

онные свойства покрытия.

Таким образом, введение в состав водно-дисперсионного лакокрасочного материала наноксида цинка в количествах 0,01% позволило пролонгировать действие хорошо вымываемого из покрытия изотиазолинона, что приведет к увеличению фунгитоксичности покрытия при эксплуатации под воздействием атмосферных осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sunandan B., Joydeep D. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009;10(1). – С. 1–18. – DOI: 10.1088/1468-6996/10/1/013001.

2. Гончарова И.А., Мицкевич А.Г., Ровбель Н.М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // *Успехи медицинской микологии: материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г.: в 9 т. – М.: Национальная академия микологии, 2005. – Т. 5. – С. 61–63.*

УДК 552.578.5:665.642.26

К. И. Трусов, ассист.;
А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;
Д. В. Куземкин, зав. кафедрой НГПиНХ, канд. тех. наук
(БГТУ, г. Минск)

ГИДРОКРЕКИНГ СМЕСИ АСФАЛЬТА И ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ МОЛИБДЕН- И НИКЕЛЬСУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Интенсивное использование топлив ископаемого происхождения на протяжении последних 70 лет является основной причиной роста содержания диоксида углерода в атмосфере и приводит к глобальным климатическим изменениям. В связи с этим актуальной на сегодняшний день задачей является разработка способов постепенного замещения традиционного нефтяного сырья альтернативными возобновляемыми источниками для снижения «углеродного следа» экономики и, в перспективе, для перехода к экономике, замкнутой по углероду. Привлекательным источником ценных химических продуктов является лигноцеллюлозная биомасса – возобновляемое сырье, доступный объем которого в настоящее время превышает энергетические потребности человечества [1].

Одним из способов химической переработки биополимеров древесины является их разложение до низкомолекулярных веществ под

действием температуры в среде водорода, что роднит этот процесс с гидрокрекингом тяжелого нефтяного сырья.

Известно [2], что эффективными катализаторами гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков являются наночастицы сульфидов молибдена и никеля, получаемые путем разложения их маслорастворимых прекурсоров *in situ*. Поэтому представляло интерес провести совместную гидротермокаталитическую переработку остаточных нефтепродуктов и древесных отходов с применением современных достижений в области наногетерогенного катализа.

Объектами исследования выступали асфальт пропановой деасфальтизации нефтяного гудрона ОАО «Нафтан» и лигнин олеофильный марки S-Drill Block ООО «Синерджи-Ком». Гидроконверсию асфальта и его смесей с лигнином проводили в среде бензола в качающемся автоклаве Parr 4923 объемом 250 мл, оснащенный ПИД-регулятором температуры Parr 4843 и пружинным манометром. Количество древесной биомассы в реакционной смеси составляло 15% мас. Катализаторы гидроконверсии (наноразмерные сульфиды молибдена и никеля) получали *in situ* в реакционной смеси в результате разложения маслорастворимых прекурсоров – тетратиомолибдата тетраалкиламмония и олеата никеля.

Количество вводимого прекурсора составляло 1 мас. % на сырье. В случае использования в качестве прекурсора олеата никеля к сырью дополнительно добавляли 0,15% мас. элементарной серы. Начальное давление водорода в автоклаве составляло 100 бар. Гидрокрекинг проводили при температуре 420–430°C в течение 2 ч.

Образовавшиеся в процессе гидрокрекинга твердые нерастворимые в бензоле продукты (карбены, карбоиды, кокс) отфильтровывали от реакционной смеси на воронке Бюхнера с помощью мембранного фильтра Porafil TE, 0,20 мкм, промывая бензолом. Перед взвешиванием твердые нерастворимые продукты высушивали до постоянной массы при температуре 100°C. Для выделения жидкого гидрогенизата от полученного фильтрата отгоняли бензол и легкие углеводороды. Жидкий гидрогенизат разделяли на асфальт и деасфальтизат методом Маркусона [3]. Данные о выходе продуктов гидрокрекинга представлены в таблице. По сравнению с гидрокрекингом асфальта без катализатора гидроконверсия смеси асфальта с 15 мас. % лигнина в аналогичных условиях приводит к увеличению выхода нежелательных летучих продуктов на 3,5 мас. % и кокса на 1,4 мас. % при снижении выхода целевого жидкого гидрогенизата на 4,9 мас. %. Однако в расчете на загруженный асфальт выход жидкого гидрогенизата увеличивается на 3,7 мас. %, что указывает на значительный вклад лигнина в образование целевых жидких продуктов гидрокрекинга. Содержание

асфальтенов в жидких продуктах крекинга асфальта с лигнином во всех опытах приблизительно одинаково. В тоже время использование наноразмерных катализаторов при гидрокрекинге смеси асфальта и лигнина позволяет увеличить выход жидкого гидрогенизата за счет снижения выхода газов деструкции и кокса.

