

## КОНВЕРСИЯ САПРОПЕЛЯ НА $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -КАТАЛИЗАТОРЕ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

© 2021 г. О. И. Кривонос<sup>1,\*</sup>, Е. Н. Терехова<sup>1</sup>, А. В. Бабенко<sup>1</sup>, А. Б. Арбузов<sup>1</sup>, О. Б. Бельская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

\*E-mail: Oksana@ihcp.ru

Поступила в редакцию 22 января 2020 г.

После доработки 29 сентября 2020 г.

Принята к публикации 17 октября 2020 г.

Представлены результаты исследования гидроожижения сапропеля в среде сверхкритического этанола при 260°C и давлении 18 МПа в присутствии катализатора  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Максимальная степень превращения органической массы сапропеля (~76%) в среде сверхкритического этанола достигается при добавлении газообразного водорода и катализатора, при одновременном удалении азота, кислорода и серы и увеличении содержания водорода в жидких продуктах. По данным газовой хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, жидкие продукты конверсии сапропеля в среде сверхкритического этанола представлены, преимущественно, сложными эфирами (41.8–46.5%) и алкилпроизводными фенола (18.6–21.6%).

**Ключевые слова:** пресноводный сапропель, сверхкритический этанол, гидроожижение, катализатор

**DOI:** 10.31857/S0028242121020039

В настоящее время актуальным направлением является поиск новых источников искусственно-го жидкого топлива, так называемой бионефти, и продуктов для химической промышленности [1]. В качестве таких источников весьма перспективно альтернативное сырье природного происхождения низкой стадии метаморфизма, а именно сапропели – донные осадки пресноводных акваторий. Данное сырье характеризуется относительно высоким содержанием водорода (соотношение Н/С варьируется в пределах от 1.1 до 1.6) и выходом летучих веществ на горючую массу  $\geq 35$ –36% [2]. Однако при вовлечении их в энергетику и нефтехимический синтез, возникает ряд проблем, связанных с высоким содержанием в сапропелях соединений, содержащих гетероатомы (N, S и O). В отличие от углей и нефти, сапропели являются возобновляемым органоминеральным сырьем и немаловажным фактором при их освоении можно назвать улучшение экологической обстановки (рекреация акватории). Сапропель образуется в результате разложения водных организмов и привнесенных извне органических и минеральных веществ под воздействием механических, биохимических, микробиологических и физико-химических процессов [2–4].

Для превращения органической массы (ОМ) сырья природного происхождения низкой стадии метаморфизма в продукты топливного назначения традиционным методом служит гидроожижение в органических растворителях в восстановительной среде в присутствии катализаторов [5–7]. В настоящее время основным сырьем данного процесса являются бурые угли и горючие сланцы [8, 9], для которых хорошо изучены условия и параметры процесса. Данных по гидроожижению сапропелей очень мало [10–12]. В наших ранних работах был изучен процесс гидроожижения сапропелей в среде антраценового масла, декалина, этанола в присутствии различных катализаторов, максимальная степень превращения ОМ не превышала 58 мас.% [13, 14].

Новейшие тенденции, направленные на увеличение глубины переработки органического сырья с использованием различных подходов, имеющих свои преимущества и недостатки, обусловили актуальность применения современных технологий, а именно использование растворителей в сверхкритическом состоянии. Подробно проведены исследования по превращению горючих сланцев в среде сверхкритического бензола [15, 16], асфальтита,

**Таблица 1.** Характеристика исходного сапропеля

Показатель	Значение показателя
Влажность, %	84.0
Зольность, %	30.9
Элементный состав, % на <i>daf</i> <sup>a</sup> :	
С	52.1
Н	7.4
N	9.9
S	0.8
О (по разнице)	29.8
H/C <sub>ат</sub>	1.7
Состав золы, мас. %:	
SiO <sub>2</sub>	67.3
Na <sub>2</sub> O	3.1
K <sub>2</sub> O	0.2
CaO	1.4
MgO	9.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4
TiO <sub>2</sub>	0.6
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.0

<sup>a</sup> В расчете на обеззоленное вещество.

