



22-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos  
**TRANSPORTO INŽINERIJA IR VADYBA**,  
vykusios 2019 m. lapkričio 22-23 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys

Proceedings of the 22th Conference for Junior Researchers 'Science – Future of Lithuania'  
**TRANSPORT ENGINEERING AND MANAGEMENT**, 22-23 November 2019, Vilnius, Lithuania

Сборник статей 22-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы»  
**ИНЖЕНЕРИЯ ТРАНСПОРТА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕВОЗОК**, 22-23 ноябрь 2019 г., Вильнюс, Литва

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ БИОТОПЛИВ

Алина Семенюк<sup>1</sup>, Ярослав Герасименко<sup>2</sup>, Анна Яковлева<sup>3</sup>

Факультет экологической безопасности, инженерии и технологий, Национальный авиационный университет, 03058, Киев, просп. Космонавта Комарова. 1,  
E-mail: <sup>1</sup>ukrainealina11@gmail.com, <sup>3</sup>pinchuk\_anya@ukr.net

**Аннотация.** В данной статье показано основные современные проблемы в топливно-энергетическом и транспортном секторах Украины, чем обусловлена необходимость перехода на альтернативные источники энергии. В рамках данной работы рассмотрены перспективы производства альтернативных моторных топлив на основе растительного сырья с применением гидрогенизационных процессов. Проведено оценку целесообразности и эффективности использования таких процессов переработки для возобновляемого сырья. Показано основные преимущества и недостатки гидрогенизационных процессов для производства моторных биотоплив, соответствующим современным требованиям к качеству.

**Ключевые слова:** альтернативное топливо, биодизельное топливо, гидрокрекинг, возобновляемое сырье, растительное масло, эфиры жирных кислот.

### Введение

Как известно, сегодня наблюдается повышенное внимание мировой общественности к проблемам рационального и эффективного использования энергоресурсов, а также поиска возобновляемых источников энергии. Постепенное истощение мировых запасов нефти, повышение цен на традиционные моторные топлива, неблагоприятная экологическая ситуация и другие факторы напрямую влияют на актуальность снижения потребления традиционного топлива и внедрения эффективных технологий производства альтернативных моторных топлив.

Украина является государством, сильно зависимым от импорта ископаемых топлив. Сокращение потребления таких топлив и их замещения альтернативными видами энергии является одной из наиболее существенных проблем для Украины, которая сейчас находится в сложной энергетической ситуации. При ежегодном потреблении около 210 млн. т условного топлива энергетических ресурсов, потребности в энергопотреблении собственными ресурсами она покрывает примерно на 53 % и импортирует 75 % необходимого объема природного газа и 85 % сырой нефти и нефтепродуктов. Такое положение дел является

угрозой для энергетической и национальной безопасности государства. Поэтому привлечение к энергетическому балансу страны нетрадиционных источников энергии, в частности топливного биоэтанола, биодизеля и биогаза на основе сырья и отходов сельского хозяйства, является актуальной научно-прикладной задачей.

В Украине есть достаточный энергетический потенциал практически всех видов биомассы и достаточная научно-техническая и промышленная база для развития производства биотоплива. Технологии переработки биомассы находятся в начале своего развития в Украине и имеют хорошие перспективы коммерциализации в недалеком будущем.

К наиболее перспективных направлений, которые находятся в поле зрения исследователей разных стран, относится технология получения биотоплива методом гидрокрекинга растительных масел.

### Технология получения биотоплива методом гидрокрекинга

Гидрокрекингом успешно осуществляют переработку растительных масел с получением насыщенных углеводородов (Панкин *et al.* 2011). В результате реакции гидрокрекинга, за счет образования свободной воды, с

исходного органического сырья выводится значительная часть кислорода, что способствует повышению теплотворной способности конечных продуктов. Первое упоминание о гидрокрекинге растительных масел с получением карбоновых кислот, пропиловых эфиров и алканов описана в работе (Панкин *et al.* 2011) в 1989.

