

Информация о проекте, выполняемом в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности

Задание № 10.14.2014/К от 17.07.2014г.

Тема: Исследование применения волновых методов предобработки нефтяного и непищевого растительного сырья для получения компонентов моторных топлив

Приоритетное направление: Рациональное природопользование

Критическая технология: нет

Период выполнения: 17.07.2014 г. - 31.12.2016 г.

Исполнитель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (НИЛ «Промышленной кинетики и катализа»)

Ключевые слова: РАСТИТЕЛЬНОЕ СЫРЬЕ, ШЛАМ НЕФТИ, ТЯЖЕЛАЯ ФРАКЦИЯ, КОМПОНЕНТ ТОПЛИВА, ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА

Научный руководитель: Иванов Евгений Владимирович

1. Цель проекта: Энергоэффективная переработка растительного сырья, шламов нефти и тяжелых фракций нефтепродуктов в компоненты топлива с применением волновой обработки.

2. В 2014-2015 годах по проекту были проведены следующие работы:

- Был проведен обзор и анализ современной научно-технической, нормативной, методической литературы, затрагивающей научно-техническую проблему, исследуемую в рамках НИР;
- Были получены радиационно предобработанные образцы растительного сырья, экспериментальные зависимости выходов фурановых производных от содержания воды в реакционной системе в процессе каталитической конверсии моно- и дисахаридов;
- Была разработана методика каталитической конверсии моно- и дисахаридов в фурановые производные;
- Получена экспериментальная зависимость выхода светлых нефтепродуктов от параметров электромагнитной предобработки нефтяных остатков;
- Разработаны рекомендации по электромагнитной предобработке нефтяных остатков для получения светлых нефтепродуктов;
- Получена экспериментальная зависимость выхода фурановых производных от содержания воды в реакционной системе в процессе каталитической конверсии радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья;
- Экспериментально установлены показатели каталитической активности различных галогенидов металлов и минеральных кислот в процессе синтеза фурановых соединений из углеводов;
- Выбраны каталитические системы для конверсии углеводов в фурановые соединения, с экспериментально подтвержденными данными о характеристиках эффективности выбранных систем.

3. Основные результаты по проекту:

1) Проведенный анализ исследуемой проблемы с использованием современных научно-информационных источников показал, что методы волновой и

термической обработки нефтяных остатков и растительного сырья являются перспективными и экологически чистыми методами переработки дешевого и доступного сырья в ценные компоненты моторных топлив. При этом необходимо учитывать особенности различных видов волновой обработки, оптимальными среди которых являются ионизирующее облучение для непищевого растительного сырья и электромагнитная, акустическая и ультразвуковая обработка нефтяных остатков. Разработанная методика каталитической конверсии моно- и дисахаридов в 5-гидроксиметилфурфурол, являющийся важным полупродуктом, открывает прямой путь к получению 2,5-диметилфурана - перспективной добавки к моторному топливу. В результате анализа влияния воды в процессе конверсии моно- и дисахаридов в 5-гидроксиметилфурфурол установлено, что в водно-органических системах увеличение содержания воды в системе в диапазоне от 5 до 15 %мас. незначительно повышает выход целевого продукта (на 1,5 %), в то время как присутствие воды в системе ионная жидкость-вода в диапазоне концентраций 0-15 %мас. незначительно снижает выход продукта (на 3,6 %). Для переработки нефтяных остатков наиболее перспективным оказалось использование предварительной электромагнитной обработки (частота излучения 49,5 МГц, мощность – 0,4 кВт, время активации – 4 часа), поскольку она не требует больших энергозатрат в отличие от обработки СВЧ-излучением и ультразвуком. В результате проведенных исследований установлено, что при температуре ниже 400 °С можно получить из углеводородной части нефтяных остатков до 80 %мас. компонентов топлив при общей конверсии более 90 %мас.

