.4	4.0
Цетановый индекс	48.0	66.5	50.4

Примечание: сырье 1 (растительный компонент) – среднестиллятная фракция пиролиза смеси опилки/мазут(1/3); сырье 2 (синтетический компонент) – среднестиллятная фракция синтетической нефти ФТ; сырье 3 (нефтяной компонент) – пря-могонный дизельный дистиллят.

стве высоких цетановых характеристик и отсутствия ароматических углеводородов, серо- и азотсодержащих соединений отличаются, с одной стороны, улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами, а, с другой стороны, имеют более низкую плотность и содержат большое количество олефинов и кислородсодержащих соединений.

Для получения компонентов товарных дизельных топлив синтетические жидкие топлива, полученные из растительного сырья, необходимо подвергать каталитическому гидрооблагораживанию. Основной фактор активности катализаторов в процессе гидродеоксигенации высокомолекулярных кислородсодержащих ароматических соединений – сохранение стабильности носителя при повышенных температурах в кислой среде, что обусловлено возможностью разрушения носителя с образованием растворимых соединений с кислородорганическими компонентами [14–16]. Наиболее часто при гидродеоксигенации растительного сырья используют традиционные сульфидированные алюмоникель- или алюмокобальт-молибденовые (АНМ или АКМ) катализаторы гидроочистки, однако в отсутствие серосодержащих соединений данные катализаторы быстро теряют свою активность за счет зауглероживания и замещения серы в сульфидной структуре кислородом [17]. Для обеспечения их стабильной работы в реакционную среду необходимо вводить сернистые соединения, либо перерабатывать растительное сырье совместно с нефтяными фракциями.

Цель настоящей работы – изучение основных закономерностей процесса совместного гидрооблагораживания растительного, синтетического и нефтяного сырья в присутствии традиционного катализатора гидроочистки с целью получения компонента дизельного топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования по изучению процесса гидрооблагораживания проводили на лабораторной микропилотной гидрогенизационной установке проточного типа в атмосфере водорода в диапазоне давления 5–8 МПа и температур 330–370°С при объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup> и соотношении водород/сырье 500 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Катализатор – кобальтмолибденовая композиция (СоМо/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), поскольку кобальт более устойчив к отравлению водой. Процесс проводили на промышленном катализаторе гидроочистки марки АГКД-400 (по паспорту: содержание оксидов активных металлов 14.2 мас.%, индекс прочности 2.3, диаметр гранул 1.3–1.8 мм, насыпная плотность 700 кг/м<sup>3</sup>). Предварительно катализатор был сульфидирован смесью керосина с диметилдисульфидом. Загрузка катализатора 20 см<sup>3</sup>.

Гидрооблагораживанию подвергали среднестиллятную фракцию синтетической нефти компании ООО “ИНФРА” или продукта совместного пиролиза опилок с мазутом (соотношение 1/3), полученного в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, в смеси с прямогонным дизельным дистиллятом. Физико-химические характеристики сырьевых компонентов представлены в табл. 1.

Введение в сырье гидрооблагораживания нефтяного компонента позволило обеспечить выполнение требований по плотности, предъявляемых к дизельному топливу стандарта Евро (не более 855 кг/м<sup>3</sup> при 15°С). В случае гидрооблагораживания синтетической нефти, не содержащей сернистых соединений, добавление нефтяного компонента обеспечило также поддержание катализатора гидроочистки в активной сульфидной форме.

