

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА В СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ И НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

С.Д. Емельянова, А.А. Степачёва

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

Зависимость от ископаемого топлива обостряет экологические проблемы, что стимулирует развитие возобновляемой энергетики. Альтернативные методы позволяют уменьшить добычу нефти. Переработка отходов биомассы, таких как лигнин, может быть использована для производства биотоплива.

Перспективной областью является совместная гидроочистка нефтяного сырья и биомассы. Данный метод способствует решению глобальных экологических проблем. Гидроочистка нефти и биомассы открывает возможности для получения биотоплива. Ученые исследуют этот процесс на модельных соединениях, чтобы предсказывать результаты работы с реальным сырьем.

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

Совместная конверсия относится к способам одновременного преобразования биогенного сырья и промежуточных нефтепродуктов, с целью получения углеводородного топлива с частичным возобновляемым содержанием. Текущие исследования и промышленные демонстрации показывают, что совместная переработка на установках жидкостного каталитического крекинга на существующих нефтеперерабатывающих заводах (которые преобразуют высокомолекулярные компоненты нефтяного сырья в более легкие продукты, такие как бензин, легкое моторное масло, пропилен и бутилен) может быть технически осуществимым вариантом получения частично возобновляемых источников энергии [1].

Среди всех методов гидроочистка является одним из наиболее экономичных способов переработки. При нормальных условиях гидроочистки при совместном взаимодействии нефтяного сырья и биомассы, сырье будет преобразовано в компоненты биотоплива, что позволяет получать биотопливо без изменения существующих условий работы нефтеперерабатывающего завода [2].

Гидродеоксигенация проводится в атмосфере ионов H^+ при высоких давлениях, аналогично переработке нефтепродуктов. В результате этой реакции кислород удаляется в виде воды.

Использование катализаторов позволяет значительно снизить содержание кислорода в продуктах переработки биомассы [3].

В настоящей работе описана совместная конверсия модельных соединений биомассы и нефти в атмосфере сверхкритического растворителя.

Методы и методики

При проведении исследований процесса совместной конверсии модельных соединений биомассы и нефти в экспериментах 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%
Гваякол	$C_7H_8O_2$	Acros Organics, США	99,9%
Дибензотиофен	$C_{12}H_8S$	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 1 вносили точно взвешенное количество катализатора (масса – 0,1000 г), 1,000 г смеси, состоящей из анизол и тиофена (1:1 по массе), 30 мл растворителя. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление и температура. 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. 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-

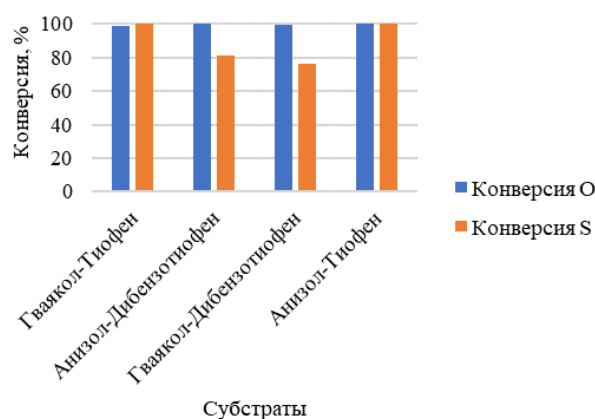
спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Сбор и обработку информации проводили с помощью программы GCMS Postrun Analysis.

Результаты и обсуждения

В данной работе проводилось исследование процесса деоксигенирования анизол, гваякола, тиофена, дибензотиофена – типичных модельных соединений бионефти – в среде сверхкритического растворителя.

При выбранных оптимальных условиях [4] были проведены исследования субстратов. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂ при температуре 270 °C, давлении азота 11 атм, растворитель – гексан-пропанол-2 в соотношении 1:1 (об.), соотношение анизол-тиофен 2:1 (масс.), соотношение субстрат-катализатор 10:1 (масс.).

В качестве субстратов использовались анизол, тиофен, дибензотиофен и гваякол. Для дибензотиофена отсутствуют C₄ продукты, так как при десульфировании образуются в основном бифенил или бензол. Результаты представлены на рисунке 1.