Биодизельное топливо («гриндизель»), на основе продуктов гидрокрекинга растительных масел, представляет собой смесь изомеров алканов ряда C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> с высоким цетановым числом и используется как добавка к традиционным дизельным топливам.

Цикл производства дизельного биотоплива с применением метода гидрокрекинга включает в себя ряд технологических операций (Селищева *et al.* 2011):

- Отделение масляных компонентов из исходного сырья;
- экстракция жировой фракции;
- гидрокрекинг жировой фракции с целью получения смеси углеводородных компонентов необходимого состава.

Подобным является процесс гидрокрекинга углеводородных фракций нефти, который применяется в нефтеперерабатывающей отрасли (Скорук *et al.* 2012). Но химические процессы гидрокрекинга углеводородных фракций нефти и растительных масел разные.

Особенностью данного процесса является то, что во время гидрокрекинга все соединения, содержащиеся в составе растительные масла и жиры, которые содержат кислород, азот, серу гидрируются, а полученные углеводороды крекируются с получением более низкомолекулярных соединений. Глицериды, которые содержатся в растительных маслах, практически полностью подвергаются гидрированию с образованием насыщенных углеводородов и воды.

Гидрокрекинг можно условно представить в виде двух стадий (Панкин *et al.* 2011):

- на первой стадии происходит гидрирование соединений, содержащих кислород и серу;
- вторая стадия представляет собой крекинг (расщепление) образованных на стадии гидрирования высокомолекулярных углеводородов.

Оптимизацией состава катализаторов и условий проведения технологического процесса можно добиться практически полного гидрирования триглицеридов, содержащихся в растительных маслах. Кроме триглицеридов, процессу гидрирования подвергаются также кислоты, жиры и белки (Рис. 1), а по отношению к образованным углеводородам можно осуществлять не только гидрирование, но и крекинг (Рис. 2) (Селищева *et al.* 2011).

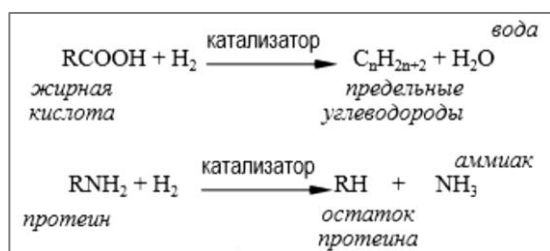


Рис. 1. Схема реакции гидрирования жирных кислот и белков.

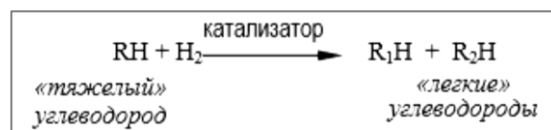


Рис. 2. Схема реакции крекинга углеводородов.

Процесс гидрокрекинга растительных масел осуществляют при давлении 2-5 МПа при температуре 250-350 °С. Реакция идет на комбинированном «бифункциональном» гетерогенном катализаторе, что обеспечивает коррекцию скоростей гидрирования и крекинга компонентов исходного сырья. Как катализатор, который оказывает умеренную крекирующую активность при достаточно высокой гидрирующей активности используют алюмомолибденовые и алюмоникелевые катализаторы, полученные нанесением оксидов молибдена и никеля на алюмосиликатную керамику или оксид алюминия. Такие катализаторы имеют умеренную активность в процессе крекинга (Панкин *et al.* 2011; Селищева *et al.* 2011).

В результате гидрокрекинга масел происходит расщепление триглицеридов. При этом образуется значительное количество свободной воды за счет реакции кислорода, содержащегося в триглицеридах, с водородом. Выход воды при полном гидрокрекинге рапсового масла составляет примерно 17 % масс.

Схема одного из вариантов технологической установки для гидрокрекинга растительных масел для получения биодизельного топлива приведена на рисунке 3. В состав установки входит нагревательная емкость 1, реактор гидрокрекинга 2, сепаратор 3, трехфазный разделитель 4, циркуляционный насос 5, колонна ректификации 6 (Селищева *et al.* 2011).