Для обеспечения однородности состава смеси тщательно перемешивали с помощью мешалки в

**Таблица 2.** Основные физико-химические свойства смесового исходного сырья процесса гидрооблагораживания

Наименование показателя	Значение показателя					
	сырье 1/сырье 3, об. %			сырье 2/сырье 3, об. %		
	10/90	20/80	30/70	15/85	30/70	50/50
Фракционный состав, °С:						
НК	201	198	192	175	143	132
10%(об.)	226	224	223	220	186	175
50% (об.)	285	282	278	276	273	271
90% (об.)	330	328	320	335	335	328
95% (об.)	341	334	336	351	51	340
КК	352	349	349	355	357	356
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	853	855	857	836	822	803
Содержание серы, мас. %.	0.420	0.560	0.695	0.242	0.204	0.148
Содержание ароматических углеводородов, мас. %:						
моноциклических	18.5	18.4	18.2	14.9	13.1	9.3
полициклических	8.1	8.4	8.6	7.6	5.5	4.0
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	6.98	7.83	8.71	6,88	7.87	8.87
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100г	8.2	9.5	10.6	8.0	10.4	15.9
Цетановый индекс	49.4	47.1	45.9	54.5	55.9	66.4

течение 10-ти мин и выдерживали при комнатной температуре в течение 2-х суток.

Для оценки возможности использования продуктов совместного гидрооблагораживания альтернативного и нефтяного сырья в качестве компонента дизельного топлива пробы анализировали по стандартным методикам по следующим показателям: плотность, содержание серы и полициклических ароматических углеводородов, кислотность, иодное число и цетановый индекс.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обеспечения плотности смесового сырья были приготовлены смеси среднестиллятных фракций пиролиза и синтетической нефти с прямымгонным дизельным дистиллятом с содержанием альтернативного компонента от 10 до 50 об. % (табл. 2).

В результате смешения фракции пиролиза опилки/мазут с нефтяным дистиллятом (сырье 1/сырье 3) показатели “кислотность” и “иодное число” уменьшились вдвое, а содержание полициклических ароматических углеводородов – на 20%. Содержание серы уменьшилось в 2.5–4.0 раза, но осталось на уровне 0.420–0.695 мас. % , что обеспечивало поддержание сульфидной формы катализатора.

Смешение фракции синтетической нефти с нефтяным дистиллятом (сырье 2/сырье 3) позволило уменьшить значение показателей “кислотность” в 1.4–1.7 раза и “иодное число” – в 2.1–4.2

раза. По сравнению с сырьем 2, не содержащим серу и ароматические углеводороды, содержание полициклических ароматических углеводородов в смесях не превысило 7.6 мас. %, а содержание серы составило 0.148–0.242 мас. %, что достаточно для поддержания сульфидной формы катализатора.

Ограничение доли альтернативного сырья в смеси связано с обеспечением нормируемого значения плотности для дизельных топлив и составило 30% для продукта пиролиза с учетом его повышенной плотности и 50% для синтетической нефти с учетом ее пониженной плотности.

Подбор оптимальных условий процесса проводили для смесового сырья, содержащего среднее значение альтернативного компонента, варьированием температурного режима и давления водорода, чтобы получить целевой продукт с содержанием серы менее 10 мг/кг. Объемная скорость подачи сырья (1 ч<sup>-1</sup>) и соотношение водород/сырье (500 об./об.) оставались неизменными величинами.

При практически одинаковом значении показателя “кислотность” в сырьевых смесях (табл. 2) в процессе гидрооблагораживания для смеси, содержащей фракцию синтетической нефти, снижение данного показателя составляет 97–99% уже при давлении 5–6 МПа, а в случае вовлечения фракции продуктов пиролиза снижение кислотности на 94% достигается лишь при давлении 8 МПа.

**Таблица 3.** Физико-химические свойства целевого продукта процесса гидрооблагораживания смеси альтернативного и нефтяного сырья

