

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 665.654

DOI 10.26456/vtchem2023.2.1

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СОВМЕСТНОЙ ГИДРООЧИСТКИ СЕРО- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ И БИОМАССЫ

С.Д. Емельянова, А.А. Степачёва

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

Истощение ископаемых ресурсов приводит к тому, что мир постепенно переходит к использованию возобновляемых материалов для производства топлива и химикатов. Такими материалами может считаться биомасса растений, а также твердые бытовые отходы. На сегодняшний день большой интерес вызывает совместная переработка нефтяного сырья и компонентов биомассы, которая дает возможность уменьшить потребление нефти и решить проблему накопления органических отходов (например, отходов деревообрабатывающей промышленности). В данной работе было проведено исследование оптимальных условий температуры, газовой фазы, в которой проходит процесс, и начального давления совместной переработки модельных соединений нефти и компонентов биомассы (тиофена и анизола).

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

В свете современных представлений нефть состоит из низко- и высокомолекулярных углеводородных и не углеводородных компонентов. Это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под воздействием внешних факторов [1]. Процессы гидроочистки нефти направлены на уменьшение содержания примесей в нефтяном сырье, в частности, соединений, содержащих серу, азот, металлы и т.д. Этот процесс заключается в гидрировании ароматических соединений, смол, тиофенов, порфиринов. При этом увеличивается соотношение водород-углерод, снижается содержание остаточного углерода и значительно улучшаются характеристики готового продукта [2].

Среди известных возобновляемых источников энергии (гидроэнергетика, ветроэнергетика, геотермальная и солнечная энергетика) биомасса имеет значительное преимущество, поскольку она является единственным возобновляемым источником, который может быть превращен непосредственно в топливо и химикаты [3]. Одним из наиболее перспективных способов получения углеводородов из кислородсодержащих соединений, полученных при первичной

переработке биомассы является диоксигенирование (частный вариант гидроочистки) [4].

Совместная переработка представляет интерес в качестве термохимического способа преобразования нефтяного сырья и биомассы в жидкую бионефть, так как для переработки тяжелых нефтей и биомассы могут применяться одни и те же процессы. Совместная переработка биомассы с тяжелой нефтью на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании, является перспективным направлением, так как это позволит увеличить сырьевую базу нефтеперерабатывающих предприятий за счёт использования возобновляемых материалов и вовлечения нетрадиционного нефтяного сырья [5].

Методы и методики

Для исследований в качестве модельных соединений были выбраны тиофен, как представитель серосодержащих соединений нефти, а также анизол – представитель кислородсодержащих соединений жидких продуктов пиролиза биомассы. Для проведения экспериментов по подбору условий совместной конверсии анизола и тиофена использовались следующие реагенты (Таблица 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%

Процесс конверсии осуществляли в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор 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 – 9-13 атм и температуру – 250-280 °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 образование 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.

На основе прошлых исследований, описанных в статье [6], были сделаны выводы, что наилучшим катализатором для процесса совместной конверсии нефтяного сырья и компонентов биомассы является катализатор 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂, а наиболее эффективным сверхкритическим растворителем является смесь пропанола-2 и гексана в соотношении 1:1.

Результаты и обсуждения

Выбор оптимальных условий был основан на двух критериях: конверсии модельных соединений и селективности по основным продуктам их гидроочистки. Так как модельные соединения представляют собой разные классы веществ, а продукты их превращений содержались в разных фазах, то в рамках данной работы их превращение рассматривалось отдельно. Так, анизол, выбранный как компонент пиролизной жидкости, подвергается, в основном деоксигенации. Этот процесс представляет собой совокупность реакций гидрирования, деалкилирования, гидрогенолиза С-О или С-С связей. Основными продуктами деоксигенации анизола могут быть ароматические или циклические углеводороды, а также фенолы [7]. В данной работе целевыми продуктами были выбраны арены, которые могут использоваться как высокооктановая добавка к топливу.