2) В ходе проведения работ научно-исследовательских работ по настоящему проекту Государственного Задания были разработаны инновационные методики волновой предобработки нефтяного и непищевого растительного сырья для получения компонентов моторных топлив. Кроме того, сочетание радиационной предобработки с последующим применением ионных жидкостей для получения фурановых соединений из целлюлозосодержащего сырья также является инновационным подходом к повышению выходов целевых компонентов. Ионные жидкости осуществляют одновременную предобработку целлюлозы, понижая степень ее кристалличности, и одновременно являются реакционной средой в ходе синтеза, улучшая массообмен реагентов. Также необходимо отметить, что изучение влияния содержания воды на получение 5- гидроксиметилфурфурола в водно-органических средах и средах ионная жидкость-вода, а также сравнение каталитических свойств галогенидов переходных металлов на конверсию целлюлозосодержащего сырья в фурановые соединения недостаточно описаны в литературе и исследование этих проблем выводит научные работы по данному проекту на мировой уровень. Термическая переработка нефтяных остатков с использованием предварительной электромагнитной обработки сырья в компоненты топлив является отличной альтернативой существующим сейчас традиционным технологиям благодаря снижению энергозатрат до 15–20 кВт/т, исключению захоронения на полигонах или сжигания нефтяных остатков, что дает дополнительную возможность оздоровления окружающей среды.

3) Исследования экспериментальной зависимости выхода светлых нефтепродуктов от параметров электромагнитной предобработки нефтяных остатков показали, что наибольшая общая конверсия сырья в топливные

продукты происходит при следующих параметрах процесса: время активации 4-8 часов, мощности 0,2 кВт, и частоте 30-40 МГц, при максимальной конверсии 87,3 %мас. Образец дизельной фракции топлива соответствует по исследуемым показателям марке топлива ДМВ. В качестве эталонных значений для испытаний компонентов топлив берутся качественные показатели топлива ДМВ согласно ГОСТ Р 54299-2010. Также были разработаны рекомендации по электромагнитной предобработке нефтяных остатков для получения светлых нефтепродуктов с целью увеличения глубины переработки: 1) Обязательно проводить входной контроль поступающего сырья; качество получаемого топлива сильно зависит от наличия серы в исходном сырье, а для более полной переработки желательно содержание серы не более 0,5 %мас. 2) Контроль отсутствия механических примесей. 3) Установлены оптимальные условиями процесса электромагнитной обработки нефтяных остатков: давление при предобработке сырья – 0,1-0,5 МПа, температура обработки сырья – 40–50 °С, частота предобработки сырья – 30-40 МГц, мощность обработки – 200 Вт, время обработки 4-8 часов.

4) Эксперименты по получению фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ) из опилок сосновых с дозой поглощенного излучения 100 и 230 кГр в системе, состоящей из хлорида 1-этил-3-метилимидазолия и хлорида хрома (III), с разным содержанием воды (следы воды, 1, 2, 4 % мас.) были проведены в рамках изучения экспериментальной зависимости выхода фурановых производных от содержания воды в реакционной системе в процессе каталитической конверсии радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья. Были проведены опыты по получению фурфурола и ГМФ из соломы пшеницы с дозой поглощенного излучения 100 и 230 кГр в системе, состоящей из хлорида 1-этил-3-метилимидазолия и хлорида хрома (III), с разным содержанием воды (следы воды, 1, 2, 4 %мас.). Максимальный выход фурфурола составил 36,1 % и был получен в опыте с соломой пшеничной (230 кГр) и содержанием воды 1% мас., в то время как максимальный выход ГМФ составил 36,1 % и был получен в опыте с опилками сосновыми (230 кГр) и содержанием воды 1 %мас. Установлено, что пониженные концентрации воды (менее 2 %мас.) предпочтительны для синтеза фурановых соединений из лигноцеллюлозного сырья. С увеличением концентрации воды в реакционной системе побочные процессы протекают интенсивнее, в то время как выходы целевых соединений снижаются.

5) В результате исследования экспериментально установленных показателей каталитической активности различных галогенидов металлов и минеральных кислот в процессе синтеза фурановых соединений из углеводов было установлено, что синтез фурановых производных из различных углеводов (фруктоза, глюкоза, целлюлоза и лигноцеллюлозное сырье) требует применения различных каталитических систем. Так, для синтеза из фруктозы наиболее эффективным оказался хлорид меди (I) (выход ГМФ – 49,9 %), глюкозы – хлорид хрома (III) (выход ГМФ – 43,2 %), целлюлозы – хлорид хрома (III) (выход ГМФ – 38,3 %). При использовании комбинированных каталитических систем максимальный выход ГМФ (27,9%) был получен для системы хлорид железа (III)-хлорид хрома (III). Для систем с минеральными кислотами наибольшую эффективность продемонстрировала система хлорид хрома (III)-соляная кислота

как для целлюлозы (выход ГМФ – 22,9 %), так и для лигноцеллюлозного сырья (выходы ГМФ и фурфурола – 14,7 и 8,2 %).