липтобиолитовых, каменных и бурых углей в среде сверхкритической воды [17–22] и низших алифатических спиртах [23].

Растворители, находящиеся в сверхкритических условиях, обладают, с одной стороны, низкой вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, а с другой – высокой плотностью [24]. Так, исследования гидрогидрооживления углей в сверхкритических условиях показали [25–28], что при разрушении водородных связей мультимерной структуры их органической массы в более мягких условиях, растворитель проявляет лучшие сольватирующие свойства. При этом наличие катализатора способствует передаче водорода от растворителя к углю и дополнительной активации молекулярного водорода, переводя его в атомарную форму [25–28].

В процессах гидрооживления углей перспективными считаются алюмокобальтмолибденовые (АКМ) катализаторы, которые также успешно применяются в процессах гидроочистки нефтяного сырья для удаления гетероатомов в виде N-, O- и S-содержащих соединений [29, 30]. Кобальт и молибден являются *p*-полупроводниками (дырочными) и их каталитическая активность по отношению к

реакциям окисления–восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции и распаду органических молекул. При этом сочетание кобальта и молибдена придает АКМ-катализатору бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно гомолитические и гетеролитические реакции, а также стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в угольном и нефтяном сырье. Носитель, в свою очередь, обладает кислотными свойствами и обеспечивает дополнительно протекание процессов изомеризации и крекинга.

В данном исследовании CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторы были использованы в процессе гидрооживления сапропеля. Цель работы – не только показать влияние параметров процесса (давления, температуры, газовой среды) и присутствия катализатора на степень превращения ОМ сапропеля, выход и состав жидких продуктов, но и продемонстрировать особенности и преимущества проведения превращений в сверхкритических условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сапропель Сибирского региона, который характеризуется показателями, представленными в табл. 1 [31]. Данный образец относится к типичным представителям сапропелитов торфяной стадии зрелости (атомное отношение H/C<sub>ат</sub> >1 и на гетероатомы приходится 40.5 мас.%), при этом повышенное содержание кислорода (более 16 мас.%) говорит о преимущественной доле растительных остатков в образовании сапропеля [2]. Высокое содержание SiO<sub>2</sub> (≥50 %) в минеральной матрице сапропеля при низкой зольности свидетельствует о высоком содержании диатомитовой составляющей, т.е. биогенного источника сапропелеобразователя.

Влажность и зольность сапропеля определяли согласно ГОСТ 27314-91 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги» и ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное». Качественный и количественный состав минеральной части изучали методами рентгено-флуоресцентной спектроскопии на приборе OPTIM'X фирмы «ARL» с пределом обнаружения 0.0001–0.01 мас.%

и атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе AAS 6300 фирмы «Shimadzu».

Эксперименты по гидроожижению проводили в реакторе высокого давления объемом 0.16 дм<sup>3</sup>. Аналитическую пробу сапропеля, предварительно высушенную при 110°C до влажности не выше 1%, и этиловый спирт в массовом соотношении 1:1 загружали в реактор, куда также добавляли катализатор, количество которого составляло 5 мас.% от массы навески сапропеля. Затем реактор продували аргоном в течение 5 мин для вытеснения воздуха и опрессовывали систему при давлении 6 МПа в течение 10 мин; в отдельных экспериментах вместо аргона подавали водород. Для создания сверхкритических условий проводили нагрев со скоростью 2°C/мин до температуры 260°C и достижения давления в системе 18±2 МПа (в течение 2 ч). Выдержка при данных условиях составляла 1 ч. Принципиальная схема установки была описана ранее [13]. Для сравнения также проводились эксперименты по гидроожижению сапропеля в этаноле в докритических условиях (200°C, 6 МПа).

