

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 662.75

СОВМЕСТНАЯ КОНВЕРСИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И БИОМАССЫ

С.Д. Емельянова, А.С. Ходанкова, А.А. Степачева
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Емельянова С.Д., Ходанкова А.С.,
Степачева А.А., 2022

Аннотация. На сегодняшний день интенсивно ведутся исследования возможности совместной переработки нефтяных фракций и растительных масел в жидкие углеводороды с применением катализаторов гидроочистки нефти. При использовании данных технологий, несмотря на их эффективность, специалисты сталкиваются с такими проблемами, как применение большого количества водорода и высоких температур, что существенно влияет на себестоимость и экономическую эффективность методов. Кроме того, в существующих работах используются промышленные сульфидированные CoMo , NiMo или цеолитные катализаторы, которые склонны к потере активности за счет вымывания и деструкции активной фазы и зауглероживания поверхности. В статье приведены результаты исследований совместной переработки тяжелых фракций нефти и биотоплива на примере модельных соединений в среде сверхкритического растворителя в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, синтезированных методом гидротермального осаждения. Была показана эффективность применения предлагаемых подходов, обеспечивающих высокую степень превращения исходных компонентов (более 80 %) и выход углеводородов с числом атомов углерода 6–10 до 100 %.

Ключевые слова: совместная конверсия, катализаторы, сверхкритический гексан, нефтяные фракции, биотопливо.

DOI: 10.46573/2658-7459-2022-61-70

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня производство жидкого моторного топлива сталкивается с такими задачами, как соответствие конечного продукта существующим мировым стандартам (по содержанию серы, кислорода и азота), а также тенденции замещения нефтяного топлива возобновляемым. Существующие на данный момент жидкие топлива из биомассы (в том числе бионефть и биодизель) не всегда обладают хорошей смешиваемостью с нефтяным топливом и зачастую требуют дополнительной модификации в целях соответствия топливным стандартам. Одним из основных направлений улучшения качества биотоплива является их гидропереработка [1, 2].

При гидропереработке топлива из биомассы и при гидропереработке нефти используются одни и те же условия и катализаторы, поэтому интеграция процессов улучшения качества биотоплива в существующие технологии переработки нефти является одним из перспективных направлений производства жидких моторных топлив [2]. В последнее время все большее значение приобретает совместная переработка биогенного сырья и нефтяных фракций [3]. На сегодняшний день совместная переработка нефтяных фракций и биотоплива осуществляется тремя основными способами:

- 1) гидропереработкой дизельного топлива и растительных масел [4];
- 2) гидропереработкой газойля и бионефти [5];
- 3) гидрокрекингом вакуумного газойля и бионефти [6].

Существующие технологии совместной переработки нефтяного сырья и биотоплива, как правило, осуществляются без использования растворителей в проточном режиме с высоким расходом водорода. Нефтяные углеводороды в этом случае играют роль растворителей. Однако высокая вязкость нефтяных углеводородов требует использования высокой температуры (450–500 °С) [6], а низкая растворимость водорода в таких смесях – обеспечения высокого давления [7]. В настоящее время исследования в области совместной гидропереработки нефтяных фракций и биотоплива ведутся по двум основным направлениям:

1) снижения температуры процесса и расхода водорода. Для снижения стоимости процессов гидропереработки применяется несколько подходов, в частности использование сверхкритических растворителей. Этот способ, помимо снижения температуры процесса, может обеспечить поступление атомарного водорода и таким образом способен снизить расход водорода. По данным источника [8], гексан и легкие спирты являются наиболее перспективными растворителями, поскольку они позволяют проводить процесс в относительно мягких условиях;

2) поиска новых катализаторов, дешевых и устойчивых к быстрой дезактивации. Катализаторы, используемые при гидропереработке, делятся на два типа:

соединения переходных металлов (сульфидов, нитридов, фосфидов), нанесенные на оксиды алюминия [9], оксид кремния [10] или цеолиты [11];

благородные и редкоземельные металлы, такие как платина, палладий, рений и родий, нанесенные на углеродные или оксидные носители [12].

