

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ СОВМЕСТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И КОМПОНЕНТОВ БИОМАССЫ

С.Д. Емельянова, А.А. Степачёва

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

Совместное использование компонентов нефтяного сырья и лигносодержащей биомассы для получения биотоплива в одном процессе может снизить объемы потребляемой нефти и накопления лигносодержащих отходов. Реакционный процесс происходит в среде, богатой водородом, и используются катализаторы для преобразования молекул с высокой температурой кипения в молекулы с более низкой температурой кипения. Однако высокое потребление водорода значительно удорожает процесс. Поэтому в данной работе приведены результаты исследований по использованию сверхкритического растворителя в процессах совместной конверсии компонентов нефти и биомассы. Подобраны условия, обеспечивающие максимальное удаление серы и кислорода из модельных соединений (тиофена и анизол).

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

До пандемии COVID-19 мировое потребление ископаемого топлива почти неуклонно росло с 40 000 тераватт-часов (ТВт·ч) в 1965 году до 136 000 ТВт·ч в 2019 году. Несмотря на существующие разработки в области альтернативных источников энергии для стационарной выработки электроэнергии (ветровые, солнечные, приливные станции и т.д.) потребление ископаемого топлива, особенно в транспортном секторе, во многих странах мира продолжает расти. По прогнозам специалистов общая энергетическая структура (от ископаемого топлива до электричества и/или водорода) вряд ли существенно изменится в течение следующих нескольких лет. Более того, другие виды транспорта (например, самолеты и морские суда) существенно отстают от дорожных транспортных средств в плане внедрения альтернатив ископаемому топливу. Поэтому сохраняется потребность в поиске новых источников и технологий получения энергии [1].

Одной из актуальных задач рационального природопользования является решение проблемы утилизации крупнотоннажных промышленных отходов. Объем некоторых видов углеродсодержащих

отходов столь велик, что их можно рассматривать в качестве вторичных техногенных сырьевых ресурсов. Среди проблемных видов промышленных отходов находятся крупнотоннажные отходы лигнина, получаемые путем переработки древесины. Количество отходов лигнинов в России по разным данным составляет от 100 до 200 млн т. Из ежегодно выделяемых из растительного сырья более чем 50 млн т лигнина для различных практических целей используется немногим более 1 млн т, т. е. около 2%. Соответственно можно сделать вывод, что накопление лигниносодержащих отходов является важной экологической проблемой [2].

Совместная переработка нефтяного сырья и компонентов биомассы является хорошей перспективой, в связи с необходимостью расширения ресурсной базы топливно-энергетического комплекса и уменьшения количества накапливаемых лигниносодержащих отходов.

Методы и методики

В рамках экспериментальной работы было проведено исследование влияния различных параметров на конверсию и селективность модельных соединений нефти (тиофена) и лигнина (анизола).

Для проведения экспериментов по подбору катализаторов и условий совместной конверсии анизола и тиофена использовали следующие реагенты: анизол (Acros Organics, США), тиофен (Acros Organics, США), азот, н-гексан (Реахим, Россия), пропанол-2 (Реахим, Россия).

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 – 10 атм и температуру – 270 °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. 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 статьях [3] и [4], были сделаны выводы, что наилучшим катализатором для процесса совместной конверсии нефтяного сырья и компонентов биомассы является катализатор $5\%\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, наиболее эффективным сверхкритическим растворителем является смесь пропанола-2 и гексана в соотношении 1:1, оптимальной температурой для процесса определена температура 270°C . Максимальная конверсия достигается при использовании азота при начальном давлении 11 атм.

Результаты и обсуждения

В данной работе приводятся результаты продолжения исследований по совместной конверсии анизола и тиофена в безводородной среде в сверхкритическом растворителе.

Для подбора оптимальной массы катализатора были проведены опыты с тремя различными массами: 0,05, 0,1 и 0,2 г. Результаты опытов представлены на рис. 1 и 2 в виде диаграмм.