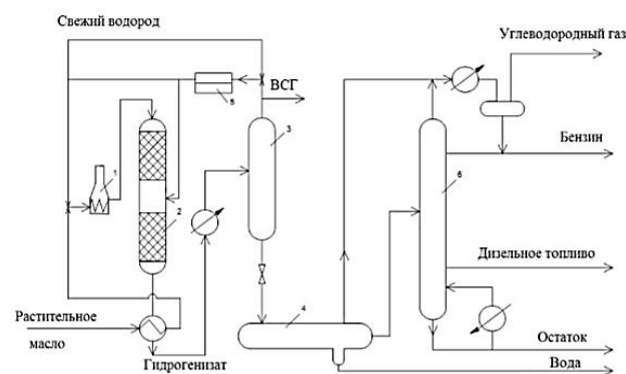


Рис. 3. Схема установки для гидрокрекинга растительных масел.

Материальный баланс процесса легкого гидрокрекинга смеси вакуумного газойля с содержанием в нем 5-20 % хлопкового масла приведены в таблице 1 (Delmon *et al.* 1999).

В процессе легкого гидрокрекинга смеси вакуумного газойля с добавлением 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 маленький 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 (Delmon *et al.* 1999).

**Таблица 1.** Материальный баланс процесса гидрокрекинга 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

Добавление растительного масла в состав вакуумного газойля приводит к увеличению его конверсии независимо от конверсии самого растительного масла, то есть прирост в выходе топливных фракций обусловлен не только преобразованием молекул жирных кислот хлопкового масла, но и благодаря дополнительному расщеплению самого вакуумного газойля (Lorne *et al.* 2011).

В целом, в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля в чистом виде и в смеси с 5-20 % масс. хлопкового масла в результате двух ступеней можно получить до 17 % бензиновой и 42-43 % дизельной фракции.

Примерный выход продуктов гидрокрекинга рапсового масла на алюмоникелевом катализаторе приведен в таблице 2.

**Таблица 2.** Выход продуктов гидрокрекинга рапсового масла.

Продукт гидрокрекинга	Массовая доля, %
Углекислый газ	2,5–3,5

Бензиновая фракция	6,5–10
Дизельное топливо	63–37
Тяжелый остаток	3,5–6
Вода	16–18

Проанализировав технологический процесс гидрокрекинга масличного сырья были сформулированы его основные преимущества:

- продуктами является смесь насыщенных углеводородов со свойствами типичными для нефтепродуктов;
- возможность использования жиросодержащей сырья различного происхождения и качества;
- очень низкое содержание сернистых соединений;
- высокое цетановое число, как следствие снижения выбросов оксидов азота;
- высокий уровень биоразщепления сравнению с минеральным топливом.

Стоит отметить, что процесс гидрокрекинга масел также имеет следующие недостатки:

- потребность в больших количествах водорода;
- возможность производства на крупных промышленных предприятиях (например, на нефтеперерабатывающих заводах);
- высокая себестоимость топлива.

От топлива, произведенного из ископаемого сырья, гидрокрекинговое дизельное биотопливо выгодно отличается исключительно низким (менее 0,001%) содержанием серы. Цетановое число дизельной фракции, полученной гидрокрекингом, составляет 90-100. Ее применение в качестве дизельного биотоплива позволяет снизить содержание оксидов азота в выхлопных газах. При случайных разливах топлива наносится меньший ущерб окружающей среде. Биоразложения в почве биодизельного топлива высокое и составляет 95 % после 28 суток, тогда как у нефтяного топлива – 40 % за тот же период времени.

В то же время, для гидрокрекинга требуются значительные объемы водорода. Поэтому процесс в значительных объемах может быть организован на НПЗ или химических предприятиях, где есть процесс производства водорода. В то же время, развитие данной технологии должно сопровождаться развитием производства экологически чистого водорода из возобновляемого сырья (Селищева *et al.* 2011; Аббасов *et al.* 2018; Iakovlieva *et al.* 2015).

## Выводы

Таким образом, принимая во внимание экологическую ситуацию и анализируя ситуацию в современной нефтеперерабатывающей отрасли, переход на альтернативные виды моторного топлива очевиден. На сегодня именно внедрение эффективных существующих технологий и разработка новых перспективных технологий производства моторных топлив из возобновляемых источников способствует решению возможных проблем в энергетической и экологической ситуациях в мире.