Тиофен, как представитель серосодержащих компонентов нефти, в свою очередь, подвергается процессам десульфирования – удаления серы в виде H₂S – с получением бутана, а также дегидрированию с образованием олефинов [8]. Целевым продуктом в работе был выбран бутан.

Для выбора оптимальной температуры были проведены опыты при четырёх разных температурах: 250, 260, 270 и 280 °С. Результаты опытов представлены на рисунках 1 и 2 в виде диаграмм.

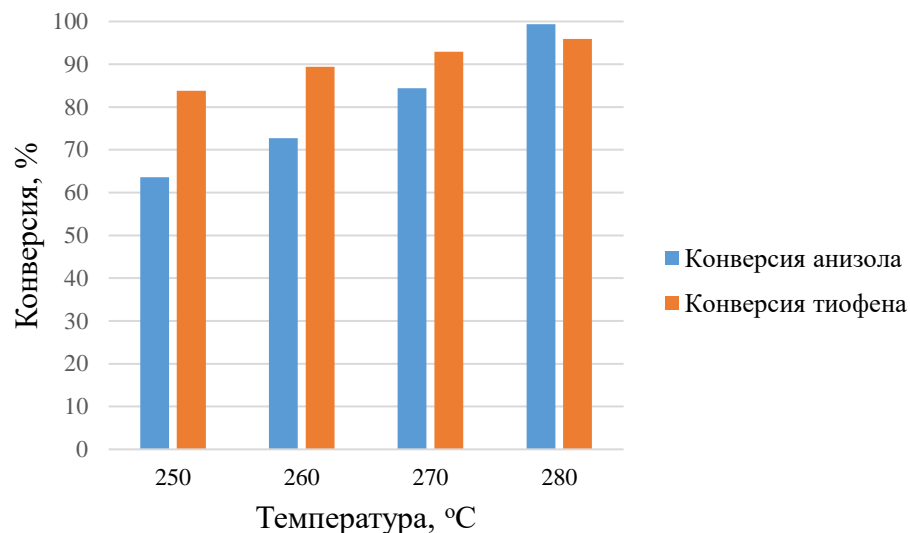


Рис. 1. Влияние температуры совместной гидроочистки на конверсию анизола и тиофена

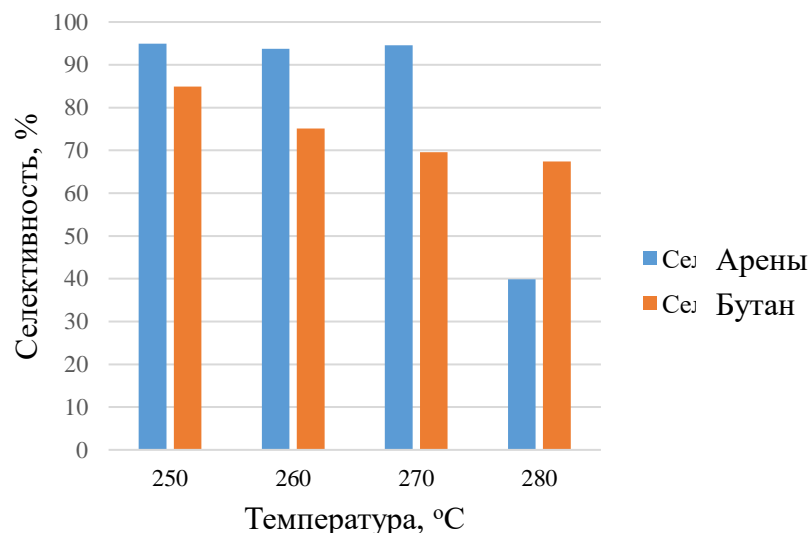


Рис. 2. Влияние температуры на селективность к образованию аренов и бутана при совместной гидроочистке анизола и тиофена