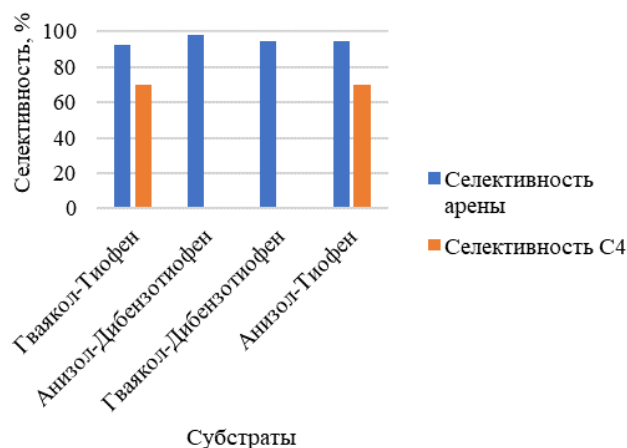


Рис. 1. Конверсия и селективность к целевым продуктам для кислород- и серосодержащих соединений при исследовании различных субстратов

Видно, что дибензотиофен хуже подвергается десульфированию по сравнению с тиофеном. Тем не менее при выбранных условиях удастся достичь до 80% удаления серы с высокой селективностью по бензолу. Нужно отметить, что замена анизола на гваякол несколько снижает как конверсию, так и селективность к ароматическим соединениям и для дибензотиофена, и для тиофена. Для дальнейших исследований были проведены эксперименты с использованием смеси анизол-дибензотиофен.

На рисунке 2 представлен состав катализата после проведения эксперимента для исследуемых субстратов. Действительно, при использовании дибензотиофена в продуктах отсутствуют C₄ углеводороды, однако также не наблюдается продуктов гидрирования серосодержащего субстрата.

