

УДК 665.642.3

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ БИОНЕФТИ ПУТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

© 2025 г. П. С. Кузнецов^{1,*}, В. Р. Атласов¹, Н. А. Калинина¹,
К. И. Дементьев¹, Е. Р. Наанов, К. Wang², Z. Luo²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Москва, 119991 Россия

²State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, PR China
E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 6 декабря 2024 г.

После доработки 15 февраля 2025 г.

Принята к публикации 2 апреля 2025 г.

Исследован метод стабилизации бионефти за счет повышения ее pH путем обработки гидроксидом натрия или аммиаком. Показано, что щелочная обработка во всех случаях позволяет существенно повысить термическую стабильность (ТС) бионефти и обеспечить возможность ее вовлечения в процесс каталитического крекинга вакуумного дистиллята. Стабилизированные образцы подвергали каталитическому крекингу для исследования влияния этапа обработки на выход основных продуктов. Показано, что повышение pH бионефти способствует интенсификации процесса крекинга: наблюдается увеличение конверсии сырья с 78,6 до 82,2 мас.%, выхода бензиновой фракции с 44,7 до 47,3 мас.% в случае обработки бионефти гидроксидом натрия и с 50,0 до 54,2 мас.% в случае обработки аммиаком. При этом крекинг бионефти, обработанной гидроксидом натрия, приводит к необратимой дезактивации катализатора вследствие наличия в ее составе натрия; для крекинга бионефти, обработанной аммиаком, необратимой дезактивации не наблюдается.

Ключевые слова: биомасса, бионефть, нейтрализация, термическая стабильность, каталитический крекинг

DOI: 10.31857/S0028242125020049, **EDN:** KLVQBG

Основной проблемой использования ископаемых топлив в мировой экономике является выброс огромных количеств техногенного диоксида углерода в атмосферу — около 33 млрд т/год, с тенденцией к постоянному увеличению [1]. В этой связи идет активный поиск альтернативных источников энергии, способных полностью покрыть современный спрос на энергоносители. Одним из таких источников может стать лигноцеллюлозная биомасса, являющаяся единственным углеродсодержащим ресурсом, по объемам сопоставимым с нефтью [2].

Одним из основных способов крупнотоннажной переработки биомассы служит пиролиз,

продуктами которого являются бионефть, биогаз и биоуголь [3, 4]. Бионефть, в силу высокого выхода (до 75%) и жидкого агрегатного состояния, — наиболее перспективное сырье для дальнейшей переработки в моторные топлива. Главный недостаток бионефти — низкая термическая стабильность (ТС), обусловленная наличием в ее составе большого количества реакционноспособных соединений: альдегидов, кетонов, спиртов, гликолей, фенолов и их производных, а также ангидросахаров [5]. В условиях высокой кислотности бионефти (pH 1–3) нагрев даже до 100–120°C приводит к ее интенсивной реполимеризации, что делает невозможным вовлечение бионефти в традиционные процессы нефтепере-

работки — каталитический крекинг и гидрокрекинг — и обуславливает актуальность разработки методов ее предварительной стабилизации.

В литературе представлено большое количество подходов к повышению ТС бионефти [6–8]. Физические методы разделения, основанные на экстракции и вакуумной ректификации высокозатратны вследствие многостадийности и большого расхода экстрагентов. Поэтому более перспективными являются способы химической стабилизации. Так, в работах [9–11] была исследована этирификация и ацилирование бионефти с использованием различных спиртов. Показано, что добавление спиртов — метанола, этанола, изопропанола — к бионефти в количестве до 10% приводит к увеличению ее стабильности при хранении. Однако без использования катализаторов такой процесс обработки бионефти может достигать 2–3 месяцев. Применение твердых кислотных и основных катализаторов [12], ионных жидкостей [13], цеолитов и алюмосиликатов [14, 15] позволяет снизить время проведения этирификации до нескольких часов, однако ТС конечного продукта недостаточна для вовлечения его в каталитическую переработку.

В этой связи активно изучается каталитическая гидродезоксигенация бионефти [16–18]. При гидрировании из бионефти кислород выделяется в виде воды, вследствие чего после реакции обычно наблюдается расслоение субстрата на водную и органическую фазы, причем количество водной фазы зависит от глубины дезоксигенации [19]. Как правило, органическая фаза термически стабильнее исходной бионефти, что коррелирует со степенью гидрирования последней. В работе [20] показано, что предварительное гидрооблагораживание бионефти до содержания кислорода 21 мас.% позволило ввести ее в процесс крекинга вплоть до концентраций 20 мас.%. Недостаток гидрооблагораживания, как способа стабилизации бионефти, — выделение большого количества водной фазы (до 40 мас.%) с потерей потенциально ценных соединений, растворенных в ней, а также необходимость расхода большого количества водорода.

Альтернативный подход по стабилизации бионефти заключается в ее нейтрализации, что способствует снижению скорости реакции альдольно-кетоновой конденсации нестабильных кислородсодержащих соединений — гидроксикетонов, кетонов и альдегидов.

Так, в работе [21] сообщалось об использовании сверхкритических флюидов для стабилизации бионефти, однако выход стабильного продукта при этом не превышал 30%. Остальная часть бионефти превращается в тяжелую смолу и газ, рассматриваемые как побочные продукты процесса. Применение других флюидов (например, глицерина [22]) также не позволяет существенно повысить выход стабильного продукта. В работе [23] описывается процесс нейтрализации бионефти водными растворами оснований, однако ТС конечного продукта авторами не измерялась.