По результатам проведённых опытов видно, что при повышении температуры конверсия анизола и тиофена увеличивается. Это может быть связано с увеличением суммарной скорости всех протекающих процессов, а также с увеличением скорости процессов гидрирования и гидрогенолиза. Известно, что эти процессы требуют наличия молекулярного или атомарного водорода. Однако, в данной работе молекулярный водород не использовался, а донором атомарного

водорода служил пропанол-2. В предыдущей работе [6] было отмечено, что в реакционной смеси образуется ацетон, который является продуктом дегидрирования пропанола-2. Увеличение температуры ведет к росту скорости дегидрирования изопропилового спирта, а следовательно, к увеличению образования водорода, способствуя гидрогенолизу/гидрированию модельных соединений. Гексан, при этом, не подвергается никаким изменениям и служит инертным растворителем. При анализе влияния температуры на селективность продуктов деоксигенации и десульфирования видно, что при температуре выше 270 °С отмечено падение селективности по целевым углеводородам и появление низкомолекулярных продуктов, т.е. при 280 °С также ускоряются побочные процессы разрыва С-С связей на ряду с процессами разрыва С-О и С-S связей. Температура 270 °С была выбрана как оптимальная.

Так как в данной работе одной из основных идей являлась минимизация потребления водорода в процессах гидроочистки, исследование совместной конверсии проводили в присутствии инертного газа – азота, который использовался лишь для создания избыточного давления. Для подбора оптимального давления были проведены опыты при варьировании давления азота от 9 до 13 атм. Результаты экспериментов представлены в виде диаграмм на рисунках 3 и 4.

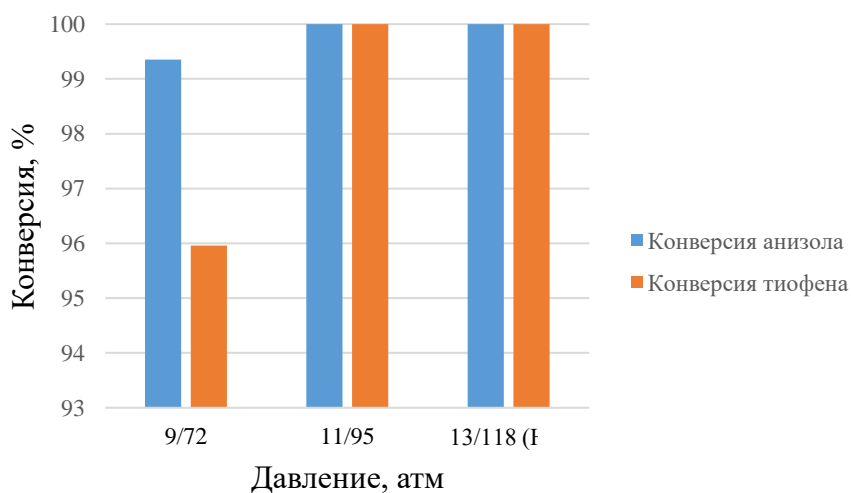


Рис. 3. Влияния начального давления азота на конверсию анизола и тиофена (после знака / указано конечное давление в реакторе после нагрева)