б) На основе экспериментально подтвержденных данных о выходах целевых фурановых производных (ГМФ и фурфурол) в процессе их синтеза из углеводов, были выбраны наиболее эффективные каталитические системы для каждого вида углеводов (фруктоза, глюкоза, целлюлоза и лигноцеллюлозное сырье). Выбраны нижеперечисленные каталитические системы для конверсии углеводов в фурановые соединения, экспериментально подтверждены данные о характеристиках эффективности выбранных систем. По результатам экспериментов для получения ГМФ из фруктозы была выбрана система N,N-диметилацетамид-хлорид лития-хлорид меди (I) (выход ГМФ – 49,9 %, условия: температура 120 °С, время реакции 60 мин), из глюкозы – N,N-диметилацетамид-хлорид лития-хлорид хрома (II) (43,2 %; время реакции 120 мин, температура 120 °С). Получение ГМФ из целлюлозы наиболее эффективно в системе хлорид 1-этил-3-метилимидазолия-хлорид хрома (III) (выход – 38,3 %, условия – 140 °С, 20 мин). Установлено, что использование минеральных кислот в качестве добавок к каталитическим системам эффективно лишь для лигноцеллюлозного сырья. При сравнении эффективности кислот между собой, соляная кислота показала наилучший результат. По результатам экспериментов для получения ГМФ и фурфурола из лигноцеллюлозного сырья (опилок сосновых) была выбрана система N,N-диметилацетамид-хлорид лития-хлорид 1-этил-3-метилимидазолия-хлорид хрома (III)-соляная кислота (выходы ГМФ и фурфурола – 14,7 и 8,2 % соответственно, условия – 140 °С, 120 мин).

4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:

1) Применение волновых и термических методов переработки нефтяных остатков позволит увеличить глубину переработки нефти, вовлечь в процесс производства компонентов моторных топлив тяжелые нефтяные остатки, нефтешламы с применением безопасных для окружающей среды методов. В результате такой обработки получатся компоненты моторных топлив (бензин, топлива судовые, топлива для газотурбинных установок) и дорожный битум.

2) Проведение эффективной предобработки лигноцеллюлозного сырья с помощью гамма-излучения позволит существенно снизить степень кристалличности целлюлозы за счет разрушения внутримолекулярных водородных связей. Это обеспечит возможность более эффективного проведения последующих реакций получения фурановых производных, например, 2,5-диметилфурана, являющегося перспективным компонентом моторного топлива (бензина).

В ходе выполнения работ были выпущены (или подготовлены к выпуску) следующие статьи:

1. Masiutin, Ia. A. The synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates and lignocellulose using an N,N-dimethylacetamide-LiCl solvent system / Ia. A. Masiutin, A. A. Novikov, A. A. Litvin, D. S. Kopitsyn, D. A. Beskorovaynaya, E. V. Ivanov // *Starch-Stärke*. – 2015. – DOI: 10.1002/ 30.
2. А.В. Гольшкин, Д.П. Мельников, Я.А. Масютин, А.А. Новиков, Е.В. Иванов. Сравнение площади поверхности сухого и влажного лигноцеллюлозного сырья до и после предобработки // *Лесотехнический журнал*. – 2015. – №1. – 17. – С. 152-160. DOI: 10.12737/11273.star.201500165.
3. В. И. Лесин, С. В. Лесин, Е. В. Иванов. Низкотемпературный крекинг нефти под действием распада перекиси водорода, катализируемого наночастицами окислов железа // *Нефтехимия*. – 2016. – №5. (принята к печати).
4. M. Kolesnikov, V. A. Vinokurov, P. A. Gushchin, E. V. Ivanov, S. I. Kolesnikov, V. A. Lyubimenko. Efficient catalysts for benzene alkylation with olefins // *Catalysis Communications*. – 2016. (принята к печати)
5. Iakov A. Masiutin, Artem A. Litvin, Andrei A. Novikov, Daria S. Beskorovaynaya, Dmitry P. Melnikov, and Evgenii V. Ivanov (2015) Influence of γ -irradiation pretreatment of pine sawdust on yields of 5-hydroxymethylfurfural // *Proceedings of the 11th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience*. Prague (7th-9th October 2015). – P. 139-140. ISBN 978-80-86238-85-2. ISSN 2336-6796.
6. И.М. Колесников, В.А. Винокуров, Е.В. Иванов, П.А.Гущин, С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов. Каталитические процессы нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Изд-во «Нефть и газ», 2015 (Серия «Нефтепереработка»). – 458 с.
7. Я. А. Масютин, А. А. Литвин, А. В. Гольшкин, А. В. Бескорованный, Е. В. Иванов. Study of the solvent influence on 5-hydroxymethylfurfural synthesis // *Chemické Listy*. – 2014. – Vol. 108. – Issue 11. – P. 1095-1096 (Abstract).