Наименование показателя	Значение показателя						Норма по ГОСТ 32511-2013 к ДТ-Л-К5
	сырье 1/сырье 3			сырье 2/сырье 3			
	10/90	20/80	30/70	15/85	30/70	50/50	
Условия процесса:							
– давление, МПа	8			6			
– температура, °С	360			360			
– объемная скорость подачи сырья, час <sup>-1</sup>	1			1			
– соотношение Н <sub>2</sub> /сырье, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	500			500			
Качество дизельного дистиллята							
Фракционный состав, °С:							
НК	161	159	155	159	142	134	
10 (об. %)	210	209	208	217	184	173	
50 (об. %)	278	276	272	273	270	268	
90 (об. %)	330	328	320	328	328	322	
95 (об. %)	349	342	344	349	349	338	
при 250°С перегоняется об. %							Не выше 360
при 350°С перегоняется об. %							Менее 65
							Не менее 85
Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	838	840	844	833	821	800	820–845
Содержание серы, мг/кг	6	10	25	15	9	5	Не более 10
Содержание ароматических углеводородов, % мас.:							
моноциклических	23.0	22.6	22.4	18.5	16.0	11.4	
полициклических	2.3	2.5	2.6	1.9	1.6	1.2	Не более 8
Кислотность, мг КОН/100 см <sup>3</sup>	0.35	0.45	0.69	Отсутствие			–
Иодное число, г I <sub>2</sub> /100г	1.20	1.50	2.00	0.14	0.18	0.28	–
Цетановый индекс	52.6	51.2	49.5	54.7	58.2	66.9	Не менее 46.0
Предельная температура фильтруемости, °С	–10	–11	–12	–7	–6	–4	Не выше: сорт А 5 сорт В 0 сорт С –5

Как известно, реакция гидрирования непредельных углеводородов является термодинамически равновесной. Во избежание превалирования реакций дегидрирования требуется подбор оптимального соотношения температуры и давления. Для обеспечения значения показателя “иодное число” менее 1.5 г I<sub>2</sub>/100 г для смеси, содержащий растительный компонент, потребовались более высокие температура и давление (360°С и 8 МПа) по сравнению с гидрированием смеси, содержащий синтетический компонент (350°С и 5 МПа).

На основе полученных результатов были выбраны оптимальные условия процесса гидрооблагораживания, при которых исследованы смеси альтернативного и нефтяного сырья при различных соотношениях компонентов. Характеристики

полученных целевых продуктов представлены в табл. 3. Как видно, полученный дизельный дистиллят имеет большой запас по таким показателям как “цетановый индекс” и “содержание полициклических ароматических углеводородов” для всех исследованных смесей.

В результате гидрооблагораживания смеси фракции пиролиза с прямогонным дизельным дистиллятом в соотношениях 10/90 и 20/80 (по объему) полученный целевой продукт по основным показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 32511, предъявляемым к летнему дизельному топливу класса К5. Для достижения нормированного содержания серы для смеси, содержащей 30% альтернативного компонента, требуются более жесткие условия процесса.

При гидрооблагораживании смеси фракции синтетической нефти с нефтяной дизельной фракцией для всех исследованных соотношений компонентов достигнута более глубокая степень гидрирования непредельных углеводородов (98%) по сравнению с переработкой смесового сырья, содержащего фракцию пиролиза (85%), и наблюдалось полное удаление кислородсодержащих соединений кислого характера.

Нормируемые значения по содержанию серы и плотности при 15°C достигнуты только для смеси с соотношением синтетического компонента к прямогонному дизельному топливу 30/70.

Таким образом, при проведении исследования совместного гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций пиролиза опилки/мазут (1/3) или синтетической нефти ФТ с прямогонным дизельным дистиллятом выявлена принципиальная возможность вовлечения данного альтернативного сырья в процесс получения дизельного топлива летнего класса К5 по схеме традиционного процесса гидроочистки на НПЗ. Для увеличения ресурсов производства дизельного топлива с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами за счет сырья ненефтяного происхождения можно рекомендовать добавление в состав исходного нефтяного сырья гидроочистки 20 об. % фракции 180–350°C пиролиза смеси опилки/мазут (1/3) или 30 об. % фракции 140–350°C синтетической нефти ФТ.

Данная работа была представлена в рамках российско-германского семинара “Термохимическая конверсия возобновляемого растительного сырья в топливо, химические продукты и полимерные материалы”, 16–19 ноября, 2015, Казань.