В настоящей работе авторы изучали нейтрализацию бионефти щелочью и аммиаком как способ повышения ее термической стабильности, а также вовлечение стабилизированных продуктов в сырье каталитического крекинга для оценки их влияния на выход и состав продуктов крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и катализаторы. В качестве сырья использовали жидкий продукт пиролиза лигнокеллюлозной биомассы, предоставленной Чжэцзянским университетом (Ханчжоу, КНР). Характеристики сырья приведены в табл. 1.

В качестве катализатора каталитического крекинга применяли микросферический цеолит Y на аморфном алюмосиликате марки REDUXION DMS PHO (BASF, Германия). Эксперименты по каталитическому крекингу проводили с использованием гидроочищенного вакуумного дистиллята (ВД) производства «Лукойл-ННОС»; характеристики сырья приведены в табл. 2.

Таблица 1. Свойства исследованной бионефти

| Параметр | Значение |
|------------------------------|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,182 |
| pH | 0,9 |
| Содержание воды, мас.% | 26,5 |
| Стабильность, с | 240 |
| Элементный состав, мас.% | |
| C | 38,7 |
| H | 6,3 |
| N | 0,1 |
| O | 55,0 |
| S | <0,1 |

Таблица 2. Свойства исследованного вакуумного дистиллята

| Параметр | Значение |
|---------------------------------------|---------------|
| Плотность при 20°C, г/см ³ | 0,885 |
| Содержание серы, млн ⁻¹ | 204 |
| Содержание общего азота, мас.% | <0,1 |
| Содержание Ni, млн ⁻¹ | Не обнаружено |
| Содержание V, млн ⁻¹ | Не обнаружено |
| Содержание Fe, млн ⁻¹ | 25,9 |
| Групповой состав, мас.% | |
| Парафино-нафтеновые углеводороды | 67,6 |
| Ароматические углеводороды, в т.ч. | 30,5 |
| – моноциклические | 19,5 |
| – бициклические | 5,6 |
| – полициклические | 5,4 |
| Нейтральные смолы | 0,9 |
| Кислые смолы | 1,1 |

Тестирование термической стабильности бионефти. Стандартизованных методик определения ТС бионефти нет. Поэтому нами была разработана оригинальная методика оценки стабильности бионефти и продуктов ее стабилизации к термическому воздействию. Установка представляла нагреваемый реактор, в центр которого перпендикулярно герметично вставляли трубку диаметром 3 мм, подсоединенную к шприцу с тестируемым образцом. В рамках методики определяли время, за которое происходило полное закоксовывание и забивание трубы подачи сырья продуктами термического разложения бионефти. Конец теста фиксировали по резкому подъему давления в системе подачи, свидетельствующем о коксовании трубы, в результате чего подача сырья в систему прекращалась. Подачу бионефти осуществляли непосредственно в центр реактора при помощи шприцевого инфузионного насоса Legato 100 Series Syringe Pump (KD Scientific, США); скорость подачи составляла 0,3 мл/мин. Температуру внутри реактора поддерживали в диапазоне 520–540°C, что соответствует условиям проведения каталитического крекинга. Тест проводили в инертной атмосфере азота, газ подавали через верхнее отверстие реактора со скоростью потока 20 мл/мин. Выходящий поток газов пропускали через емкость с абсорбирующей жидкостью. После проведения теста реактор и трубку подачи сырья тщательно очищали от образовавшихся продуктов. Тест повторяли не менее 2–3 раз для достижения сходимости

результатов. Величина расхождения времени стабильности не должна превышать 20–30 с; из полученных данных брали среднее значение и округляли с точностью до 10 с. Основным условием достижения воспроизводимости теста является использование гомогенных образцов.

Элементный анализ. Исследования элементного состава проб проводили на приборе TruSpec Micro CHNS с TruSpec micro Oxygen Add-on (Leco, США). Метод определения CHNS на TruSpec Micro CHNS состоит в сожжении исследуемой пробы (навеска 2 мг) в высокотемпературной печи при 1050°C. Продукты сгорания проходят через систему окислительно-восстановительных реакторов и очистительных систем и затем попадают в систему детектирования. Углерод, водород и сера определяются одновременно с помощью независимых инфракрасных детекторов; азот измеряется с помощью системы определения по теплопроводности.

Определение содержания кислорода проводили на дополнительной приставке TruSpec micro Oxygen Add-on. Методика анализа заключалась в пиролизе проб (навеска 2 мг) в отдельной печи при температуре 1300°C в обогащенной углеродом среде с образованием CO, который далее окислялся до CO₂ и подавался на инфракрасный детектор.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) проводили на спектрометре ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Условия проведения анализа: первичный источник рентгеновского излучения — рентгеновская трубка с родиевым анодом, режим работы — 40 кВ и 60 мА, кристалл-монохроматор Ge111, коллиматор диаметром 25 мм, среда измерения — гелий, время накопления интенсивности 100 с, линия хлора K_α 2,62 кэВ. Различие интенсивности пиков для каждой концентрации не должно превышать 10%.

Определение pH. Анализ показателя pH бионефти и продуктов ее стабилизации определяли методом потенциометрии на автоматическом потенциометрическом титраторе АТП-02 («Аквилон», Россия) в комплекте с комбинированным электродом ЭСК-10601/7.

Термогравиметрический анализ (ТГА). ТГА осуществляли на приборе TGA/DSC1 (Mettler Toledo, Швейцария). Измерения проводили

в тигле из оксида алюминия объемом 70 мкл в инертной среде (аргон) с расходом 10 мл/мин; образцы нагревали до 1000°C.