Результаты исследований были представлены на конференциях:

1. Я.А. Масютин, А.А. Литвин (2015) Получение энергонасыщенных фурановых соединений из непищевого растительного сырья // *Материалы XXII Международного Молодежного Научного Форума «Ломоносов 2015»*, Секция «Инновационное природопользование», Москва, 13-17 апреля 2015 г. — М.: МАКС Пресс, 2013. – 2 с. ISBN 978-5-317-04946-1.
2. Iakov A. Masiutin, Artem A. Litvin, Andrei A. Novikov, Daria S. Beskorovaynaya, Dmitry P. Melnikov, and Evgenii V. Ivanov (2015) Influence of γ -irradiation pretreatment of pine sawdust on yields of 5-hydroxymethylfurfural // *Proceedings of the 11th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience*. Prague. 7th-9th October 2015. – P. 139-140. ISBN 978-80-86238-85-2. ISSN 2336-6796.
3. С.В. Лесин, В.И. Фролов, Е.В. Иванов. Применение волновых методов

предобработки нефтяного сырья для получения компонентов топлив // Тезисы XVII симпозиума «Современная химическая физика». г. Туапсе, Краснодарский край, Россия (20 сентября-1 октября 2015 г.). – 1 с.

4. S.V.Lesin, V.I. Frolov, E.V. Ivanov. The use of wave pretreatment methods petroleum feedstock to produce fuel components // Book of abstracts of the International Conference «Nanosystems for Materials and Catalysis». September 27-October 1, 2015. Shepsi, Krasnodar Krai, Russia. – P. 1. ISBN 978-5-85493-193-9.

5. Ia. Masiutin, A. Litvin, A. Golyshkin, A. Beskorovaynyy, E. Ivanov (2014) Study of the solvent influence on 5-hydroxymethylfurfural synthesis // Proceedings of the 10th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience, 22-24 October, 2014, Prague, Czech Republic, p.115-118, ISBN 978-80-86238-70-8.

6. А.В. Гольшкин, Я.А. Масютин, А.А. Литвин, А.А. Новиков. «Получение высокоэнергетических фурановых соединений из углеводов путем их каталитической конверсии» // Международная конференция «Химические аспекты возобновляемой энергетики» в рамках Деловой программы выставки «ХИМИЯ+», г. Москва, Россия, 22 октября 2014 г.

По результатам работы по проекту была написана диссертация и написан автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в национальной нефтегазовой библиотеке РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина, а также на сайте университета www.gubkin.ru.

Масютин Я.А. Синтез и исследование энергонасыщенных фурановых соединений на базе возобновляемого растительного сырья: дис. на соискание уч. степени канд.хим.наук: 05.17.07. – М., 2015. – 188 с. http://www.gubkin.ru/diss2/files/Dissertation_Masiutin_IaA.pdf

Масютин Я.А. Синтез и исследование энергонасыщенных фурановых соединений на базе возобновляемого растительного сырья: автореф. дис. на соискание уч. степени канд.хим.наук: 05.17.07. – М., 2015. – 25 с. http://www.gubkin.ru/diss2/files/Autoreferat_Masiutin_IaA.pdf