В данной работе приводятся результаты исследований совместной переработки тяжелых нефтей и биотоплив на примере модельных соединений. Процесс выполнялся в среде сверхкритического растворителя в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, синтезированных методом гидротермального осаждения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Методика синтеза катализаторов методом гидротермального осаждения

Синтез катализаторов проводили в стальном реакторе высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США). 1 г носителя, предварительно измельченного до размеров частиц не более 70 мкм, обработанного ацетоном и высушенного при 70±2 °С, помещали в реактор, туда же вносили раствор соответствующего прекурсора (в расчете на 1–10 масс. % металла от массы носителя) и 0,1 г гидрокарбоната натрия в качестве минерализатора в 15 мл воды. Реактор герметизировали и трехкратно продували азотом для удаления воздуха. Нагрев реакционной смеси проводили до температуры 200 °С в атмосфере азота при давлении 6 МПа. Конечное давление после нагрева составляло 7,8 МПа. Процесс синтеза

катализаторов составлял 15 мин при рабочих условиях. После окончания синтеза катализатор отфильтровывали, промывали 10–20 мл дистиллированной воды (до отсутствия реакции на хлорид- и нитрат-ионы), сушили при 70 ± 2 °С. Катализаторы восстанавливали в токе водорода при температуре 300 °С.

В качестве носителей использовали сверхсшитый полистирол (СПС) нефункционализированный MN-270 (Purolite Inc., Великобритания); в качестве прекурсоров активной фазы – нитрат никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, х. ч., «Реахим», Россия) и гидроксохлорид рутения ($\text{RuOHCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, х. ч., «Аурат», Россия).

Методика проведения совместной конверсии

Эксперименты по совместной конверсии проводили в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). 1 г модельного соединения нефти и 1 г модельного соединения биотоплива растворяли в 30 мл гексана (х. ч., «Реахим», Россия). Реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления воздуха. Затем давление азота устанавливали равным 3,0 МПа, а реактор нагревали до 270 °С. После достижения температуры реакции давление увеличивалось до 8,5 МПа. Эксперименты проводили с варьированием времени процесса (от 10 мин до 3 ч) для поддержания фазового равновесия. В качестве модельных соединений использовали смеси: эйкозан (х. ч., «Реахим», Россия) – стеариновая кислота (х. ч., «Реахим», Россия); антрацен (х. ч., AcrosOrganic, США) – анизол (х. ч., AcrosOrganic, США); дибензотиофен (х. ч., AcrosOrganic, США) – анизол (х. ч., AcrosOrganic, США).

Жидкую фазу анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Газовую фазу анализировали методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристаллюкс-4000». Количественное определение компонентов реакционной среды проводили с использованием калибровочных графиков и внешнего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

По результатам предыдущих исследований [13, 14] были выбраны никельсодержащие каталитические системы, нанесенные на сверхсшитый полистирол. Было проведено сравнение предложенных катализаторов с никелем, нанесенным на оксид кремния методом пропитки. Для оценки эффективности катализаторов использовались следующие параметры:

- относительная скорость расходования субстрата при 20 % конверсии (W_i);
- конверсия субстрата после 180 мин эксперимента;
- селективность к образованию продуктов после 180 мин эксперимента.

Результаты исследования влияния катализатора на процесс совместной конверсии смеси эйкозан – стеариновая кислота представлены в табл. 1.

Анализ продуктов реакции показал, что при использовании гексана в качестве растворителя наблюдается до 90 % конверсии стеариновой кислоты с селективностью по гептадекану до 95 %. При этом также наблюдается частичный крекинг с образованием углеводородов C_{10} – C_{12} . Добавление стеариновой кислоты к эйкозану приводит к увеличению степени его превращения до 32 % при использовании гексана. Таким образом, можно наблюдать синергетический эффект, который, возможно, связан с облегчением адсорбции эйкозана на активных центрах катализатора в присутствии молекул стеариновой кислоты.

Таблица 1

Результаты совместной конверсии смеси эйкозан – стеариновая кислота
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	W_1 , моль/л·мин	W_2 , моль/л·мин	K_1 , %	K_2 , %	Основные продукты конверсии после 180 мин S , %
10%Ni/SiO ₂	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	29,2	78,9	C ₈ –C ₁₂ алканы (31,5) C ₈ –C ₁₂ алкены (16,3) Гептадекан (52,2)
10%Ni/СПС	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	31,8	89,8	Гептадекан (94,7) Декан (54,4) Додекан (1,6) Нонан (2,3) C ₉ –C ₁₂ алкены (45,6)
1%Ru-10%Ni/СПС	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	38,0	92,2	Гептадекан (98,2) Декан (52,3) Додекан (1,6) Нонан (1,1) C ₉ –C ₁₂ алкены (43,0)

Примечание. K_1 – конверсия эйкозана; K_2 – конверсия стеариновой кислоты.