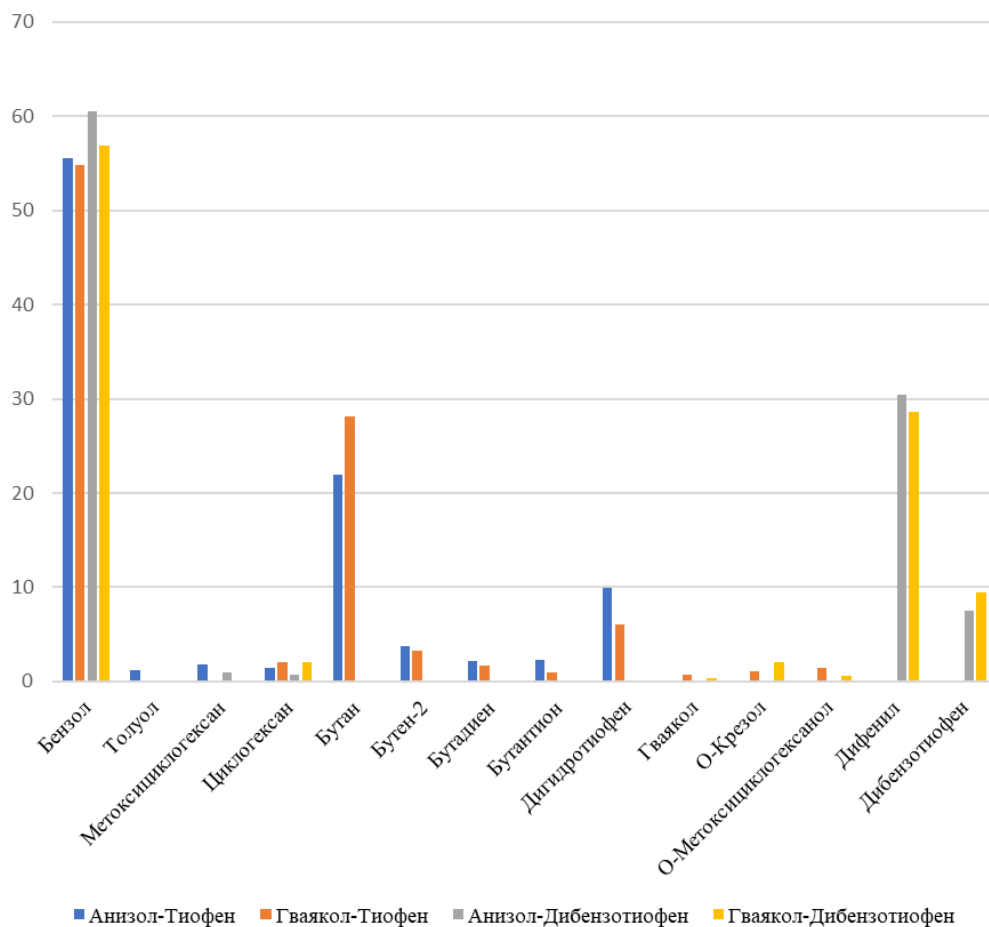


Рис. 2. Состав катализатора при совместной конверсии разных субстратов

При выбранных оптимальных условиях были проведены исследования совместной конверсии анизол и дибензотиофена. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂ при давлении азота 11 атм, растворитель – гексан-пропанол-2 в соотношении 1:1 (об.), соотношение анизол-тиофен 2:1 (масс.), соотношение субстрат-катализатор 10:1 (масс.). Было проведено варьирование температуры процесса, а также построены кинетические кривые для субстратов и основных продуктов. Кинетические кривые приведены на рисунках 3-4.

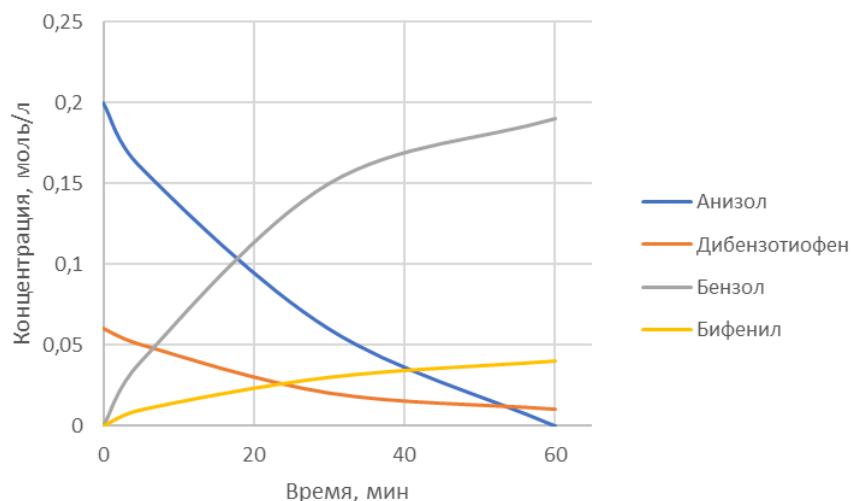


Рис. 3. Кинетические кривые анизола, дибензотиофена и основных продуктов при $T=270\text{ }^{\circ}\text{C}$

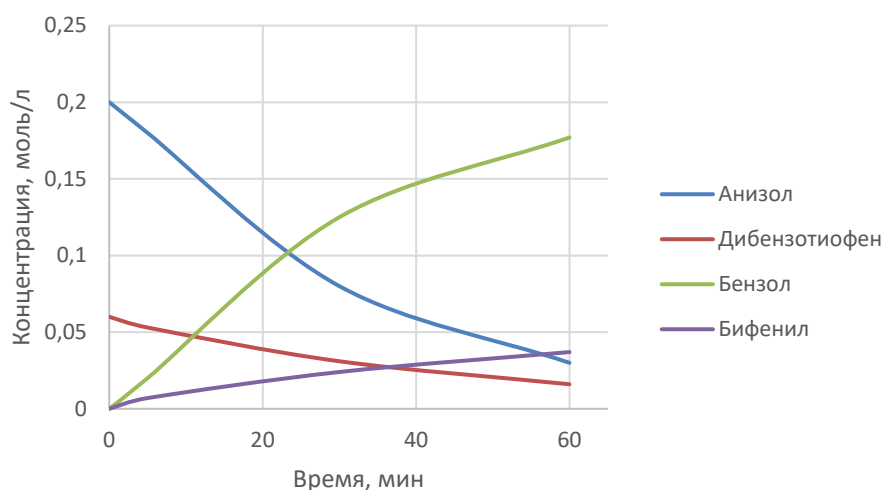


Рис. 4. Кинетические кривые анизола, дибензотиофена и основных продуктов при $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$

Отмечено, что снижение температуры процесса приводит к снижению конверсии субстратов, при этом селективность к основным продуктам (бензолу и бифенилу) не изменяется. Кинетические кривые имеют форму, которая характерна для множества гетерогенно-каталитических процессов. Первый линейный участок отвечает наиболее интенсивному протеканию реакции, второй участок характеризует снижение скорости реакции из-за уменьшения концентрации субстрата.

