

**Информация о проекте, выполненного 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. Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика.

Критическая технология: Технологии мониторинга и прогнозирования состояния окружающей среды, предотвращения и ликвидации ее загрязнения. Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе.

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» (НИИ «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 2014-2016 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.

- Исследование технологии электромагнитной предобработки различных видов отходов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности для получения компонентов моторных топлив. Исследование каталитической конверсии углеводов, в том числе радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья, в фурановые соединения в среде ионных жидкостей.

### **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 DMB. В качестве эталонных значений для испытаний компонентов топлив берутся качественные показатели топлива DMB 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 желателен уровень содержания серы не более 0,5 %мас. 2) Контроль отсутствия механических примесей. 3) Установлены оптимальные условия 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 %).

6) 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).

7) В результате проведения исследования технологии электромагнитной предобработки различных видов отходов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности разработан активатор для автономной передвижной пилотной установки волновой атмосферной переработки нефтяных остатков. Данный активатор предназначен для проведения предварительной электромагнитной активации нефтяных остатков (сливы нефти и нефтепродуктов, гудроны, амбарные нефтешламы). На установке можно проводить изучение влияния физических воздействий на процесс активации сырья. Производительность установки 5-15 л за цикл, режим работы циклический (1 цикл - 4-6 часов), мощность электромагнитного излучения 0,2-0,5 кВт, рабочая температура до 400 °С, рабочее давление 0,4 МПа, частота электромагнитного излучения от 40 до 60 МГц. Также была разработана эскизная конструкторская документация в составе: 1) Чертеж общего вида со спецификацией; 2) Монтажная схема (при использовании в составе лабораторной установки); 3) Функциональная схема активатора; 4) Функциональная схема установки с использованием активатора в составе; 5) Инструкция по эксплуатации. Таким образом, была разработана Технологическая схема и лабораторная технология предобработки различных видов отходов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности для получения компонентов моторных топлив.

Также в результате проведения исследования технологии электромагнитной предобработки различных видов отходов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности были разработаны рекомендации по получению компонентов моторных топлив из различных отходов нефтяной и нефтедобывающей промышленности с использованием технологии электромагнитной предобработки. На данной этапе работ был сконструирован и изготовлен опытный образец активатора, на базе которого можно организовать серийный выпуск данного изделия, которое в составе нефтеперерабатывающего комплекса позволит утилизировать практически любые нефтяные отходы с получением компонентов топлив.

8) В результате исследования каталитической конверсии углеводов, в том числе

радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья, в фурановые соединения в среде ионных жидкостей была изучена возможность синтеза ГМФ из углеводов, получаемых в результате переработки лигноцеллюлозного сырья. В качестве каталитических систем использовались соли, полученные на базе основания Шиффа и хлорида алюминия, а также соли типа основание Шиффа-гетерополикислота ( $H_7O_4_2PW_{12} \cdot nH_2O$ ). Наибольший выход целевого продукта был достигнут с использованием каталитической системы «основание Шиффа-хлорид алюминия (57 %)». Результаты работы позволяют сделать вывод о целесообразности использования данных каталитических систем для получения 5-гидроксиметилфурфуrolа. Кроме того, была разработана технологическая схема и лабораторная технология каталитической конверсии углеводов в фурановые соединения. Экспериментально определены оптимальные условия реакции, наиболее эффективные катализаторы процесса (например, хлорид хрома (III), хлорид меди (I)).

9) По результатам исследований каталитической конверсии углеводов, в том числе радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья, в фурановые соединения в среде ионных жидкостей были разработаны рекомендации по получению фурановых соединений в процессе каталитической конверсии углеводов, в том числе радиационно предобработанного лигноцеллюлозного сырья в среде ионных жидкостей. Радиационная предобработка предпочтительна как метод подготовки сырья к его дальнейшей переработке, повышая выходы целевых фурановых соединений. Однако сырье необходимо облучать в диапазоне доз 100-200 кГр, так как дальнейшее повышение дозы облучения либо не приводит к существенному повышению выходов целевых соединений, либо даже понижает их значения. В качестве ионных жидкостей предпочтительно использование их смесей – хлорид- и ацетат-содержащих солей катионов замещенного имидазолия. Применение смесей ионных жидкостей повышает растворимость целлюлозы благодаря их комбинированному действию: хлоридсодержащие ионные жидкости эффективно разрушают внутри- и межмолекулярные водородные связи в целлюлозе и образуют новые, более сильные межмолекулярные связи между гидроксильными группами целлюлозы и хлорид-анионами, в то время как ацетат-содержащие ионные жидкости понижают температуру плавления и вязкость образующейся смеси благодаря присутствию ацетат-анионов.

#### **4. Назначение и предполагаемое использование результатов проекта:**

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. 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.

В условиях падения цен на традиционные ископаемые энергоносители, с целью повышения экономической эффективности производства биотоплив, необходимо разрабатывать стратегии переработки биомассы с дополнительным получением продуктов с высокой добавленной стоимостью. В связи с этим планируется проведение исследований переработки целлюлозы в рамках получения из нее функциональных материалов, например сорбентов, получаемых импрегнированием геля целлюлозы после ее предобработки.

Результаты проведенных исследований по предобработке нефтяных отходов с помощью электромагнитного излучения планируется использовать для получения дополнительного

количества топлива из нефтяных отходов за счет разрыва межмолекулярных связей на НПЗ. Полученные компоненты топлив (ГОСТ Р 54299-2010) могут смешиваться с нефтяными остатками в равной пропорции и применяться в качестве судовых топлив и топлив для энергетических установок.