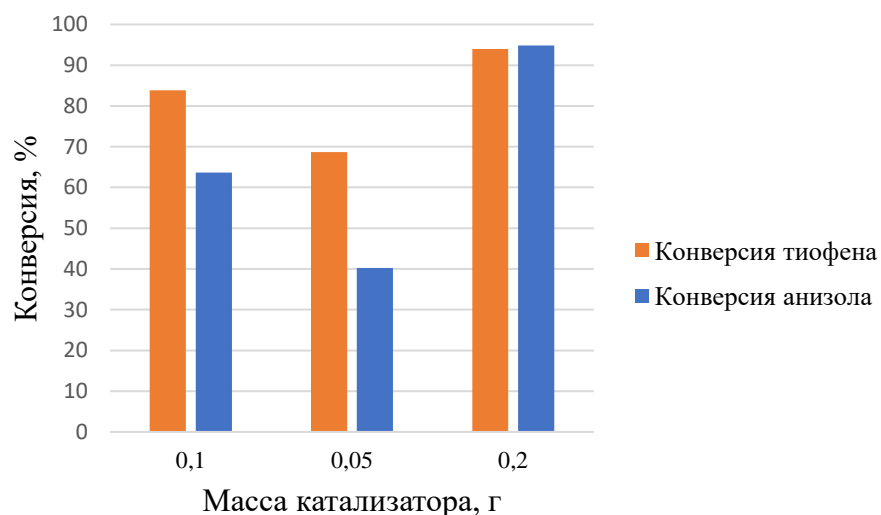


Рис. 1. Конверсия анизола и тиофена при варьировании массы катализатора

Наибольшая конверсия сырья наблюдается при использовании 0,2 г катализатора, что соответствует соотношению сырье:катализатор 5:1. Такой результат ожидаем, так как увеличенные концентрации катализатора в реакционном объеме приводят к росту скорости реакции. При этом более высокая селективность отмечена при использовании 0,05 г и 0,1 г катализатора (Рис. 2), что соответствует соотношению 20:1 и 10:1. Это можно объяснить тем, что при увеличении массы катализатора увеличивается количество доступных каталитически активных центров, что ускоряет процессы не только гидрирования/гидрогенолиза, но и крекинга. В результате, оптимальной была выбрана масса катализатора

0,1 г на используемый объем реакционной смеси 0,03 л (смесь анизол-тиофен 1:1 с общей массой 1,0 г).

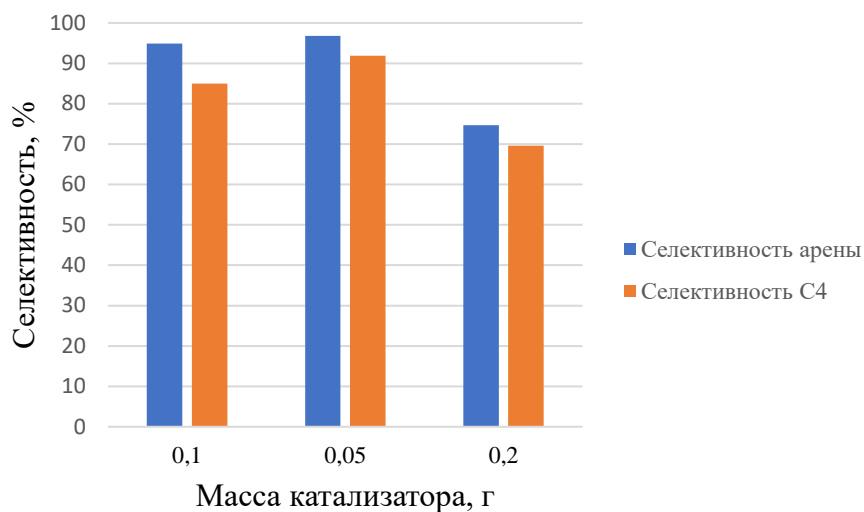


Рис.2. Селективность к образованию аренов и углеводородов C₄ при варьировании массы катализатора

Для подбора оптимального времени реакции проведены опыты с варьированием длительности процесса в течении 30 минут, в течении часа и в течении двух часов. Результаты экспериментов представлены в виде диаграммы на рис. 3 и 4.