После выдержки реактор доставали из системы и охлаждали до температуры 30–40°C в течение 1 ч. Содержимое извлекали из реактора и отделяли жидкую часть фильтрованием. При этом остаток на фильтре обрабатывали этиловым спиртом (экстрагент) до тех пор, пока не происходило полного обесцвечивания экстрагента. Далее растворитель отгоняли, а жидкие продукты (ЖП) доводили до постоянной массы сушкой под вакуумом при комнатной температуре. По разности масс загружаемого образца, твердого остатка и жидких продуктов рассчитывали выход летучих продуктов (ЛП).

Степень превращения ОМ сапропеля рассчитывали, основываясь на результатах технического анализа (зольность по ГОСТ 11022-95) загружаемого сапропеля и его твердого остатка после конверсии, по формуле:

$$\alpha = 100 \times \left[ \frac{1 - (A_0^d / A^d)}{1 - A_0^d} \right],$$

где  $\alpha$  – степень превращения органической массы сапропеля, мас.%;  $A_0^d$  – зола исходного сапропеля, %;  $A^d$  – зола твердого остатка гидроожижения сапропеля, %.

В исследуемом процессе гидроожижения сапропеля в качестве каталитической системы использовали кобальт-молибденовый катализатор CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, аналогичный описанному в [29]. Катализаторы готовили пропиткой гранул носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растворами, содержащими соединения активных металлов Mo и Co [13]. На первой стадии навеску псевдобемита прокаливали в течение 5 ч при 700°C, затем измельчали, отбирая фракцию  $\leq 0.5$  мм. Навеску носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взятую с точностью до 0.01 г, четырехкратно пропитывали растворами солей ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и каждый раз сушили при 100°C до постоянной массы. После пропитки катализатор прокаливали при температуре 500°C в течение 16 ч для формирования оксидных форм. Перед началом реакции образцы катализатора подвергали восстановлению в токе водорода при 650°C в течение 5 ч. Приготовленный катализатор, исследованный методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе 710-ES ICP фирмы «Varian», имел следующее содержание активных металлов, мас. %: молибден – 16.9, кобальт – 3.3. Удельная поверхность ( $S_{БЭТ}$ ), измеренная методом равновесной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности и пористости «Micromeritics ASAP 2020», составляла 131 м<sup>2</sup>/г.

Исследование компонентного состава жидких продуктов гидроожижения проводили на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы «Agilent Technologies», снабженном капиллярной колонкой HP-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), используя в качестве газа-носителя гелий, при программировании температуры в интервале 40–250°C (скорость подъема температуры 3°C/мин). Соединения идентифицировали, пользуясь библиотекой масс-спектров NIST 05.

Элементный состав жидких продуктов определяли на CHNOS-элементном анализаторе Vario EL Cube фирмы «Elementar Analysensysteme GmbH».

ИК-спектры жидких продуктов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific» в спектральном диапазоне 400–7400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Образцы наносили на пластинку KBr в виде растворов, которые затем подсушивали на воздухе. Интерпретация спектров и соотнесение полос поглощения проводилась по атласу и литературным данным [32].

**Таблица 2.** Данные о степени превращения ОМ и характеристика жидких продуктов, полученных в процессе гидрооживления сапропеля при различных условиях

Образец	$\alpha$ , %	Элементный состав, % на <i>daf</i>					Атомное отношение	
		С	Н	N	S	О	H/C	(N+O+S)/C
Докритическая область								
EtOH-Ar	24.1	65.1	7.16	6.76	1.39	20.0	1.32	0.084
EtOH-H <sub>2</sub> /kat	29.0	65.0	7.20	6.51	1.38	19.8	1.33	0.083
Сверхкритическая область								
ScEtOH-Ar	41.1	65.3	7.26	6.39	1.28	19.8	1.33	0.081
ScEtOH-H <sub>2</sub>	50.4	66.5	7.32	6.14	1.19	18.9	1.34	0.076
ScEtOH-Ar/kat	60.0	66.8	7.44	6.07	1.02	18.7	1.34	0.074
ScEtOH-H <sub>2</sub> /kat	75.9	69.5	8.86	4.29	0.44	16.9	1.53	0.060