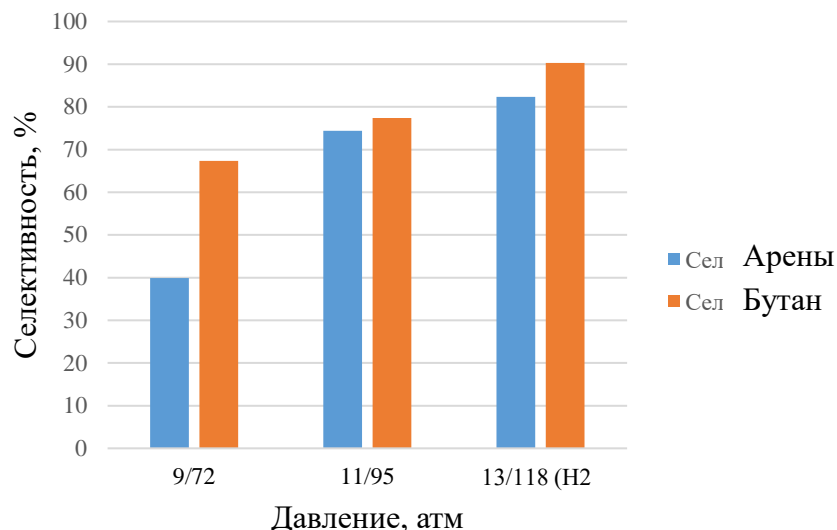


Рис. 4. Влияния начального давления азота на селективность к образованию аренов и бутана при совместной гидроочистке анизола и тιοфена

При увеличении начального давления от 9 до 11 атм наблюдается увеличение конверсии модельных соединений до 100 %. Дальнейшее увеличение давления не сказывается на скорости процесса, однако приводит к повышению селективности по целевым продуктам. При этом было отмечено, что увеличение давления также приводит к образованию конденсированных ароматических соединений, что негативно сказывается на стабильности катализатора, так как последние легко сорбируются на поверхности активных центров, приводя к закоксовыванию катализатора. Поэтому в качестве оптимального было выбрано давление азота 11 атм.

Заключение

В ходе исследования по подбору условий для совместной переработки серо- и кислородсодержащих соединений нефтяного сырья и компонентов биомассы на модельных веществах были сделаны следующие выводы:

1. Совместная переработка представляет интерес в качестве термохимического способа преобразования нефтяного сырья и биомассы в жидкую бионефть.
2. Оптимальной температурой для процесса определена температура 270 °С.
3. Оптимальное начальное давление азота – 11 атм, конечное давление – 95 атм.

Список литературы

1. Химия нефти / Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. – Л.: Химия, 1984— 360 с., ил.
2. Лю Т., Гэн С., Вэн Я., Ли Х. Система гидроочистки тяжелой нефти и способ гидроочистки тяжелой нефти. Патент № 2685266. опубл. 17.04.2019.
3. Williams C.L., Emerson R.M., Tumuluru J.S. // Biomass Volume Estimation and Valorization for Energy. 2017. P. 251-270.
4. Степачева А.А., Маркова М.Е., Филатова А.Е. Катализатор деоксигенирования компонентов биомассы в углеводороды и способ его получения. Патент № 2720369. опубл. 29.04.2020.
5. Zhukov V.Iu., Iakunin V.I., Kapustin V.M., Semenov V.N. // Khimiia i tekhnologiia topliv i masel. 2009. № 1. P. 17–19.
6. Емельянова С.Д., Гавриленко А.В., Степачёва А.А. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2022. № 3 (49). С. 39-46.
7. Ролдугина Е.А. Гидрооблагораживание бионефти и ее компонентов на гетерогенных катализаторах, содержащих благородные металлы: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. - М., 2019. - 171 с.
8. Максимов Н.М. Гидрогенолиз и гидрирование компонентов средних нефтяных дистиллятов в присутствии $\text{Co}(\text{Ni})_6\text{-XMo}_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов: автореферат дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. - Самара, 2011. - 24 с.

Об авторах:

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

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

**INFLUENCE OF REACTION CONDITIONS ON THE JOINT
HYDROTREATMENT OF SULFUR AND OXYGEN CONTAINING
COMPONENTS OF PETROLEUM AND BIOMASS**

S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

The depletion of fossil resources leads to the fact that the world is gradually moving to the use of renewable materials for the production of fuels and chemicals. Such materials can be considered plant biomass, as well as solid household waste. Today, the joint processing of petroleum raw materials and biomass components is of great interest, which makes it possible to reduce oil consumption and solve the problem of accumulation of organic waste (for example, waste from the woodworking industry). In this work, the optimal conditions of temperature, the gas phase in which the process takes place, and the initial pressure of the joint processing of model oil compounds and biomass components (thiophene and anisole) were investigated.

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

Дата поступления в редакцию: 10.01.2023.

Дата принятия в печать: 22.05.2023.