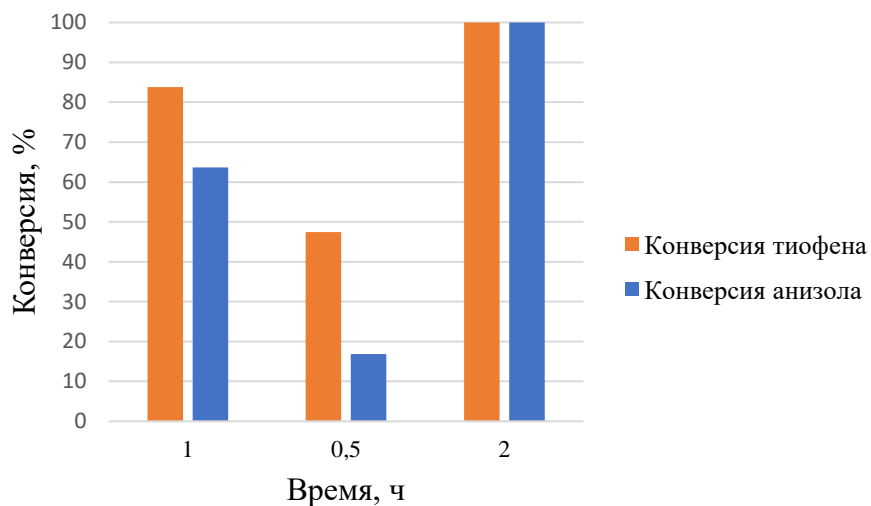


Рис. 3. Конверсия анизола и тиофена при варьировании времени проведения совместной конверсии

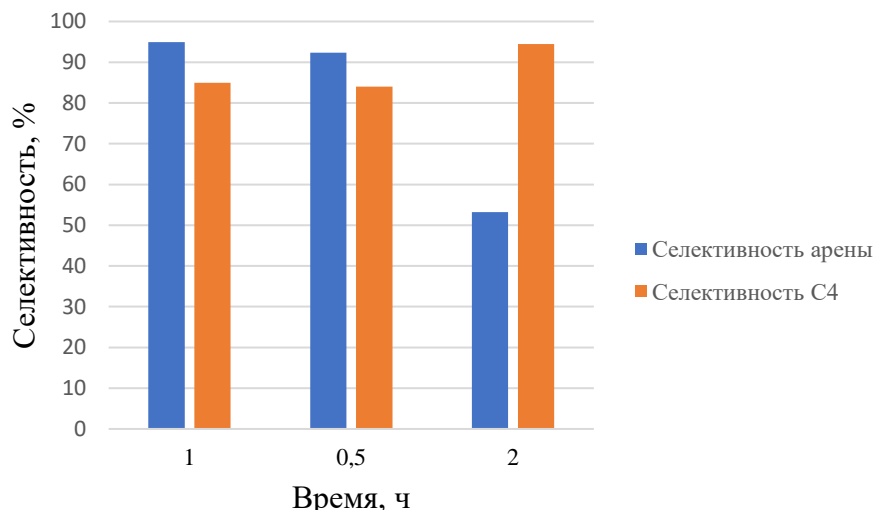


Рис. 4. Селективность к образованию аренов и углеводородов C4 при варьировании времени проведения совместной конверсии

С увеличением времени реакции увеличивается конверсия исходных соединений, однако снижается селективность к целевым продуктам, поэтому оптимальным было выбрано среднее время реакции в 1 час.

Так же был проведен подбор оптимального массового соотношения анизол:тиофен в исходной смеси. Соотношение варьировалось 1:2, 1:1 и 2:1 для анизола и тиофена соответственно. Результаты экспериментов представлены в виде диаграммы на рис. 5 и 6.

