

УДК 665.654

DOI 10.26456/vtchem2022.3.5

## СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ И НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

С.Д. Емельянова, А.В. Гавриленко, А.А. Степачёва

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

На сегодняшний день актуальной проблемой является ограниченность энергетических ресурсов. Другой важной проблемой является накопление крупнотоннажных отходов, большую часть из которых, составляют промышленные отходы. Наиболее привлекательными для переработки представляются углеродсодержащие отходы, в состав которых входит лигнин.

Решение двух этих важных проблем – совместная переработка нефтяного сырья и компонентов биомассы. В данной работе было проведено исследование совместной переработки модельных соединений (анизола и тиофена) на различных катализаторах в разных сверхкритических растворителях.

**Ключевые слова:** совместная переработка, анизол, тиофен, сверхкритический растворитель.

Нефть – жидкая гидрофобная фаза, распределенная в пустотах пространства горной породы. Вместе с минеральной частью породы нефть образует своеобразную природную систему с определенными качествами и особенностями, присущими именно данной системе. Эти качества обусловлены как свойствами отдельных компонентов этой системы, так и спецификой их сочетания, взаимодействия и соотношения всей системы с окружающей средой [1]. С физико-химической точки зрения, нефть представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из природных углеводородов различных по составу и их соотношению [2].

Биомасса является единственным возобновляемым источником фиксированного углерода, и поэтому в последние несколько лет она привлекает значительное внимание в качестве возобновляемого источника энергии. Это недорогой и распространенный источник энергии. Энергия, содержащаяся в биомассе, может быть реализована либо путем прямого использования в системах сжигания, либо путем преобразования в более ценное и пригодное для использования топливо или газ, а также продукты для химической промышленности [3].

Переработка нефтяного сырья и компонентов биомассы является хорошей перспективой, в связи с необходимостью расширения ресурсной базы топливно-энергетического комплекса и химической

промышленности. Данная необходимость обусловлена ужесточением экологических требований, ростом цен на нефтепродукты и истощением сырьевых запасов традиционных энергоносителей, которые обеспечивают экономическую платформу страны [4].

Реализации совместной переработки компонентов биомассы и нефтяного сырья может стать решением ряда актуальных проблем: (i) использование отходов биомассы, которые в настоящее время не используются или выбрасываются на свалки и (ii) уменьшение объема добычи нефти. Благодаря совместной переработке в нефтяном сырье снижается содержание сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, и уменьшается количество непредельных углеводородов, а из биомассы происходит удаление кислорода и насыщение ее компонентов водородом [5].

Оба процесса протекают в среде, богатой водородом. При этом используются катализаторы для преобразования молекул с высокой температурой кипения в молекулы с более низкой температурой кипения (гидрокрекинг, гидродесульфирование, гидродеокисентация). Таким образом, происходит так называемая гидропереработка используемых компонентов. Гидропереработка включает в себя два процесса: гидроочистка без разрушения углеводородных компонентов и гидрокрекинг с одновременным протеканием гидрогенолиза гетеросоединений.

Продуктами совместной конверсии нефтяного сырья и компонентов биомассы являются топливные ароматические и циклические углеводороды (бензол, толуол и циклогексан), а также фенольные соединения. Фенольные соединения могут использоваться в качестве ароматических присадок к обычным видам топлива и топливам, полученным из биомассы. Кроме того, ряд циклических и ароматических углеводородов может также использоваться в различных областях производства химических веществ в качестве растворителей и реагентов [6].

#### **Методы и методики**

Для проведения экспериментов по подбору катализаторов и условий совместной конверсии анизола и тиофена использовались следующие реагенты (табл. 1).

Таблица 1

## Реагенты, используемые в работе

Реагент	Формула	Производитель	Чистота
Анизол	$C_6H_5-O-CH_3$	Acros Organics, США	99,9%
Тиофен	$C_4H_4S$	Acros Organics, США	99,9%
Азот	$N_2$	ТверьГазСервис, Россия	99,0%
н-Гексан	$C_6H_{12}$	Реахим, Россия	99,0%
Пропанол-2	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Реахим, Россия	99,0%

Так как процесс совместной конверсии является каталитическим, в работе было проведено тестирование каталитических систем, перечень которых представлен в табл. 2.