Нейтрализация бионефти. Нейтрализацию бионефти щелочью проводили путем добавления необходимого количества NaOH (х.ч.) к навеске бионефти с точностью $\pm 0,01$ г, далее образец перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч.

Нейтрализацию бионефти аммиаком (ГОСТ 949-73) проводили посредством пропускания газа через пробу при расходе 5–7 мл/мин в течение рассчитанного времени.

Проведение катализитического крекинга. Перед проведением экспериментов по катализитическому крекингу образец стабилизированной бионефти необходимой массы смешивали с ВД в ультразвуковой бане при 25°C; полученную пробу подавали в реактор.

Катализитические эксперименты проводили на лабораторной установке катализитического крекинга Short Contact Time MAT (Grace Davison, США) с проточным реактором и стационарным слоем катализатора, схема установки и методика эксперимента подробно описаны в [24]. Эксперименты проводили при температуре 560°C, отношение катализатор/сырье составляло 3, массовая скорость подачи сырья — 100 ч⁻¹. Расчет результатов каждого эксперимента проводился путем составления материального баланса; при этом потери для каждого баланса не превышали 5 мас.%. Полученные результаты воспроизводили по выходу каждого из продуктов с точностью до 0,1 мас.%.

Анализ жидких продуктов проводили методом газовой хроматографии по стандарту ASTM D2887 («Имитированная дистилляция»). Хроматограф ГХ-1000 («Хромос», Россия) со встроенным пламенно-ионизационным детектором. Используемая колонка: HP5-MS (15 м × 0,25 мм × 1,00 мкм). Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 2 мл/мин, деление потока 1 : 50, водород расход — 25 см³/мин, воздух — 250 см³/мин, температура инжектора 350°C, температурный режим печи: начальная температура 40°C (0 мин), далее нагрев со скоростью 10°C/мин до 330°C, далее выдержка 6 мин; температура детектора 350°C. Обработку результатов анали-

за проводили с использованием программного обеспечения компании «Хромос».

Качественный анализ жидких продуктов крекинга проводили на хромато-масс-спектрометре Thermo ISQ (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Используемая колонка: капиллярная колонка Varian VF-5ms (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Газ-носитель: гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа — 40°C, затем нагрев со скоростью 15°C/мин до 300°C, затем изотерма в течение 10 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Анализ газового продукта осуществляли на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» («Метахром», Россия) с детектором ПИД/ДТП/ДТП по двухколоночной схеме, подробные условия анализа приведены в работе [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нейтрализация бионефти щелочью

На сегодняшний день не существует одностадийного способа переработки бионефти. Поэтому большой интерес вызывает разработка комбинированных схем с предварительным этапом обработки бионефти до термически стабильного сырья и его последующей катализитической конверсии до целевых продуктов. Одно из перспективных направлений — введение стабилизированной бионефти в вакуумный дистиллят (ВД) — традиционное сырье катализитического крекинга, что позволяет удалить из бионефти кислород с получением компонентов топлив и легких олефинов — сырья нефтехимии и органического синтеза. Однако для эффективного вовлечения бионефти в крекинг требуется повышение ее ТС за счет ингибиции процессов олигомеризации.

В работе было проведено исследование по изучению зависимости коксусности бионефти от ее кислотности. pH системы варьировали путем добавления оснований — гидроксида натрия и аммиака. Щелочь вносили непосредственно в бионефть в концентрации 2, 4, 8, 16 мас.% (далее — БН-2, БН-4, БН-8, БН-16) в расчете на массу бионефти. Установлено, что в результате

защелачивания бионефть теряет фазовую стабильность и расслаивается на две фазы. Верхняя фаза представляет жидкость, не отличающуюся от исходного образца, в то время как нижняя фаза — густая малоподвижная темно-коричневая жидкость. Оценку массы фаз проводили при помощи центрифугирования образцов (5000 об/мин, 10 мин) с последующим взвешиванием разделенных продуктов. Соотношение фаз меняется от количества введенной щелочи (табл. 3), где с увеличением концентрации щелочи количество верхней фазы уменьшается с 85 до 44 мас.%.

Кислотность верхней фазы зависит от количества внесенной щелочи. Увеличить pH системы свыше 4,0 получилось только при содержании NaOH более 8 мас.%. Для верхней фазы с ростом pH от 1,0 до 3,4 наблюдается одновременный рост ТС. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи (количество щелочи более 4 мас.%, pH более 4,0) приводит к резкому скачку ТС до значений порядка 1800 с, что обусловлено максимальным объемом ввода бионефти в установку определения стабильности. Образцы с показателем ТС выше 1800 с условно считали полностью стабильными.

В случае нижней фазы общая тенденция изменения ТС аналогична, однако рост показателя ТС менее интенсивен и достигает максимальных значений (1800 с) только для образца с наибольшей концентрацией щелочи БН-16. Адекватно оценить pH нижней фазы не представлялось возможным ввиду ее густоты.

Вероятно, катализитический эффект кислот в реакциях олигомеризации и конденсации кислородсодержащих соединений бионефти наиболее ярко наблюдается при низких значениях pH

менее 4,0, так как для нижних и верхних фаз ТС остается близкой к показателю исходной бионефти при концентрации щелочи менее 4 мас.% и не превышает 600 с.