Определение группового состава жидких продуктов осуществляли путем фракционирования. Асфальтено-карбонидный ассоциат осаждали 40-кратным избытком петролейного эфира (60–70°C) с последующим выделением из него асфальтеновых кислот (АК), асфальтенов (А), после чего в остатке оставались нерастворимые карбены и карбоиды (КК). Разделение деасфальтизата (мальтены) на масла (М) и смолы (С) проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК (фракция 0.25–0.5 мм). Для элюирования первых были использованы смеси *n*-гексан–бензол (3:1 об./об.), для вторых – этанол–бензол (3:1 об./об.) [33].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения влияния условий гидрооживления, а именно давления и температуры, на степень превращения ОМ сапропеля, выход продуктов и их состав, процесс первоначально проводили традиционно, в докритических условиях (EtOH–Ar и EtOH–H<sub>2</sub>/kat). Установлено, что в процессе гидрооживления сапропеля в докритическом этаноле без катализатора степень превращения ОМ ( $\alpha$ ) составляет 24.1 мас.%, а добавление катализатора и водорода увеличивает этот показатель до 29.0 мас.%. При проведении данного процесса в сверхкритических условиях конверсия увеличивается до 41.1 (в среде Ar) и до 75.9 мас.% в среде водорода и катализатора (H<sub>2</sub>/kat) (табл. 2.)

В табл. 2 представлена характеристика жидких продуктов, полученных в до- и сверхкритическом этаноле. Видно, что условия процесса гидрооживления, а также добавление катализатора и водо-

рода в систему оказывают влияние на элементный состав жидких продуктов.

При проведении процесса в восстановительной среде в докритической области в присутствии катализатора (EtOH–H<sub>2</sub>/kat) наблюдается незначительное снижение доли гетероатомов, о чем свидетельствует отношение (N, O, S)/C. При переходе в сверхкритическую область этот показатель снижается с 0.084 до 0.081. При конверсии сапропеля в восстановительной среде в присутствии катализатора (ScEtOH–H<sub>2</sub>/kat) наблюдается увеличение содержания водорода в жидких продуктах до 8.86% и рост показателя H/C до 1.53. Вероятно, происходит дополнительная генерация активного водорода в результате окисления активных металлов Co и Mo [34]. В этих же условиях происходит снижение содержания азота с 6.51 до 4.29%, кислорода с 19.8 до 16.9% и серы с 1.38 до 0.44% в сравнении со значениями для образца, полученного в докритических условиях в восстановительной среде в присутствии катализатора. Таким образом, гидрооживление в сверхкритических условиях позволяет более полно провести гидрирование сапропеля с удалением N, O и S в виде летучих соединений.

Исследование влияния условий процесса гидрооживления на выход летучих и жидких продуктов показало, что выход ЛП зависит как от природы газа, так и от присутствия катализатора (рис. 1).

Добавление катализатора в процессе гидрооживления сапропеля в сверхкритических условиях способствует более глубокому превращению ОМ и увеличению конверсии, как в среде аргона, так и в восстановительной среде. При этом растет доля ЛП в среде аргона с 1.3 до 7.9 мас.% и в среде во-

дорода с 30.3 до 34.8 мас.%. Это объясняется тем, что металлические центры бифункциональных катализаторов в атмосфере водорода способствуют стабилизации низкомолекулярных продуктов [35], что приводит к подавлению реакций реполимеризации активных радикалов и, как следствие, к увеличению выхода летучих продуктов.