Таблица 2

## Катализаторы, используемые в работе

Обозначение	Носитель	Содержание металла, масс. %	Удельная площадь поверхности, $m^2/g$
5% Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub>	Мезопористый SiO <sub>2</sub> ,	2,0 (Ru), 19,7 (Fe)	277
2% Ru-СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	1,2 (Ru),	948
10% Ni-СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	9,8 (Ni)	723
1% Ru-2% Ni-СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	0,9 (Ru), 1,9 (Ni)	1032
2% Fe-СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	1,9 (Fe)	1048
1% Ru-2% Fe-СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	0,9 (Ru), 1,9 (Fe)	1092
5% Ru-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -СПС	Сверхсшитый полистирол, MN-270	2,7 (Ru), 19,6 (Fe)	364

Процесс конверсии осуществляли в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор 1 вносили точно взвешенное количество катализатора (масса – 0,1000 г), 1,000 г смеси, состоящей из анизола и тиофена (1:1 по массе), 30 мл растворителя. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление азота – 10 атм и температуру – 250 °С. Контроль за температурой и давлением в ходе процесса осуществляли с помощью

ЭВМ. Процесс проводили при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки со скоростью 1200 об/мин. Интенсивное перемешивание позволяет устранить влияние внешнедиффузионных факторов и образования зон локального перегрева.

С целью сохранения равновесия и сверхкритических условий, отбор проб в ходе процесса не производили. Для определения концентраций субстрата и продуктов реакции проводили варьирование времени процесса, а отбор проб осуществляли после охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов.

Анализ проб жидкой фазы осуществляли методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработку информации проводили с помощью программы GCMS Postrun Analysis.

### Результаты и обсуждения

Анизол в среде сверхкритического растворителя в присутствии катализаторов на основе благородных или переходных металлов VIII группы может подвергаться процессам деметилирования, деметоксилирования, трансметилирования и гидрирования. Тиофен, в свою очередь, вступает в реакции гидрообессеривания и гидрирования. Образующиеся ненасыщенные продукты также могут полимеризоваться.

Эксперименты по подбору катализаторов проводились при температуре 250 °С и начальном давлении азота 1,0 МПа. Были протестированы катализаторы, представленные в Таблице 2. Результаты экспериментов представлены в виде диаграмм на рис. 1 и 2.