Анализ элементного состава бионефти и ее фаз методом РФЛА до и после нейтрализации показал отсутствие натрия в исходном образце бионефти; при этом введение щелочи приводит к неравномерному распределению натрия по обеим фазам — большая часть натрия концентрируется в нижней фазе (табл. 3). Анализ других элементов показал наличие незначительных количеств железа, кальция, хлора, фосфора, цинка, серы и др. элементов, суммарно их концентрация в образцах не превышала 150 млн⁻¹. Элементный CHNSO-анализ показал отсутствие серы во всех исследованных образцах (менее 0,1 мас.%), что согласуется с данными РФЛА. Изменение концентрации водорода и азота для верхних и нижних фаз практически не наблюдалось с учетом точности анализа и варьировалось в диапазонах 5,9–6,5 и 0,1–0,2 мас.% соответственно. В случае углерода и кислорода происходит основное перераспределение по фазам. Количество кислорода и углерода в верхней фазе практически идентично исходной бионефти и составляет около 54 и 33 мас.% соответственно с учетом не регистрируемого CHNSO-анализом внесенного в бионефть натрия. Концентрация углерода в нижней фазе снижается с 50 до 43 мас.% с ростом концентрации щелочи, что выше в сравнении с исходным образцом бионефти; при этом количество кислорода, наоборот, возрастает с 36 до 46 мас.%, что наряду с изменением концентрации натрия свидетельствует о концентрировании щелочи в нижних фазах.

Бионефть и образцы с максимальным показателем ТС, верхняя и нижняя фазы БН-16,

Таблица 3. Характеристики бионефти до и после нейтрализации щелочью

| Образец | Фаза | Количество фазы, мас.% | Стабильность, с | pH | Натрий, мас.% |
|----------|------|------------------------|-----------------|-----|---------------|
| Бионефть | — | 100 | 240 | 0,9 | не обнаружено |
| БН-2 | верх | 85 | 400 | 2,8 | 0,84 |
| | низ | 15 | 310 | — | 1,16 |
| БН-4 | верх | 74 | 600 | 3,4 | 1,13 |
| | низ | 26 | 480 | — | 2,38 |
| БН-8 | верх | 65 | стабильна | 4,2 | 1,48 |
| | низ | 35 | 1320 | — | 4,14 |
| БН-16 | верх | 44 | стабильна | 4,9 | 1,73 |
| | низ | 56 | стабильна | — | 6,04 |

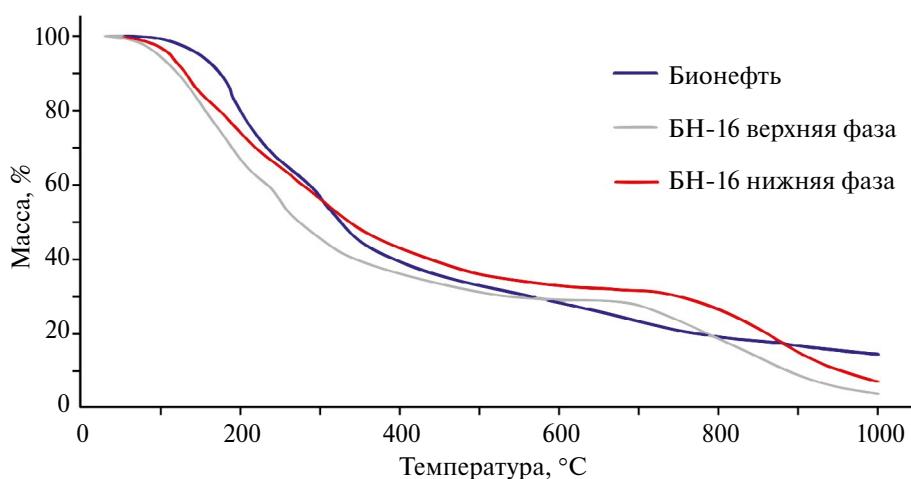


Рис. 1. Кривые потери массы при нагреве в среде аргона для исходной бионефти и верхней и нижней фаз после нейтрализации, образец БН-16.

были изучены методом ТГА (рис. 1). Хотя вид всех кривых похож, следует отметить, что верхняя фаза после защелачивания содержит большее количество легких компонентов, чем нижняя. Кроме того, вследствие обработки щелочью снижается коксуюемость фаз, которую можно оценить по остатку массы при 1000°C. Для исходной бионефти остаток составляет 14,5%, для верхней фракции — 3,9%, для нижней — 7,2%.

Таким образом, введение щелочи в концентрации более 4 мас.% позволяет значительно (в 7,5 раза) повысить ТС как верхней, так и нижней фаз; при этом увеличение концентрации щелочи смещает соотношение фаз в сторону большего образования именно нижней фазы. Элементный анализ показывает, что введение щелочи приводит к увеличению концентрации кислорода и уменьшению количества углерода в нижних фазах; в верхних фазах концентрация кислорода и углерода практически не меняется. Такие результаты, вероятно, связаны с увеличением количества натрия (не учитывается при анализе CHNS—O) и кислорода, концентрирующегося именно в нижних фазах стабилизированной бионефти.

Катализитический крекинг бионефти, нейтрализованной щелочью

Образцы верхней фазы бионефти, обработанной щелочью, подвергали катализитическому крекингу. Для этого образцы БН-2, 4, 8 и 16 в ко-

личестве 10 мас.% вносили в ВД, после чего полученную смесь подавали на установку SCT-MAT. Стоит отдельно сказать, что опыты с исходной бионефтью и нижней фазой нейтрализованной бионефти не проводили из-за заклинивания системы подачи (в случае бионефти) и несмешиваемости густой нижней фазы с ВД. В табл. 4 приведены основные выходы жидких и газообразных продуктов крекинга.