Анализ кинетических кривых показал первый порядок реакции по субстратам (линейная зависимость $\ln(C) = f(t)$). Для продуктов порядок реакции не определялся (Рисунки 5-6).

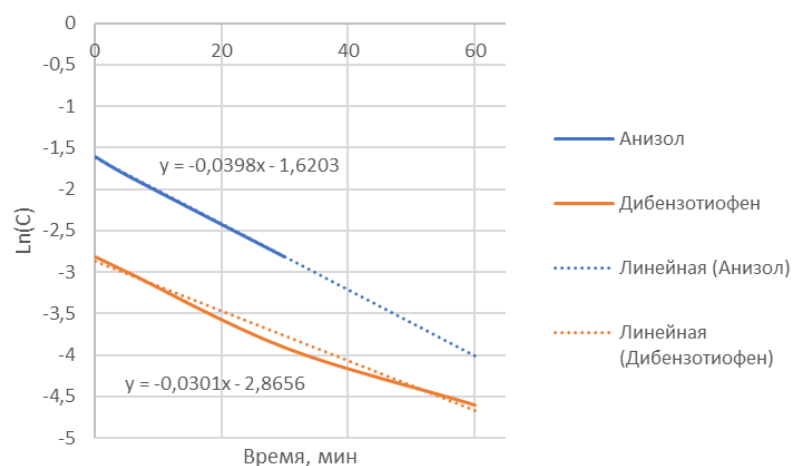


Рис. 5. Зависимость $\ln(C)$ от времени для субстратов при $T=270\text{ }^{\circ}\text{C}$

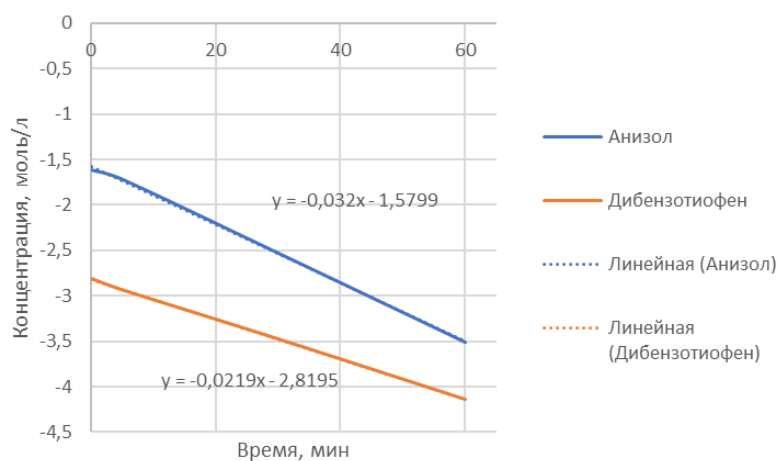


Рис. 6. Зависимость $\ln(C)$ от времени для субстратов при $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$

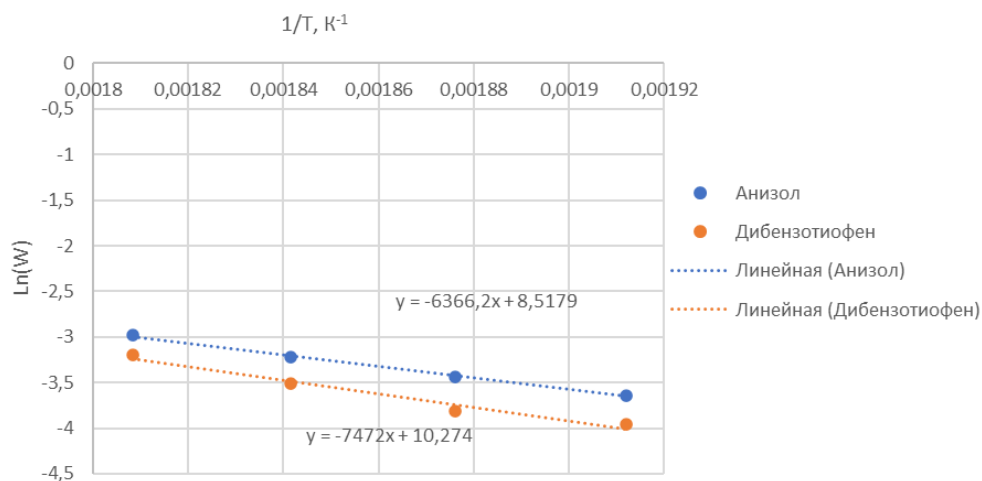
На основании полученных зависимостей были рассчитаны скорости расходования реагентов (Таблица 1). На основании полученных данных были рассчитаны кажущиеся энергии активации (Рисунок 7, Таблица 2).