Прикладные научные исследования выполняются ОАО “ВНИИ НП” при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 гг.” в соответствии с Соглашением № 14.579.21.0061 о предоставлении субсидии по теме: “Разработка комплексной технологии переработки нефтяного и растительного сырья с получением дизельных топлив для арктических условий и авиационных керосинов” (уникальный идентификатор RFMEFI57914X0061).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Орси́к Л.С., Сорокин Н.Т., Федоренко В.Ф., Булагин Д.С., Мишуров Н.П.* Биоэнергетика: мировой опыт и прогнозы развития. М.: Росинформгазтех 2008. 404с.
2. *Марков В.А., Девянин С.Н., Семенов В.Г., Шахов А.В., Багров В.В.* Использование растительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях. М.: ООО НИЦ “Инженер”, 2011. 536 с.
3. *Ikilic C., Yucesu H.* // *Energy Sources*. 2006. V. 27. № 13. P. 1225.
4. *Зазуля А.Н., Нагорнов С.А., Романцова С.В., Малахов К.С.* // *Достижения науки и техники АПК*. 2009. № 12. С. 58–60.
5. *Crocker M.* // *RSC Energy and Environment Series*. 2010. № 1. 554 p.
6. *Snâre M., Kubicková I., Mâki-Arvela P., Erânen K., Murzin D.Yu.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 5708.
7. *Беренблюм А.С., Подопрелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А. Данюшевский В.Я., Флид В.Р.* // *Каталлиз в промышленности*. 2012. № 3. С. 84.
8. *Чернышева Е.А., Кожевникова Ю.В., Асаула В.Ю.* // *Теоретические и прикладные проблемы сервиса*. 2010. №3(36). С.3.
9. *Кузнецов Б.Н.* // *Журн. Рос.хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2003. Т. XLVIII. № 6. С. 83.
10. *Mercader F.M.* Pyrolysis oil upgrading for co-processing in standart refinery units. URL: [http://www.doc.utwente.nl/74369/1/thesis\\_F\\_de\\_Miguel\\_Mercade.pdf](http://www.doc.utwente.nl/74369/1/thesis_F_de_Miguel_Mercade.pdf) (дата обращения: 20.11.2014).
11. Описание изобретения к евразийской заявке ЕА 201170452. URL: <http://www.eapatis.com> (дата обращения: 10.12.2014).
12. *Fedou S., Caprani E., Douziefch D., Bouche rS.* // *PTQ Q2*. 2008. P.1 URL: <http://www.axens.net/document/19/conversion-of-syngas-to-diesel-article-ptq/english.html> (дата обращения: 10.12.2014).
13. *Ланидус А.Л., Крылова А.Ю.* О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/jvho/2000-1/43.pdf> (дата обращения: 20.11.2014).
14. *Яковлев В.А., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Пармон В.Н., Вендербосх Р.Х., Хирс Х.Ж., Ардьянты А.Р.* Пат. РФ 2440847. 2012. URL: <http://www.freepatent.ru/images/patents/18/2440847/patent-2440847.pdf> (12.05.2015).
15. *Яковлев В.А., Ермаков Д.Ю., Селищева С.А., Быкова М.В., Кукушкин Р.Г.* Пат. 2496577 РФ. 2013. URL: [http://www.ptn.su/Patent/Otkritie\\_reestry\\_Fips\\_Rospatenta.html](http://www.ptn.su/Patent/Otkritie_reestry_Fips_Rospatenta.html) (дата обращения 12.05.2015).
16. *Huber G., Iborna S., Corma A.* // *Chem. Rev.* 2006. V. 106. № 9. P. 4044.
17. *Сальников В.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Самара, ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет. 2014. 149с. URL: [http://www.d21221705.samgtu.ru/sites/d21221705.samgtu.ru/files/dissertaciya\\_salnikovva.pdf](http://www.d21221705.samgtu.ru/sites/d21221705.samgtu.ru/files/dissertaciya_salnikovva.pdf) (дата обращения: 12.05.2015).