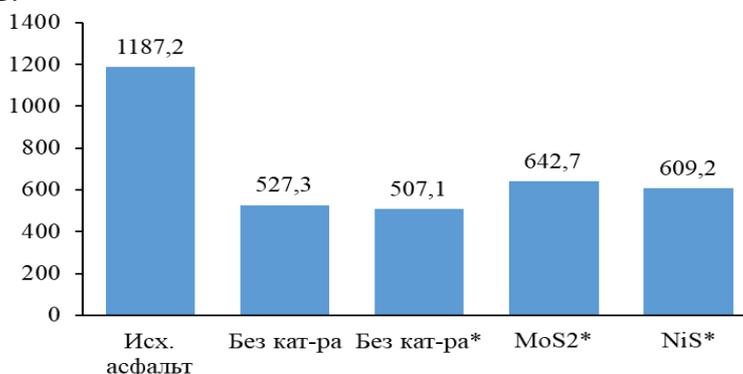
При катализе дисульфидом молибдена наблюдается наибольший выход целевого гидрогенизата при наименьшем коксообразовании.

Таблица – Выход продуктов гидрокрекинга

Наименование продукта	Выход продукта, мас. %, при катализе			
	Асфальт		Асфальт + 15 мас. % лигнина	
	без катализатора	без катализатора	MoS ₂	NiS
Летучие вещества	35,1	38,6	36,0	37,1
Деасфальтизат	53,7	48,8	55,8	53,4
<i>Деасфальтизат в расчете на асфальт</i>	53,7	57,4	65,7	62,8
Асфальтены	5,2	5,2	5,3	5,3
<i>Асфальтены в расчете на асфальт</i>	5,2	6,1	6,3	6,3
Кокс	5,9	7,4	2,9	4,2

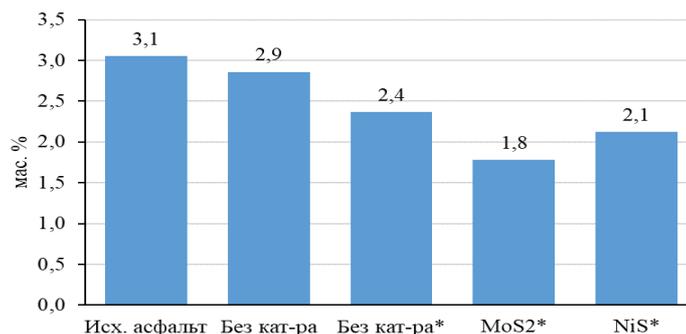
Примечание: Содержание асфальтенов в исходном асфальте – 9,7 мас. %.

На рисунках 1, 2 сопоставлены средние молекулярные массы асфальтенов, а также содержание серы в жидком гидрогенизате до и после гидроконверсии. Средняя молекулярная масса асфальтенов в результате гидрокрекинга снижается. Применение наноразмерных катализаторов способствует стабилизации первичных продуктов распада асфальтенов и приводит к образованию асфальтенов с более высокой молекулярной массой по сравнению с некаталитическими опытами. По сравнению с гидрокрекингом асфальта без катализатора при гидроконверсии асфальта в смеси с лигнином в аналогичных условиях образуются асфальтены с меньшей молекулярной массой. Вероятно, лигнин, расщепляясь, в-первую очередь, инициирует распад молекул асфальтенов.



* – опыты с добавлением лигнина

Рисунок 1 – Средняя молекулярная масса асфальтенов



* – опыты с добавлением лигнина

Рисунок 2 – Содержание серы в жидком гидрогенизате

По сравнению с общим содержанием серы в исходном асфальте содержание серы в жидком гидрогенизате снижается. Наибольшее снижение наблюдалось при использовании дисульфида молибдена при гидроконверсии смеси асфальта и лигнина. Вероятно, дисульфид молибдена более активен в реакциях гидрообессеривания.

Таким образом, как и при гидрокрекинге чистого асфальта [2], дисульфид молибдена проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с сульфидом никеля при гидроконверсии смеси асфальта и лигнина. Несмотря на повышенное газо- и коксообразование по сравнению с гидрокрекингом чистого нефтяного сырья совместный гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков и древесной биомассы в присутствии наноразмерных гетерогенных катализаторов в будущем может позволить увеличить выработку светлых углеводородных фракций и сырья для нефтехимического синтеза за счет вовлечения в переработку альтернативных и возобновляемых источников растительного происхождения.

Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu X., Gholizadeh M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 39. – P. 109–143.
2. Трусов, К. И. Особенности гидрокрекинга асфальта в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена и никеля / К. И. Трусов, А. И. Юсевич, В. Е. Агабеков // Нефтегазохимия – 2023 : материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 1–3 ноября 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 36-39.
3. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптеиздат, 1962. – 888 с.