В то же время нельзя исключать неконкурентный механизм адсорбции молекул субстратов. Основным продуктом крекинга эйкозана являлись углеводороды C₁₀. При этом образование C₁₀ алкенов указывает на то, что при использовании гексана не протекает процесс гидрирования. Необходимо отметить, что ни в жидкой фазе, ни при последующем анализе отработанного катализатора не было обнаружено продуктов конденсации углеводородов (моно- и полиароматических соединений). Вследствие этого можно предположить, что использование сверхкритического растворителя предотвращает (или значительно ингибирует) процесс закоксовывания катализатора за счет облегчения десорбции продуктов конверсии с поверхности и из пор каталитической системы.

Результаты исследования влияния катализатора на процесс совместной конверсии смеси антрацен – анизол в среде сверхкритического гексана представлены в табл. 2.

При добавлении анизола степень превращения антрацена значительно увеличивается и составляет 73 %. Конверсия анизола превышает 95 %. Анализ продуктов реакции показал преимущественное образование моноароматических соединений (бензола, толуола, ксилола). Как и для смеси эйкозан – стеариновая кислота, наблюдался синергетический эффект, заключающийся в увеличении конверсии модельного соединения нефти при добавлении к нему компонентов биотоплив.

Результаты исследования влияния катализаторов на процесс совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол в среде сверхкритического гексана представлены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты совместной конверсии смеси антрацен – анизол
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	W_1 , моль/л·мин	W_2 , моль/л·мин	K_1 , %	K_2 , %	Основные продукты конверсии после 180 мин S , %
10%Ni/SiO ₂	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	63,3	89,9	Бензол (83,3) Толуол (11,6) Ксилол (4,9)
10%Ni/СПС	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	73,2	97,3	Бензол (71,5) Толуол (20,9) Ксилол (7,5)
1%Ru-10%Ni/СПС	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	80,1	99,4	Бензол (72,2) Толуол (19,9) Ксилол (7,7)

Примечание. K_1 – конверсия антрацена; K_2 – конверсия анизола.

Таблица 3

Результаты совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол
в присутствии синтезированных катализаторов

Катализатор	W_1 , моль/л·мин	W_2 , моль/л·мин	K_1 , %	K_2 , %	Основные продукты конверсии после 180 мин S , %
10%Ni/SiO ₂	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	91,2	97,3	Бензол (36,3) Толуол (11,5) Бифенил (5,4) C ₇ –C ₁₀ углеводороды (46,2)
10%Ni/СПС	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	92,0	97,5	Бензол (36,8) Толуол (19,8) Бифенил (4,2) C ₇ –C ₁₀ углеводороды (39,2)
1%Ru-10%Ni/СПС	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	98,7	100,0	Бензол (42,2) Толуол (19,5) Бифенил (8,5) C ₇ –C ₁₀ углеводороды (29,2)

Примечание. K_1 – конверсия дибензотиофена; K_2 – конверсия анизола.

Как и в предыдущих случаях, имело место увеличение эффективности разрыва связей С-О и С-S в исследуемых соединениях и увеличение степени их превращения выше 90 %. Кроме того, наблюдалось отличие путей превращения дибензотиофена от широко представленного в литературе процесса образования бифенила. В сверхкритическом гексане происходило преимущественное образование разветвленных насыщенных и ненасыщенных углеводородов C₇–C₁₀. Основными продуктами конверсии анизола были бензол и толуол. Анализ газовой фазы показал образование воды, сероводорода, СО, метанола, а также C₁–C₄ углеводородов и низкомолекулярных тиолов.