**В результате выполнения работ по проекту в 2014–2016 годах были опубликованы следующие статьи:**

1) Masiutin I., Litvin A., Golyshkin A., Beskorovaynyy A., Ivanov E. (2014) Study of the solvent influence on 5-hydroxymethylfurfural synthesis // *Chemische Listy*, Volume 108, Issue 11, 1 November 2014, Pages 1095-1096 (ISSN: 0009-2770).

2) Ia.A. Masiutin, A.A. Novikov, A.A. Litvin, D.S. Kopitsyn, D.A. Beskorovaynaya, E.V. Ivanov The synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates and lignocellulose using an N,N-dimethylacetamide-LiCl solvent system // *Starch-Stärke*. – Volume 68, Issue 7-8, 1 July 2016, Pages 637-643. – DOI: 10.1002/star.201500165 (ISSN: 0038-9056).

3) Borshch V.N. , Pugacheva E.V., Zhuk S.Y., Sanin V.N., Andreev D.E., Yuhvid V.I., Eliseev O.L., Kazantsev, R.V., Kolesnikov S.I., Kolesnikov I.M., Lapidus, A.L. Polymetallic catalysts for the FischerTropsch synthesis and hydrodesulfurization prepared using selfpropagating hightemperature synthesis// *Kinetics and Catalysis*. Volume 56, Issue 5, 30 September 2015, Pages 681-688. DOI: 10.1134/S0023158415050031 (ISSN: 0023-1584).

4) 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. 152-159. DOI: 10.12737/11273.

5) I.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*. – Volume 82, 5 July 2016, Pages 1-6. DOI: 10.1016/j.catcom.2016.04.001 (ISSN: 1566-7367)

6) Iakov A. Masiutin, Artem A. Litvin, Andrei A. Novikov, Daria S. Beskorovaynaya, Dmitry P. Melnikov, and Evgenii V. Ivanov (2016) Influence of gamma-irradiation pretreatment of pine sawdust on yields of 5-hydroxymethylfurfural // *Proceedings of the 11th International Conference on Polysaccharides – Glycoscience*. – pp.139-140. Опубликовано: 2015 WOS:000371646000033 (ISBN:978-80-86238-85-2, ISSN: 2336-6796).

В 2016 году подготовлены и приняты к печати 2 статьи:

7) В.И. Лесин, С.В. Лесин, Е.В. Иванов. Окислительный крекинг нефти пероксидом водорода в присутствии наночастиц оксида железа // *Наногетерогенный катализ - 2017*. №1. Т.2; *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol.57. № 7 (принята к печати).

8) P.A. Gushchin, I.M. Kolesnikov, V.A. Vinokurov, E.V. Ivanov, V.A. Lyubimenko, V.N. Borsch. Alkylation of benzene with ethylene in the presence of dimethyldichlorosilane // *Journal of Catalysis*. – 2017 (in press) Ред.номер JCAT-16-1277, передана в редакцию 26.12.2016 г.

В 2015 году выпущена 1 монография:

- И.М. Колесников, В.А. Винокуров, Е.В. Иванов, П.А. Гушин, С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов. Каталитические процессы нефтепереработки и нефтехимии. – М.: Изд-во «Нефть и газ», 2015 (Серия «Нефтепереработка»). – 458 с.

Кроме того, результаты исследований по данному проекту были представлены на международных конференциях:

1) Golyshkin, A., Almyasheva, N., Masiutin, I., Litvin, A., Melnikov, D., Novikov, A., Vinokurov, V. (2014) Comparison of surface areas of dry and wet lignocellulose before and after various pretreatments // *10th Conference on Polysaccharides-Glycoscience*, Prague, Czech Republic, 22-24 октября 2014 г.;

2) Я.А. Масютин, А.В. Гольшкин, А.А. Литвин, Е.В. Иванов (2014) Получение высокоэнергетических фурановых соединений из углеводов путем их каталитической конверсии // *Химические основы возобновляемой энергетики*, г. Москва, 22 октября 2014 г.;

3) 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.

4) Iakov A. Masiutin, Artem A. Litvin, Andrei A. Novikov, Daria S. Beskorovaynaya, Dmitry P. Melnikov, and Evgenii V. Ivanov (2015) Influence of gamma-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.

5) 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.

6) 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.

7) Литвин А.А., Масютин Я.А., Новиков А.А., Винокуров В.А. Получение 5-гидроксиметилфурфура из углеводов, катализируемое металлоорганическими комплексами // *Конференция «Химические аспекты возобновляемой энергетики» в рамках Деловой программы Международной выставки химической промышленности и науки «Химия 2016»*, Москва, Россия, 21 сентября 2016 г.

8) Sergey Lesin. Cleaning the oil pollution with the help of wave treatment // *International Cooperation: Innovation as a Tool for Social and Economic Changes*, г. Женева, Швейцария, 22-24 ноября 2016 г.

В 2016 г. подана заявка на патент на изобретение. Заявка 2016150490, Российская Федерация. «Способ получения фурановых соединений», Дата подачи заявки: 21.12.2016, Авторы: Масютин Я.А., Литвин А.А., Новиков А.А., Котелев М.С., Тиунов И.А., Аникушин Б.М., Петрова Д.А., Гуштин П.А., Иванов Е.В., Винокуров В.А.

По результатам работы по проекту была подготовлена диссертация и размещен автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в национальной нефтегазовой библиотеке РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, а также на сайте университета [www.gubkin.ru](http://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](http://www.gubkin.ru/diss2/files/Dissertation_Masiutin_IaA.pdf)