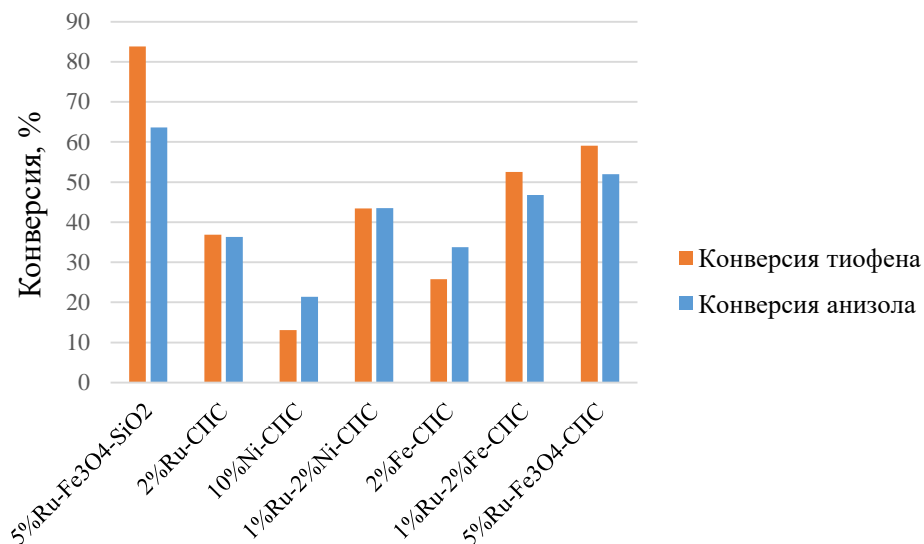


Рис. 1. Конверсия анизола и тиофена при подборе катализатора

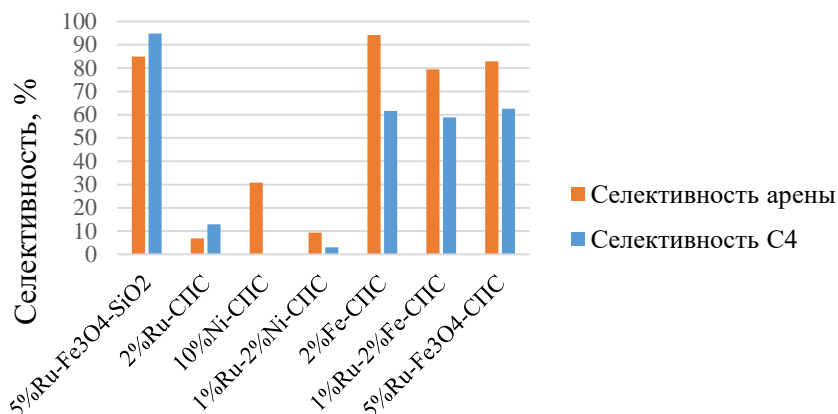


Рис. 2. Селективность к аренам и C<sub>4</sub> при подборе катализатора

На представленных диаграммах хорошо видно, что наибольшая конверсия модельных соединений и селективность по целевым продуктам достигается при использовании катализаторов на основе рутения, так как он обладает наибольшей гидрирующей способностью. Однако еще большая продуктивность эксперимента наблюдается на катализаторах, состоящих из смеси оксидов металлов, а также при использовании кислотных носителей, которые способствуют разрыву связей C-C, C-O, C-S. Наилучшие показатели наблюдаются при использовании катализатора 5%Ru-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, поэтому дальнейшие исследования производились с ним.

Для проведения исследований по подбору растворителя были взяты в качестве сверхкритических растворителей пропанол-2, н-гексан и их смесь в соотношении 1:1. Результаты экспериментов представлены в виде диаграммы на рисунках 3 и 4.