Из данных, представленных в табл. 1–3, видно, что синтезированные катализаторы 10%Ni/СПС и 1%Ru-10%Ni/СПС в целом проявляют активность на 10–15 % выше по сравнению с катализатором 10%Ni/SiO₂, что можно объяснить более высокой площадью поверхности и большей доступностью активных центров для предложенных каталитических систем [15, 16]. Однако катализатор на основе оксида кремния оказался более активен в процессах разрыва С-С связей (что особенно хорошо видно в процессе конверсии смеси эйкоза – стеариновая кислота). Это может быть связано с наличием кислотных центров на поверхности оксидного носителя. Добавление рутения к никелю также приводит к увеличению активности катализатора в среднем на 20–30 %. Такой эффект может достигаться за счет высокой активности формируемого на поверхности катализатора диоксида рутения в реакциях гидрирования и гидрогенолиза. Необходимо отметить, что селективность по отношению к основным продуктам процесса совместной конверсии для катализаторов на основе СПС практически не изменяется. Использование Ni/SiO₂, как уже было отмечено, способствует формированию более низкомолекулярных продуктов.

Проведено исследование стабильности работы катализатора 1%Ru-10%Ni/СПС в процессе совместной конверсии смесей антрацен – анизол и дибензотиофен – анизол. Результаты представлены в табл. 4. Для исследования отбиралась порция отработанного катализатора. Он промывался теплым гексаном для удаления адсорбированных реагентов и продуктов.

Таблица 4

Результаты изучения стабильности работы 1%Ru-10%Ni/СПС
в процессе совместной конверсии смеси дибензотиофен – анизол
в сверхкритическом гексане

Номер цикла	W_1 , моль/л·мин	W_2 , моль/л·мин
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
5	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
10	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$

Как видно из представленных данных, катализатор сохраняет свою активность минимум в пяти последовательных циклах. При использовании катализатора более пяти циклов наблюдается плавное снижение активности, которое на десятом цикле не превышает 25 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований по совместной конверсии модельных соединений тяжелых фракций нефти и биотоплив можно сделать выводы:

1. При добавлении к модельному соединению тяжелых нефтей компонентов биотоплив наблюдается синергетический эффект, заключающийся в увеличении конверсии первого компонента смеси.

2. При использовании сверхкритического гексана в качестве растворителя наблюдается увеличение эффективности разрыва связей С-С, С-О и С-S.

3. Катализатор 1%Ru-10%Ni/СПС проявляет активность на 10–15 % выше по сравнению с классическим 10%Ni/SiO₂.

4. Катализатор 1%Ru-10%Ni/СПС сохраняет свою активность минимум в пяти последовательных циклах, а последующее снижение активности не превышает 25 %.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., González-Delgado Á. Design of biodiesel and bioethanol production process from microalgae biomass using exergy analysis methodology // *Chemical Engineering Transactions*. 2018. Vol. 70. P. 1045–1050.
2. Wu L., Wang Y., Zheng L., Wang P., Han X. Techno-economic analysis of bio-oil co-processing with vacuum gas oil to transportation fuels in an existing fluid catalytic cracker // *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 197. Iss. 13. Article 111901. URL: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US202100016043> (дата обращения: 17.01.2022).
3. Tay S.Y., Rozali N.E.M., Wan Alwi S.R., Ho W.S., Manan Z.A., Klemes J.J. Design of grid-tied hybrid diesel-renewable energy systems using power pinch analysis // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 78. P. 25–30.
4. Chen J., Farooqi H., Fairbridge C. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and heavy vacuum gas oil blends // *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27. P. 3306–3315.
5. Chen S.-Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M., Yoshimura Y. Co-processing of jatropha-derived bio-oil with petroleum distillates over mesoporous CoMo and NiMo sulfide catalysts // *Catalysts*. 2018. Vol. 8 (59). P. 1–16.
6. Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26. P. 5355–5372.
7. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. Refinery co-processing of renewable feeds // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. Vol. 68. P. 29–64.
8. Park J.-Y., Jeon W., Lee J.-H., Nam B., Lee I.-G. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil // *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 377. Article 120312. URL: <https://www.aidic.it/iscre25/review/papers/189park.pdf> (дата обращения: 17.01.2022).
9. De Paz Carmona H., Horáček J., Tišler Z., Akhmetzyanova U. Sulfur free supported MoCx and MoNx catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gas oil and its blends with rapeseed oil // *Fuel*. 2019. Vol. 254. Article 115582. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Sulfur-free-supported-MoCx-and-MoNx-catalysts-for-Carmona-Hor%C3%A1%C4%8Dek/428b4b19e84d3c6822a35da752c1721771eec09f> (дата обращения: 17.01.2022).
10. Sauvanaud L., Mathieu Y., Corma A., Humphreys L., Rowlands W., Maschmeyer T. Co-processing of lignocellulosic biocrude with petroleum gas oils // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 5515. P. 139–145.
11. Santillan-Jimenez E., Pace R., Morgan T., Behnke C., Sajkowski D.J., Lappas A., Crocker M. Co-processing of hydrothermal liquefaction algal bio-oil and petroleum feedstock to fuel-like hydrocarbons via fluid catalytic cracking // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 1881. P. 164–171.