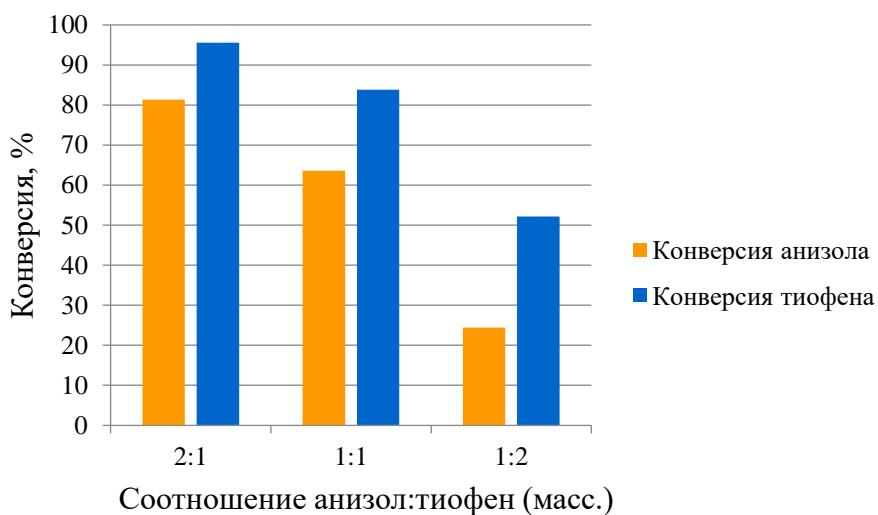


Рис. 5. Конверсия анизола и тиофена при варьировании соотношения субстратов

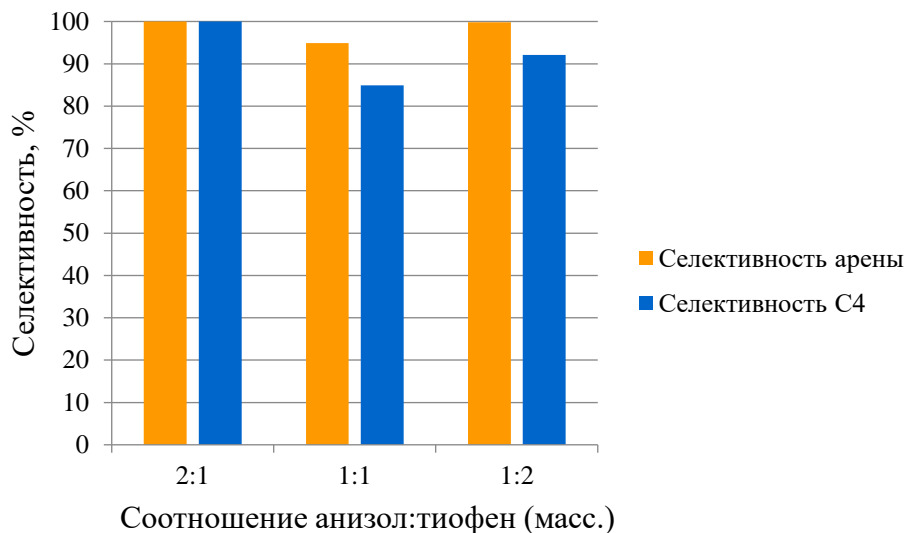


Рис. 6. Селективность к образованию аренов и углеводородов С₄ при варьировании соотношения субстратов

Видно, что при увеличении содержания анизола в исходной смеси увеличивается как конверсия компонентов, так и селективность по целевым продуктам (бензолу и бутану). Это может объясняться как конкурентной адсорбцией реагентов, так и снижением активности катализатора за счет его отравления серой при увеличении концентрации тиофена. Поэтому следующим этапом исследований будет изучение структуры катализатора и его взаимодействия с молекулами субстратов и продуктов.

В ходе исследования по подбору условий для совместной переработки нефтяного сырья и компонентов биомассы на модельных веществах были определены следующие оптимальные параметры проведения процесса:

- растворитель – смесь гексан – пропанол-2 (1:1);
- катализатор – 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂;
- температура – 270 °С;
- начальное давление азота – 11атм (общее давление 95атм);
- соотношение катализатор – сырье – 1:10 (по массе);
- соотношение анизол-тиофен – 2:1 (по массе);
- время проведения процесса – 1 час.

При оптимальных условиях степень удаления кислорода составляет около 80%, а степень удаления серы – более 90%.

Список литературы

1. Onwudili J.A., Sharma V., Scaldaferrì C.A., Hossain A.K. // Fuel. – 2023. – Vol. 335. – P. 127028.
2. Tsvetkov M.V., Salganskii E.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91, No. 7. – P. 1129-1136.
3. Емельянова С.Д., Гавриленко А.В., Степачёва А.А. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2022. – № 3(49). – С. 39-46.
4. Емельянова С.Д., Степачёва А.А. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – № 2(52). – С. 7-14.

Об авторах:

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – магистрант 2 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

SELECTION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR THE JOINT CATALYTIC CONVERSION OF PETROLEUM RAW MATERIALS AND BIOMASS COMPONENTS

S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

The combined use of crude oil components and lignin-containing biomass for fuel production can reduce the amount of oil consumed and the accumulation of lignin-containing waste. The reaction process takes place in a hydrogen-rich medium, and catalysts are used to convert molecules with a high boiling point into molecules with a lower boiling point. However, high hydrogen consumption significantly increases the cost of the process. Therefore, this paper presents the results of studies on the use of a supercritical solvent in the processes of joint conversion of oil and biomass components. The conditions ensuring the maximum removal of sulfur and oxygen from model compounds (thiophene and anisole) are selected.

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

Дата поступления в редакцию: 30.08.2023.

Дата принятия в печать: 18.09.2023.