Аналогичная зависимость наблюдается и для жидких продуктов, однако этот эффект более выражен для процесса гидроожижения в инертной среде (с 33.4 до 59.4 мас.%), в которой, вероятнее всего, происходят уже процессы вторичной поликонденсации. Добавление водорода в процессе каталитического гидроожижения способствует более глубоким реакциям гидрогенолиза с разрывом связей C–N(O,S), вследствие чего наблюдается максимальная степень гидрирования жидких продуктов и снижение содержания серы в 3 раза, азота и кислорода в 1.5 раза.

В табл. 3 представлен состав жидких продуктов превращения сапропеля в среде сверхкритического этанола и для сравнения – в докритическом этаноле, без учета продуктов превращения этанола.

Из табл. 3 видно, что добавление, как катализатора, так и водорода, приводит к существенному изменению группового состава жидких продуктов. Основная доля в жидких продуктах гидроожижения сапропеля в сверхкритическом этаноле приходится на сложные эфиры карбоновых кислот, причем с добавлением катализатора их доля увеличивается до 42.2% в инертной среде и до 46.5% в восстановительной среде. По данным ГХ-МС установлено, что сложные эфиры, входящие в состав

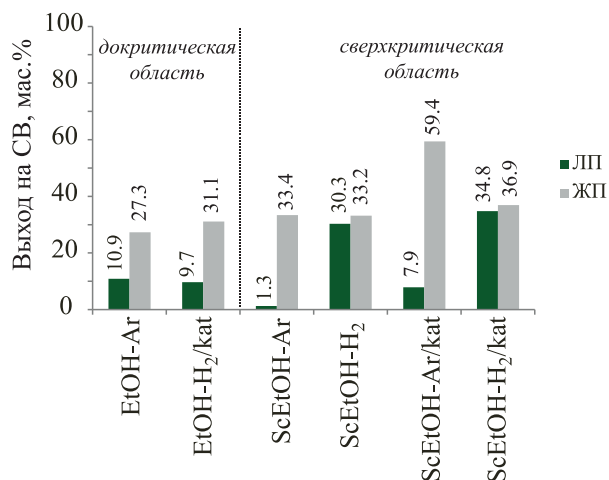


Рис. 1. Влияние условий процесса гидроожижения на выход летучих и жидких продуктов (ЛП – летучие продукты, ЖП – жидкие продукты).

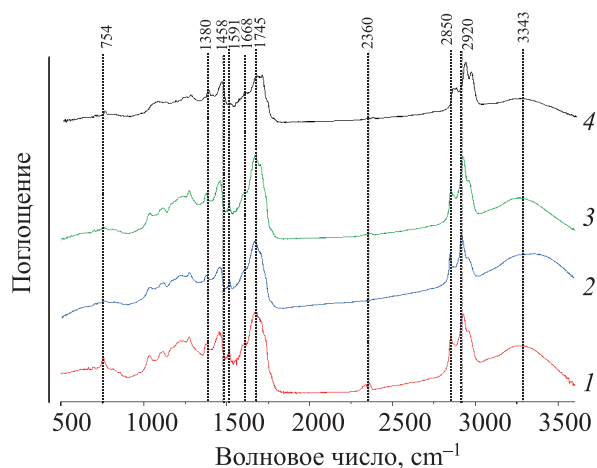
жидких продуктов гидроожижения, полученных в присутствии катализатора в инертной и водородной среде, в значительной степени представлены этиловыми эфирами предельных одно- и двухосновных карбоновых кислот C<sub>12</sub>–C<sub>19</sub>.

Относительное содержание отдельных групп соединений, в структуру которых входит кислород (метоксипроизводные фенола, кетоны и альдегиды), снижается. При этом с добавлением катализатора растет доля алкилпроизводных фенола в жидких продуктах, полученных в инертной среде с 9.5 до 18.7%, полученных в среде водорода – с 18.6 до 21.6%. Можно предположить, что это связано с взаимодействием радикальных фрагментов ОМ сапропеля, образующихся при гидроожижении в присутствии катализатора в сверхкритических ус-

Таблица 3. Состав жидких продуктов гидроожижения в до- и сверхкритическом этаноле, рассчитанный по данным хромато-масс-спектрометрии