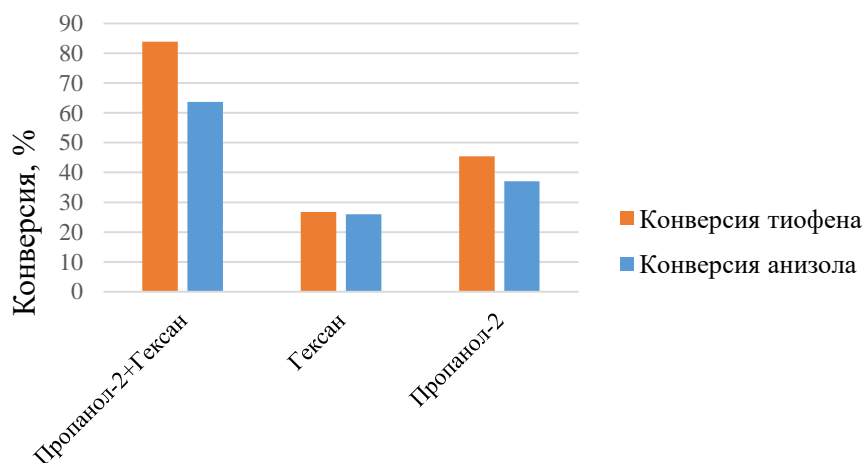


Рис. 3. Конверсия анизола и тиофена при подборе растворителя

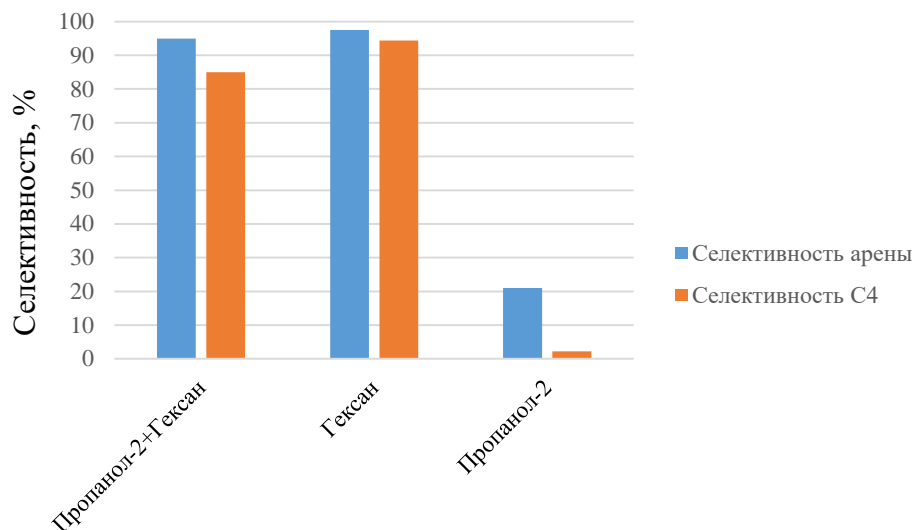


Рис. 4. Селективность аренов и C<sub>4</sub> при подборе растворителя

Пропанол-2 больше, чем гексан, способен отдавать атомы водорода и способствует протеканию процессов гидрирования/гидрогенолиза. Наибольшая конверсия модельных соединений наблюдается при использовании смеси растворителей пропанол-2 и гексан. Наибольшая селективность наблюдается при использовании как гексана в отдельности, так и в смеси растворителей.

### Заключение

В ходе исследования совместной переработки нефтяного сырья и компонентов биомассы на модельных веществах были сделаны следующие выводы:

1. Совместная переработка является перспективным направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности.
2. Используя совместную переработку можно уменьшить количество используемой в мире нефти и уменьшить количество крупнотоннажных отходов.
3. Наилучшие результаты конверсии и селективности соединений наблюдается на катализаторах, состоящих из смеси оксидов металлов, нанесенных на оксид кремния.
4. Наиболее эффективным сверхкритическим растворителем является смесь пропанола-2 и гексана в соотношении 1:1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-00080) и Гранта Президента Российской Федерации (МК-5151.2021.1.3).

### Список литературы

1. Соболева, Е.В. Химия горючих ископаемых: Учебник // М.: Издательство Московского университета, 2010. 312 с.
2. Вассоевич, Н.Б. Биогеохимия нефти. // М.: Геохимия, 1976. С. 1075–1083
3. Wan L. Co-processing the High-boiling Fraction of Bio-oil with Paraffin Oil / L. Wan, S.-P. Zhang, Q.-Y. Li, Q.-L. Xu, Y.-J. Yan // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 2013. V. 35. P. 717–724.
4. Солодова Н.Л., Нурмухаметова Р.А. Катализаторы гидроочистки // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 10. С. 53–60.
5. Забелкин С.А. Совместная термическая переработка бионефти с тяжёлой нефтью // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20, № 12. С. 50–52.
6. Шиманская, Е. И. Конверсия анизола с использованием катализаторов, синтезированных гидротермальным методом // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. № 12. С. 35–41.

Об авторах:

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – магистрант 1 года обучения, кафедра Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [emelyanovasofiya@rambler.ru](mailto:emelyanovasofiya@rambler.ru)

ГАВРИЛЕНКО Александра Васильевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [schurik-al@yandex.ru](mailto:schurik-al@yandex.ru)

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

**CATALYTIC CO-PROCESSING OF BIOMASS COMPONENTS  
AND PETROLEUM**

**S.D. Emelyanova, A.V. Gavrilenko, A.A. Stepacheva**

Tver State Technical University, Tver

Today, an urgent problem is the limited resources. Another important problem is the accumulation of large-tonnage waste, most of which is industrial waste. The most attractive for processing are carbonaceous wastes including lignin. The solution of these two important problems is the combination of oil feedstock and biomass components. In this work, we studied the co-processing of model compounds (anisole and thiophene) using various catalysts and various supercritical solvents.

**Keywords:** *joint processing, anisole, thiophene, supercritical solvent.*