В отличие от ВД, крекинг образцов с бионефтью сопровождается выделением CO и CO₂, обусловленным процессами декарбоксирования и декарбонилирования кислородсодержащих соединений, что приводит к двухкратному повышению выхода сухого газа по сравнению с крекингом чистого ВД. При этом существенных различий по выходам газовых продуктов состава C₂ не наблюдалось. Введение щелочи влияет на выходы пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций, причем увеличение выходов по сравнению с ВД происходит только для ненасыщенных газов. С повышением pH системы с 2,8 до 4,9 возрастает как конверсия сырья (с 78,6 до 82,2 мас.%), так и выход бензиновой фракции (с 44,7 до 47,3 мас.%). Эффект интенсификации реакций крекинга может быть объяснен тем, что кислородсодержащие компоненты бионефти активно вступают в реакции переноса водорода с углеводородными карбокатионами, образовавшимися при крекинге ВД. При этом происходит гидрирование кислородсодержащих соединений с образованием воды, которая способствует интенсификации

Таблица 4. Выходы продуктов крекинга ВД и смеси ВД с бионефтью, стабилизированной щелочью, мас.%

| Сырье | ВД | 10% БН-2/ВД | 10% БН-4/ВД | 10% БН-8/ВД | 10% БН-16/ВД | 15% БН-16/ВД | 20% БН-16/ВД | Реген.* |
|----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Сухой газ, в т.ч. | 2,1 | 3,9 | 3,9 | 3,8 | 3,9 | 4,7 | 5,4 | 6,6 |
| H ₂ + CH ₄ | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 1,2 | 1,3 | 0,8 |
| CO + CO ₂ | 0,0 | 1,8 | 1,8 | 1,7 | 1,7 | 2,1 | 2,6 | 4,7 |
| Этан + этилен | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,5 | 1,4 | 1,4 | 1,1 |
| ППФ | 8,8 | 8,0 | 8,4 | 8,9 | 9,3 | 7,9 | 6,7 | 5,2 |
| – пропилен | 7,4 | 6,9 | 7,2 | 7,4 | 7,7 | 6,8 | 6,0 | 4,4 |
| ББФ | 13,7 | 12,9 | 13,2 | 13,6 | 13,9 | 11,9 | 10,3 | 7,5 |
| – бутилены | 7,1 | 7,0 | 7,1 | 7,2 | 7,5 | 6,8 | 6,0 | 5,3 |
| Бензин (НК-200°C) | 46,1 | 44,7 | 45,4 | 46,9 | 47,3 | 46,3 | 45,9 | 41,5 |
| Легкий газойль (200–350°C) | 16,3 | 14,9 | 14,4 | 13,9 | 13,0 | 14,4 | 14,9 | 15,5 |
| Тяжелый газойль 350+°C | 5,1 | 6,9 | 6,6 | 5,8 | 4,8 | 5,6 | 6,2 | 13,6 |
| Кокс | 3,9 | 4,1 | 4,0 | 4,1 | 3,9 | 6,6 | 7,0 | 5,7 |
| Конверсия | 78,6 | 78,6 | 79,0 | 80,3 | 82,2 | 80,0 | 78,9 | 70,9 |

* Опыт с регенерированным катализатором после каталитического крекинга 20% БН-16/ВД.

катализитического крекинга. Кроме того, обработка щелочью, по всей видимости, приводит к концентрированию наиболее активных высокомолекулярных соединений, склонных к коксообразованию, в нижней фазе. Для всех опытов по крекингу с 10 мас.% верхних фаз, количество кокса составляло около 4,0 мас.%, что не приводило к существенному снижению активности катализатора.

Увеличение концентрации добавки бионефти в ВД с 10 до 20 мас.% приводит к заметному снижению конверсии сырья с 82,2 до 78,9 мас.%. По всей видимости, ухудшение показателей крекинга происходит за счет повышения коксусности сырья, что подтверждается увеличением выхода кокса с 3,9–4,0 до 7,0%. Кроме того, становится заметным влияние натрия в составе добавки на активность катализаторов. Показано, что содержание натрия в катализаторе после реакции составляет около 0,4 мас.%; снижение же активности катализатора после регенерации на 10% связано, по всей видимости, с необратимой дезактивацией активных центров под действием натрия.

Качественный анализ жидких продуктов крекинга методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХ-МС) показывает,

что введение в ВД бионефти приводит к появлению в их составе кислородсодержащих соединений. Среди последних были идентифицированы фенол, крезолы и другие алкилзамещенные фенолы. Присутствующих в составе бионефти гваяка и его гомологов обнаружить не удалось, что свидетельствует в пользу их превращений в ходе катализитического крекинга.

Нейтрализация бионефти аммиаком

Несмотря на возможность увеличения ТС за счет введения щелочи, данный подход имеет существенный недостаток, так как для достаточного увеличения ТС (pH 4,0) количество введенного основания должно превышать 4 мас.%. Введенный натрий в значительных количествах распределяется по обеим фазам, что делает невозможным прямую переработку термически стабильных фаз бионефти на установках каталитического крекинга вследствие ускоренной дезактивации последнего в присутствии натрия. Другой проблемой является образование нижней фазы, которую нельзя подать на установки крекинга даже в виде смеси с ВД; при этом ее количество увеличивается пропорционально введенной щелочи.

Альтернативным агентом нейтрализации, не содержащим металлов, может служить аммиак.