Соединение	Содержание, % <sup>a</sup>				
	EtOH-H <sub>2</sub> /kat	ScEtOH-Ar	ScEtOH-H <sub>2</sub>	ScEtOH-Ar/kat	ScEtOH-H <sub>2</sub> /kat
Кетоны, альдегиды	7.3	9.3	5.0	4.0	4.4
Сложные эфиры	37.2	30.1	41.8	42.2	46.5
Бензол и его производные	8.4	10.6	не обн.	не обн.	не обн.
Фенол	13.5	14.7	11.1	12.9	12.6
– алкилпроизводные фенола	10.2	9.5	18.6	18.7	21.6
– метоксипроизводные фенола	5.8	6.5	2.5	4.9	1.1
Азотсодержащие соединения	16.6	18.9	20.3	16.8	12.9
Неидентифицированные вещества	1.0	0.4	0.7	0.5	0.9

<sup>a</sup> От суммы площадей всех пиков.



**Рис. 2.** ИК-спектры жидких продуктов гидрооживления сафлорелей в среде сверхкритического этанола: 1 – ScEtOH-Ar; 2 – ScEtOH-H<sub>2</sub>; 3 – ScEtOH-Ar/kat; 4 – ScEtOH-H<sub>2</sub>/kat.

ловиях, с молекулами растворителя с образованием фенольных гидроксидов, которые далее взаимодействуют с ароматическими или ненасыщенными радикалами [36–38]. Условия гидрооживления влияют и на содержание азотсодержащих соединений в жидких продуктах; оно заметно снижается при проведении процесса в восстановительной среде в присутствии катализатора, который, в свою очередь, способствует увеличению скорости реакции отщепления азотсодержащих фрагментов, входящих в состав меланоидинов, пептидов, аминокислот, присутствующих в макромолекуле нативного сафлореля. Далее азотсодержащие фрагменты частично разрушаясь удаляются в виде летучих продуктов (аммиак). При этом, азотсодержащие фрагменты, взаимодействуя со свободными радикалами ароматических или ненасыщенных фрагментов, образуют метокси- и этоксипиридины, метилпиразин и пиррол-2-карбоновую кислоту. На вероятность протекания такой схемы указывают данные ИК-спектроскопии на рис. 2.

В спектрах жидких продуктов гидрооживления сафлорелей в различных условиях видны широкие полосы в диапазоне 3300–3400 см<sup>-1</sup>, характерные для колебаний, связанных водородными связями OH- и NH-групп. В спектральной области 2800–3000 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания связей C–H-алкильных заместителей. Частотам их деформационных колебаний соответствуют п.п. при 754, 1380 и 1458 см<sup>-1</sup>. Добавление катализатора (спектры 3, 4) или водорода (спектры 2, 4) в процессе гидрооживления в сверхкритическом этаноле способствует удалению S-содержащих соединений, что подтверждается уменьшением интенсивности пиков в области 2300–2400 см<sup>-1</sup> в сравнении с процессом, проводимым без катализатора или дополнительного введения водорода (1). Регистрируемые п.п. при 1591 и 1668 см<sup>-1</sup> равной интенсивности для жидких продуктов образцов 2, 4, полученных в присутствии водорода, характерны для составных частот деформационных колебаний N–H и валентных колебаний C–N и C=O. Отметим, что в ИК-спектре жидких продуктов образца 4, полученного с добавлением катализатора в восстановительной среде, интенсивность п.п. 1591 и 1668 см<sup>-1</sup> значительно снижается, что говорит о протекании реакций деструктивной гидрогенизации с удалением N-содержащих компонентов. Незапрещенная п.п. при 1745 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связей C=O в карбоновых кислотах, альдегидах, кетонах и сложных эфирах. В спектральной области 1000–1300 см<sup>-1</sup> наблюдаются валентные колебания C–O, характерные для сложных эфиров с длинной углеводородной цепью.