12. Naik D.V., Kumar V., Prasad B., Poddar M.K., Behera B., Bal R., Khatri O.P., Adhikari D.K., Garg M.O. Catalytic cracking of jatropha-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 398–405.
13. Stepacheva A., Gavrilenko A., Markova M., Monzharenko M., Yakubenok K., Sidorov A., Matveeva V., Sulman M. The use of supercritical solvents in polyaromatic conversion // *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 86. P. 1429–1434.
14. Stepacheva A., Markova M., Gavrilenko A., Dmitrieva A., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. Co-processing of oil and bio-oil in the medium of supercritical solvent mixture // *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81. P. 169–174.
15. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Deoxygenation of fatty acids in supercritical hexane on catalysts synthesized hydrothermally for the production of biodiesel // *Chemical Engineering and Technology*. 2019. Vol. 42 (4). P. 780–787.
16. Stepacheva A.A., Markova M.E., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons // *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74. P. 223–228.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЕМЕЛЬЯНОВА Софья Денисовна – студентка 4-го курса химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

ХОДАНКОВА Анна Станиславовна – студентка 4-го курса химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22.

СТЕПАЧЕВА Антонина Анатольевна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Емельянова С.Д., Ходанкова А.С., Степачева А.А. Совместная конверсия модельных соединений тяжелых нефтяных фракций и биомассы // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2022. № 1 (13). С. 61–70.

JOINT CONVERSION OF MODEL COMPOUNDS OF HEAVY OIL FRACTIONS AND BIOMASS

S.D. Emelyanova, A.S. Khodankova, A.A. Stepacheva
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. To date, intensive research is being conducted on the possibility of joint hydrotreating of petroleum fractions and vegetable oils into liquid hydrocarbons using catalysts for hydrotreating oil. When using these technologies, despite their effectiveness, specialists face such problems as the use of large amounts of hydrogen and high temperatures, which significantly affects the cost and economic efficiency of the methods. In addition, industrial sulfidated CoMo, NiMo or zeolite catalysts are used in existing works, which are prone to loss of activity due to leaching and

destruction of the active phase and surface carburization. The article presents the results of studies of the joint processing of heavy fractions of oil and biofuels by the example of model compounds in a supercritical solvent medium in the presence of catalysts based on transition metals synthesized by hydrothermal deposition. The effectiveness of the proposed approaches was shown, providing a high degree of conversion of the initial components (more than 80 %) and the yield of hydrocarbons with a number of carbon atoms of 6–10 to 100 %.

Keywords: joint conversion, catalysts, supercritical hexane, oil fractions, biofuels.