Таблица 2

Скорости расходования субстратов при разных температурах и энергия активации процесса

Температура, °C	Скорость расходования анизол, мин ⁻¹	Скорость расходования дибензотиофена, мин ⁻¹
250	0,027	0,020
260	0,032	0,022
270	0,040	0,030
280	0,052	0,042
Энергия активации, кДж/моль	52,9	62,2

Для совместной конверсии анизол и дибензотиофена кажущаяся энергия активации оказалась выше, чем для анизол и тиофена. Это объясняется более сложным механизмом десульфирования дибензотиофена и его меньшей реакционной способностью.

Рис. 7. Зависимость $\ln(W)$ от $1/T$ для субстратов

Заключение

В ходе проведенного исследования была изучена эффективность процесса деоксигенирования анизол, гваякола, тиофена и дибензотиофена — типичных представителей бионефти — в среде сверхкритического растворителя. Установлено, что при использовании катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂ и заданных температурных режимах возможно достижение высоких показателей конверсии и селективности, особенно для тиофенов. Замена анизол на гваякол незначительно

снижает эти показатели, однако общий уровень конверсии остается достаточно высоким.

Кинетический анализ реакций показал, что процесс подчиняется закономерностям первого порядка по отношению к исходным субстратам, причем кажущаяся энергия активации для системы анизол-дибензотиофен оказывается выше, чем для анизола и тиофена, что связано с особенностями десульфирования дибензотиофена. Полученные результаты позволяют утверждать, что предложенная система катализа и условия обработки обеспечивают эффективное удаление сернистых соединений из модельных веществ бионефти, что открывает перспективы для дальнейшего изучения и оптимизации процесса.

Список литературы:

1. Bhatt A. H. Bio-oil co-processing can substantially contribute to renewable fuel production potential and meet air quality standards / A. H. Bhatt, Y. Zhang, G. Heath // *Applied Energy* – Vol. 268 – 2020. – P. 114937.
2. Rajesh M. Hydrotreating of Gas Oil, Jatropha Oil, and Their Blends Using a Carbon Supported Cobalt-Molybdenum Catalyst / M. Rajesh, M. Sau, R. K. Malhotra, D. K. Sharma // *Petroleum Science and Technology* – Vol. 33 (19). – 2015. – P. 1653-1659.
3. Gruia A. Hydrotreating / A. Gruia // *Handbook of Petroleum Processing* – 2008. – P. 321-254.
4. Емельянова, С. Д. Подбор оптимальных условий проведения совместной каталитической конверсии нефтяного сырья и компонентов биомассы / С. Д. Емельянова, А. А. Степачева // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия.* – 2023. – № 3(53). – С. 69-75.

Об авторах:

ЕМЕЛЬЯНОВА София Денисовна – аспирант 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

**INVESTIGATION OF THE PROCESS PATTERNS IN THE JOINT
CONVERSION OF BIOMASS AND PETROLEUM RAW
MATERIALS ON MODEL COMPOUNDS**

S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva

Tver State Technical University, Tver

Dependence on fossil fuels exacerbates environmental problems, which stimulates the development of renewable energy. Alternative methods can reduce oil production. The processing of biomass waste, such as lignin, can be used to produce biofuels.

A promising area is the joint hydrotreating of petroleum raw materials and biomass. This method helps to solve global environmental problems. Hydrotreating of oil and biomass opens up opportunities for producing biofuels. Scientists are investigating this process using model compounds to predict the results of working with real raw materials.

Keywords: *co-processing, anisole, thiophene, supercritical solvent.*

Дата поступления в редакцию: 16.10.2025.
Дата принятия в печать: 23.10.2025.