Гидрокрекинг, как метод переработки органического сырья, является весьма эффективным и универсальным. Его продуктами, в отличие от технологии биодизеля, являются композиции (в основном насыщенных) углеводов, со свойствами очень близкими к продуктам перегонки нефти. Кроме того, этим способом можно проводить конверсию весьма широкого ассортимента органических веществ, включая липидное сырье с высоким содержанием свободных жирных кислот.

Следует отметить, что на сегодняшний день дизельное топливо, полученные в результате гидроочистки дизельных фракций с содержанием в них до 30% вторичных дистиллятов не удовлетворяют требованиям стандартов Евро-4 и Евро-5 как по содержанию серы, так и по содержанию ароматических углеводов. При этом использование катализаторов гидроочистки серии АГКД позволяет получать дизельное топливо с содержанием серы около 50 ppm, то содержание ароматических углеводов в таких топливах составляет 25-27 % масс, значительно превышает допустимые стандартами нормы. В связи с этим в последнее время интерес нефтеперерабатывающих предприятий к процессам гидрокрекинга соответствующих нефтяных фракций значительно вырос, и актуальность этого процесса остается темой дня.

В связи с этим были проанализированы процесс гидроочистки смеси вакуумного газойля с растительными маслами с возможностью одновременного получения как бензиновых, так и дизельных фракций или их компонентов.

Дизельные фракции, полученные в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и его смеси с 5-20 % хлопкового масла, практически полностью удовлетворяют требованиям стандарта EN590 с минимальным содержанием серы 35 ppm при переработке чистого вакуумного газойля и 25 ppm при добавлении в состав сырья до 20 % растительного масла.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено 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 нефтяного сырья. Остаточная малосернистая фракция, выкипает выше 350 °С, является прекрасным сырьем для традиционного процесса каталитического крекинга для получения бензиновых фракций и C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> углеводородных газов.

## Литература

- Панкин, К.Е.; Иванова, Ю.В.; Штыков, С.Н.; Кузьмина, Р.И. 2011. Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по экологическим характеристикам. *Химия и технология топлив и масел*. № 3. С. 3–6.
- Селищева, С. А.; Бабушкин, Д. Э.; Яковлев, В. А. 2011. Исследование процесса прямого гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот на NiCu/CeO<sub>2</sub>—ZrO<sub>2</sub> - катализаторе. *Химия в интересах устойчивого развития*. С. 187–193.

Скорук, О.П.; Осипчук, Т.П. 2012. Перспективи розвитку виробництва біопалива в Україні. *Збірник наукових праць ВНАУ Серія: Економічні науки*. №4 (70). Т. 2. С. 192–196.

Аббасов, М.М.; Маммадова, Т.А.; Теюбов, Х.Ш.; Гасанова, А.Р.; Мовсумов, Н.Э.; Кочарли, З.Г.; Мамедханова, С.А.; Аббасов, В.М. 2018. Получение «зеленого дизеля» и «зеленого бензина» в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и хлопкового масла. *Kimya Problemləri*. № 1. С.14–29.

Iakovlieva, A.; Lejda, K.; Vovk, O.; Boichenko, S. 2015. Potential of jet biofuels production and application in Ukraine and Poland. *Proceedings of the 1st International Symposium on Sustainable Aviation*. 31 May–03 June 2015, Istanbul. P. 137.

Delmon, B.; Grange, P.; Froment, G.F. 1999. *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions*. Elsevier. P. 445.

Demirbaş, A. 2003. Fuel Conversional Aspects of Palm Oil and Sunflower Oil. *Energy Sources*. P. 457-466, DOI: 10.1080/00908310390142451

Lorne, D.; Chabrelie, M. 2011. New biofuel production technologies: overview of these expanding sectors and the challenges facing them. *Panorama 2011*. IFP Energies nouvelles. DOI: <http://www.ifpenergiesnouvelles.com>