Таблица 5. Характеристика бионефти до и после нейтрализации аммиаком

| Образец | Фаза | Количество фазы, мас.% | Стабильность, с | pH | Азот, мас.% |
|-----------------------|------|------------------------|-----------------|------|-------------|
| Бионефть | — | 100 | 240 | 0,9 | 0,1 |
| БН-5-NH ₃ | верх | 66 | 230 | 5,1 | 3,4 |
| | низ | 34 | — | — | 2,6 |
| БН-10-NH ₃ | верх | 68 | 290 | 8,2 | 5,0 |
| | низ | 32 | — | — | 4,4 |
| БН-15-NH ₃ | верх | 69 | 500 | 9,3 | 5,5 |
| | низ | 31 | — | — | 5,9 |
| БН-30-NH ₃ | верх | 71 | 810 | 10,1 | 6,2 |
| | низ | 29 | — | — | 6,9 |

Нейтрализацию бионефти аммиаком проводили посредством пропускания потока газа (5–7 мл/мин) через пробу с одинаковой навеской бионефти в течение 5, 10, 15 и 30 мин (далее — БН-5-NH₃, БН-10-NH₃, БН-15-NH₃ и БН-30-NH₃), затем образцы подвергали физико-химическому анализу (табл. 5).

Как и в случае со щелочью, обработка бионефти аммиаком приводит к образованию двух фаз — верхней (жидкая) и нижней (густая, почти твердая); при этом соотношение фаз практически не меняется от времени защелачивания и составляет ~70/30. В процессе пропускания аммиака повышается температура бионефти, что свидетельствует о протекании экзотермичных процессов нейтрализации; в случае щелочи разогрев происходил с меньшей интенсивностью.

В отличие от нейтрализации щелочью, нижняя фаза после нейтрализации аммиаком обладала неудовлетворительной ТС — во всех случаях время испытания на стабильность не превышало нескольких секунд. В случае верхней фазы (табл. 5), обработка аммиаком длительностью до 10 мин не влияет на ТС бионефти, однако далее она линейно увеличивается с повышением pH. Стоит отметить, что разница ТС при обработке щелочью и аммиаком, вероятно связана в первую очередь с различием в принципе внесения реагентов, где газ менее склонен к равномерному распределению по пробе в процессе пропускания в сравнении с растворением навески щелочи.

Элементный анализ показал рост концентрации азота в обеих фазах, причем время обработ-

ки влияет на концентрирование азота. Так, при малых временах обработки азот в первую очередь концентрируется в верхней фазе; далее концентрирование азота преобладает в нижних фракциях, что, возможно, связано с образованием и осаждением более тяжелых аммонийных соединений. Концентрация водорода увеличилась во всех фазах на 1,0–1,5 мас.% по сравнению с исходной бионефтью. Как и в случае со щелочью, происходило перераспределение углерода и кислорода. В случае верхней фазы содержание углерода и кислорода практически одинаково для всех образцов и составляет около 30 и 55 мас.% соответственно. Для нижней фазы характерно содержание углерода около 50 мас.%, а кислорода — 36 мас.%, что связано, вероятно, с обогащением верхней фазы водой.

Каталитический крекинг бионефти, нейтрализованной аммиаком

Каталитический крекинг бионефти после обработки аммиаком проводили для смеси с ВД в концентрации 10 мас.%, аналогично щелочи; результаты экспериментов приведены в табл. 6. Стабилизация бионефти аммиаком приводит к снижению выхода газовых продуктов в сравнении с крекингом ВД за счет уменьшения выходов ББФ и ППФ с одновременным увеличением выхода оксидов углерода. Также с повышением ТС бионефти происходит увеличение выхода бензиновой фракции с 50,0 до 54,2 мас.%. Обычно повышение количества азотсодержащих соединений в сырье приводит к обратимой дезактивации катализатора; в данном случае при введении сырья в реактор происходит, вероятно, термическая деструкция аддуктов аммиака и кислородсодержащих соединений, что обусловливает высокую конверсию сырья.

Анализ газовых продуктов крекинга показывает, что обработка аммиаком увеличивает соотношения пропилен/пропан и бутилены/бутаны до 6,0 и 1,7 соответственно, в сравнении с ВД — 5,0 и 1,1, чего не наблюдалось при щелочной обработке. При этом время контакта значительно не влияло на данные показатели. Увеличение соотношения олефин/парафин для ППФ и ББФ может свидетельствовать об интенсивном участии кислородсодержащих компонентов бионефти в реакциях переноса водорода в качестве акцепторов и являться показателем эффективности их переработки в процессе каталитического крекинга.

Таблица 6. Выходы продуктов крекинга ВД и смеси ВД с бионефтью, стабилизированной аммиаком, мас.%

| Сырье | ВД | 10% БН-5-NH ₃ /ВД | 10% БН-10-NH ₃ /ВД | 10% БН-15-NH ₃ /ВД | 10% БН-30-NH ₃ /ВД | 15% БН-30-NH ₃ /ВД | 20% БН-0-NH ₃ /ВД |
|----------------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Сухой газ, в т.ч. | 2,1 | 2,9 | 2,8 | 2,8 | 3,3 | 3,3 | 3,6 |
| H ₂ + CH ₄ | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| CO + CO ₂ | 0,0 | 1,0 | 0,9 | 1,0 | 1,4 | 1,4 | 1,8 |
| Этан + этилен | 1,4 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,1 | 1,2 |
| ППФ | 8,8 | 6,9 | 7,1 | 7,0 | 7,2 | 5,1 | 4,7 |
| – пропилен | 7,4 | 5,9 | 6,1 | 6,1 | 6,2 | 4,4 | 4,0 |
| ББФ | 13,7 | 11,7 | 11,8 | 11,9 | 12,2 | 8,5 | 7,7 |
| – бутилены | 7,1 | 4,3 | 4,3 | 4,3 | 4,5 | 2,5 | 2,2 |
| Бензин (НК-200°C) | 46,1 | 50,0 | 51,9 | 53,5 | 54,2 | 51,5 | 48,8 |
| Легкий газойль (200–350°C) | 16,3 | 15,4 | 14,4 | 13,8 | 13,1 | 14,9 | 16,3 |
| Тяжелый газойль 350+°C | 5,1 | 6,9 | 6,1 | 5,5 | 4,9 | 8,0 | 9,8 |
| Кокс | 3,9 | 4,0 | 4,0 | 4,2 | 4,2 | 4,7 | 5,5 |
| Конверсия | 78,6 | 77,7 | 79,5 | 80,7 | 82,0 | 77,1 | 73,9 |