REFERENCES

1. Peralta-Ruiz Y., Obregon L.G., González-Delgado Á. Design of biodiesel and bioethanol production process from microalgae biomass using exergy analysis methodology. *Chemical Engineering Transactions*. 2018. Vol. 70, pp. 1045–1050.
2. Wu L., Wang Y., Zheng L., Wang P., Han X. Techno-economic analysis of bio-oil co-processing with vacuum gas oil to transportation fuels in an existing fluid catalytic cracker. *Energy Conversion and Management*. 2021. Vol. 197. Iss. 13. Article 111901. URL: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US202100016043> (date of access: 17.01.2022).
3. Tay S.Y., Rozali N.E.M., Wan Alwi S.R., Ho W.S., Manan Z.A., Klemes J.J. Design of grid-tied hybrid diesel-renewable energy systems using power pinch analysis. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 78, pp. 25–30.
4. Chen J., Farooqi H., Fairbridge C. Experimental study on co-hydroprocessing canola oil and heavy vacuum gas oil blends. *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27, pp. 3306–3315.
5. Chen S.-Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M., Yoshimura Y. Co-processing of jatropha-derived bio-oil with petroleum distillates over mesoporous CoMo and NiMo sulfide catalysts. *Catalysts*. 2018. Vol. 8 (59), pp. 1–16.
6. Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. Fluid catalytic cracking of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: a review. *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, pp. 5355–5372.
7. Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubička D. Refinery co-processing of renewable feeds. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018. Vol. 68, pp. 29–64.
8. Park J.-Y., Jeon W., Lee J.-H., Nam B., Lee I.-G. Effects of supercritical fluids in catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil. *Chemical Engineering Journal*. 2018. Vol. 377. Article 120312. URL: <https://www.aidic.it/iscre25/review/papers/189park.pdf> (date of access: 17.01.2022).
9. De Paz Carmona H., Horáček J., Tišler Z., Akhmetzyanova U. Sulfur free supported MoCx and MoNx catalysts for the hydrotreatment of atmospheric gas oil and its blends with rapeseed oil. *Fuel*. 2019. Vol. 254. Article 115582. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Sulfur-free-supported-MoCx-and-MoNx-catalysts-for-Carmona-Hor%C3%A1%C4%8Dek/428b4b19e84d3c6822a35da752c1721771eec09f> (date of access: 17.01.2022).
10. Sauvanaud L., Mathieu Y., Corma A., Humphreys L., Rowlands W., Maschmeyer T. Co-processing of lignocellulosic biocrude with petroleum gas oils. *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 5515, pp. 139–145.
11. Santillan-Jimenez E., Pace R., Morgan T., Behnke C., Sajkowski D.J., Lappas A., Crocker M. Co-processing of hydrothermal liquefaction algal bio-oil and petroleum feedstock to fuel-like hydrocarbons via fluid catalytic cracking. *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 1881, pp. 164–171.
12. Naik D.V., Kumar V., Prasad B., Poddar M.K., Behera B., Bal R., Khatri O.P., Adhikari D.K., Garg M.O. Catalytic cracking of jatropha-derived fast pyrolysis oils with VGO and their NMR characterization. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, pp. 398–405.

13. Stepacheva A., Gavrilenko A., Markova M., Monzharenko M., Yakubenok K., Sidorov A., Matveeva V., Sulman M. The use of supercritical solvents in polyaromatic conversion. *Chemical Engineering Transactions*. 2021. Vol. 86, pp. 1429–1434.
14. Stepacheva A., Markova M., Gavrilenko A., Dmitrieva A., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. Co-processing of oil and bio-oil in the medium of supercritical solvent mixture. *Chemical Engineering Transactions*. 2020. Vol. 81, pp. 169–174.
15. Stepacheva A.A., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Deoxygenation of fatty acids in supercritical hexane on catalysts synthesized hydrothermally for the production of biodiesel. *Chemical Engineering and Technology*. 2019. Vol. 42 (4), pp. 780–787.
16. Stepacheva A.A., Markova M.E., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons. *Chemical Engineering Transactions*. 2019. Vol. 74, pp. 223–228.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

EMELYANOVA Sofia Denisovna – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

KHODANKOVA Anna Stanislavovna – 4th year Student of the Faculty of Chemical Engineering, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia.

STEPACHEVA Antonina Anatolyevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: *a.a.stepacheva@mail.ru*

CITATION FOR AN ARTICLE

Emelyanova S.D., Khodankova A.S., Stepacheva A.A. Joint conversion of model compounds of heavy oil fractions and biomass // *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Construction. Electrical engineering and chemical technologies»*. 2022. No. 1 (13), pp. 61–70.

УДК 662.71

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ОТХОДОВ

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман
Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Луговой Ю.В., Чалов К.В.,
Степачева А.А., Косивцов Ю.Ю.,
Сульман М.Г., 2022

Аннотация. В работе представлено сравнение составов и свойств продуктов, полученных в результате медленного и быстрого пиролиза костры льна. Показано, что медленный пиролиз обеспечивает большую глубину превращения исходного сырья, что приводит к образованию газообразных и жидких продуктов с более высокой теплотворной