Для образца с наибольшим показателем ТС (БН-30-NH₃) были проведены эксперименты с повышенной концентрацией бионефти. Увеличение концентрации добавки с 10 до 20 мас.%, как и в случае обработки щелочью, приводит к снижению конверсии сырья с 82,0 до 73,9% и увеличению выхода кокса с 4,2 до 5,5%. С повышением концентрации добавки наблюдается уменьшение выхода бензиновой фракции с 54,2 до 48,8 мас.% и газа с 22,7 до 16,0 мас.%. Вместе с тем активность катализатора после регенерации полностью восстанавливается, что говорит об отсутствии его необратимой дезактивации под действием азотсодержащих соединений.

Как и в случае щелочной обработки, жидкие продукты крекинга содержат в своем составе фенол, крезолы и другие алкилзамещенные фенолы; при этом обнаружить азотсодержащие соединения методом ГХ-МС не удалось. Можно сделать предположение, что большая часть введенного азота в процессе крекинга перешла в газовую фазу в виде аммиака, либо осталась на катализаторе в составе кокса и не была детектирована. Также стоит отметить, что вне зависимости от условий проведения реакции продукты взаимодействия с участием бионефти содержали

меньшее количество полиароматических соединений в сравнении с ВД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод определения термической стабильности бионефти и продуктов ее нейтрализации, позволяющий адекватно оценить ее поведение в условиях подачи в установку каталитического крекинга при температуре до 550°C.

В рамках исследования показано, что процесс реполимеризации бионефти может быть подавлен путем ее нейтрализации, что позволяет повысить термическую стабильность бионефти в несколько раз. При этом происходит разделение бионефти на две фазы: в случае обработки аммиаком вне зависимости от времени контакта соотношение фаз составляет 70/30, в случае обработки щелочью доля нижней фазы увеличивается с концентрацией основания и может достигать 56 мас.%. При этом щелочная обработка повышает термическую стабильность обеих образующихся фаз, в то время как обработка аммиаком влияет на стабильность только верхней фазы. Повышение pH образцов бионефти также сопровождается концентрированием в ней

натрия (в случае обработки щелочью) и азота (в случае обработки аммиаком).

Во всех случаях ТС обработанной бионефти повышается с увеличением рН. Кроме того, повышение рН бионефти приводит к интенсификации каталитического крекинга: повышается конверсия, увеличивается выход бензиновой фракции, пропан-пропиленовой и бутан-бутановой фракций. Введение в сырье каталитического крекинга 10 мас.% бионефти, обработанной щелочью, приводит к необратимой дезактивации катализатора вследствие наличия натрия, что делает данный способ малопригодным для промышленности. Введение в сырье каталитического крекинга бионефти, обработанной аммиаком, позволяет повысить выход бензиновой фракции с 50,0 до 54,2 мас.%, несмотря на более низкую термическую стабильность добавок по сравнению со щелочной обработкой. Качественный анализ жидких продуктов крекинга для всех типов обработки, помимо стандартных продуктов крекинга вакуумного дистиллята, показал образование таких кислородсодержащих соединений как фенол, его алькилзамещенных структур и крезолов. В случае обработки аммиаком в составе жидких продуктов азотсодержащие соединения обнаружены не были.

Метод нейтрализации позволил ввести в вакуумный дистиллят до 20 мас.% бионефти без протекания заклинивания системы подачи. Однако рост концентрации бионефти в вакуумном дистилляте приводит к падению активности катализатора за счет повышения коксообразования вне зависимости от типа обработки.

По результатам исследований можно сделать вывод, что использование аммиака в качестве регулятора кислотности бионефти более предпочтительно с технологической точки зрения, но для его использования необходим подбор оптимальных условий и способов равномерного распределения по объему для получения бионефти с максимальными показателями термической стабильности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России. Проект 13.2251.21.0206 (идентификатор проекта RF-2251.61323X0071). Соглашение 075-15-2023-583.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Дементьев К.И. является заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецов Петр Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>

Атласов Валентин Русланович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1450-3947>

Калинина Наталья Алексеевна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-3571-7183>

Дементьев Константин Игоревич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>

Нарапов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

Kaige Wang, Ph.D.

Zhongyang Luo, Ph.D.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. URL: https://www.globalcarbonproject.org/global/pdf/LeQuere_2014_GlobalCarbon_Budget2014_ESDD-D.pdf / сайт фирмы Global Carbon Project (дата обращения: 17.11.2024).
2. *Jindal M., Negi A., Palla V.C.S., Krishna B.B., Thallada B.* Catalytic interventions in bio-oil production from lignocellulosic biomass and Co-processing with petroleum refinery fractions: A review // Biomass and Bioenergy. 2024. V. 183. ID107119. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107119>
3. *Hirano A., Hon-Nami K., Kunito S., Hada M., Ogushi Y.* Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance // Catalysis Today. 1998. V. 45, № 1-4. P. 399–404. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00275-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00275-2)
4. *Pütün A.E., Ozbay N., Onal E.P., Pütün E.* Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products // Fuel Process. Technol. 2005. V. 86, № 11. P. 1207–1219. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.12.006>

5. *Samolada M.C., Baldauf W., Vasalos I.A.* Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking // *Fuel.* 1998. V. 77, № 14. P. 1667–1675.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
6. *Xu J., Li C., Dai L., Xu C., Zhong Y., Yu F., Si C.* Biomass fractionation and lignin fractionation towards lignin valorization // *ChemSusChem.* 2020. V. 13, № 17. P. 4284–4295.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202001491>
7. *Lindfors C., Kuoppala E., Oasmaa A., Solantausta Y., Arpiainen V.* Fractionation of bio-oil // *Energy & fuels.* 2014. V. 28, № 9. P. 5785–5791.
<https://doi.org/10.1021/ef500754d>
8. *Chan Y.H., Loh S.K., Chin B.L.F., Yiin C.L., How B.S., Cheah K.W., Wong M.E., Loy A.C.M., Gwee Y.L., Lo S.L.Y., Yusup S., Lam S.S.* Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects // *Chem. Engin. J.* 2020. V. 397. ID12540.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125406>
9. *Oasmaa A., Kuoppala E., Selin J.F., Gust S., Solantausta Y.* Fast pyrolysis of forestry residue and pine. 4. Improvement of the product quality by solvent addition // *Energy & Fuels.* 2004. V. 18, № 5. P. 1578–1583.
<https://doi.org/10.1021/ef040038n>
10. *Mahfud F.H., Melian-Cabrera I., Manurung R., Heeres H.J.* Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts // *Process Safety and Environmental Protection.* 2007. V. 85, № 5. P. 466–472.
<https://doi.org/10.1205/psep07013>
11. *Junming X., Jianchun J., Yunjuan S., Yanju L.* Bio-oil upgrading by means of ethyl ester production in reactive distillation to remove water and to improve storage and fuel characteristics // *Biomass and bioenergy.* 2008. V. 3, № 11. P. 1056–1061.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.02.002>
12. *Zhang Q., Chang J., Wang Xu. Y.* Upgrading bio-oil over different solid catalysts // *Energy & Fuels.* 2006. V. 20, № 6. P. 2717–2720.
<https://doi.org/10.1021/ef060224o>
13. *Xiong W.M., Zhu M.Z., Deng L., Fu Y., Guo Q.X.* Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalysts // *Energy & Fuels.* 2009. V. 23, № 4. P. 2278–2283.
<https://doi.org/10.1021/ef801021j>
14. *Peng J., Chen P., Lou H., Zheng X.* Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol // *Energy & Fuels.* 2008. V. 22, № 5. P. 3489–3492.
<https://doi.org/10.1021/ef8001789>
15. *Peng J., Chen P., Lou H., Zheng X.* Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub-and super-critical ethanol // *Bioresource technology.* 2009. V. 100, № 13. P. 3415–3418.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.007>
16. *de Miguel Mercader F., Groeneveld M.J., Kersten S.R.A., Way N.W.J., Schaverien C.J., Hogendoorn J.A.* Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units // *Appl. Catalysis B: Environmental.* 2010. V. 96, № 1–2. P. 57–66.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.033>
17. *Elliott D.C., Hart T.R., Neuenschwander G.G., Rotness L.J., Zacher A.H.* Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products // *Environmental Progress & Sustainable Energy.* 2009. V. 28, № 3. P. 441–449.
<https://doi.org/10.1002/ep.10384>
18. *Kwon K.C., Mayfield H., Marolla T., Nichols B., Mashburn M.* Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels // *Renewable Energy.* 2011. V. 36, № 3. P. 907–915.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.09.004>
19. *Venderbosch R.H., Ardiyanti A.R., Wildschut J., Oasmaa A., Heeres H.J.* Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils // *J. of Chem. Technology & Biotechnology.* 2010. V. 85, № 5. P. 674–686.
<https://doi.org/10.1002/jctb.2354>
20. *Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C.* Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units // *Appl. Catalysis B: Envir.* 2010. V. 96, № 3–4. P. 476–485.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.008>
21. *Tang Z., Lu Q., Zhang Y., Zhu X., Guo Q.* One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2009. V. 48, № 15. P. 6923–6929.
<https://doi.org/10.1021/ie900108d>
22. *Deng L., Yan Z., Fu Y., Guo Q.X.* Green solvent for flash pyrolysis oil separation // *Energy & fuels.* 2009. V. 23, № 6. P. 3337–3338.
<https://doi.org/10.1021/ef9002268>
23. *Park L.K.E., Ren S., Yiakoumi S., Ye X.P., Borole A.P., Tsuris C.* pH neutralization of aqueous bio-oil from switchgrass intermediate pyrolysis using process intensification devices // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31, № 9. P. 9455–9464.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00854>
24. *Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C.* Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units // *Appl. Catal. B Environ.* 2010. V. 96, № 3–4. P. 476–485.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.008>

25. Дементьев К.И., Паланкоев Т.А., Кузнецов П.С., Абрамова Д.С., Ромазанова Д.А., Махин Д.Ю., Максимов А.Л. Влияние размерного фактора на активность цеолитов в реакции жидкофазного крекинга углеводородов // Нефтехимия. 2020. Т. 60, № 1. С. 34–43.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120010062>

[Dement'ev K.I., Palankoев T.A., Kuznetsov P.S., Abramova D.S., Romazanova D.A., Makhin D.Y., Maksimov A.L. Effect of size factor on the activity of zeolites in the liquid-phase cracking of hydrocarbons // Petrol. Chem. 2020. V. 60. P. 30–38.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120010065>]