Исследование компонентного состава жидких продуктов гидрооживления в сверхкритическом этаноле путем фракционирования позволило подробнее изучить влияние добавления водорода и катализатора (табл. 4).

**Таблица 4.** Компонентный состав жидких продуктов гидрооживления в сверхкритическом этаноле (260°C, 18 МПа)

Образец	Содержание, на мас.% ОМ					
	мальтены		асфальтогеновые кислоты	асфальтены	карбены и карбоиды	птери
	масла	смолы				
ScEtOH-Ar	16.0	46.5	29.2	2.1	3.8	2.4
ScEtOH-H <sub>2</sub>	25.6	33.0	29.0	3.1	5.6	3.7
ScEtOH-Ar/kat	24.8	40.2	26.4	4.2	1.4	3.0
ScEtOH-H <sub>2</sub> /kat	26.4	34.7	26.0	5.1	3.0	4.8

Дополнительное введение катализатора в большей степени влияет на выход масел в мальтеновой фракции, выделенной из жидких продуктов гидроожижения в инертной среде, их выход увеличился в 1.5 раза. Однако такой же выход достигается при проведении процесса в присутствии водорода – 25.6 мас.% ОМ, а введение катализатора незначительно увеличивает их выход до 26.4 мас.% ОМ. Снижение содержания смол и асфальтогеновых кислот в каталитической системе свидетельствует об удалении соединений с высоким содержанием гетероатомов. Доля фракции асфальтогеновых кислот в жидких продуктах уменьшается с 29.1 до 26.4 мас.% ОМ для инертной среды и с 29.0 до 26.0 мас.% ОМ для восстановительной. Таким образом, дополнительная восстановительная среда или катализатор при конверсии сапропеля в сверхкритическом этаноле обеспечивают успешное протекание реакций переноса водорода, тем самым, способствуя стабилизации высокорекреационных радикальных фрагментов, образующихся при первичной деструкции сапропеля.

Процессы, протекающие при конверсии сапропелей в сверхкритическом этаноле в общем виде, можно представить следующим образом:

1. Образование радикальных фрагментов в результате разрыва слабых С–С-, С–О-, С–N- и С–S-мостиковых связей;

2. Стабилизация радикальных фрагментов с протоном, предоставленным Н-донорным реагентом (этиловый спирт), с образованием жидких продуктов и дегидрированного растворителя;

3. «Микровзрывы», происходящие в органическом веществе сапропеля в сверхкритических условиях, приводят к равномерному распределению катализатора в объеме, который, в свою очередь, активизирует как газообразный водород, так и водород, находящийся в растворителе; поэтому происходит более эффективное взаимодействие образующихся радикальных фрагментов с протоном;

4. Дегидрированный растворитель гидрируется водородом на катализаторе, в результате регенерируется Н-донорная функция растворителя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что гидроожижение сапропеля, степень превращения ОМ, выход летучих и жидких

продуктов, а также их состав, существенно зависят от условий проведения процесса. В докритической области степень превращения ОМ сапропеля не превышает 29.0 % (H<sub>2</sub>/kat). В процессе гидроожижения сапропеля в сверхкритическом этаноле (260°C, 18 МПа) показано, что в инертной среде без катализатора его степень превращения составляет 41.1%. Добавление катализатора (ScEtOH-Ar/kat) приводит к увеличению конверсии до 60.0 мас.%; в этих условиях происходит наиболее полное гидроожижение сырья и достигается максимальный выход жидких продуктов (59.4 мас.% на сухое вещество), а выход летучих продуктов составляет не более 7.9 мас.%. В жидких продуктах относительное содержание сложных эфиров увеличивается в 1.5 раза, в сравнении с безкаталитическим процессом в инертной среде; при этом еще присутствует достаточное количество метоксипроизводных фенола (4.9%) и азотсодержащих соединений (16.8%).

Максимальная степень превращения органической массы сапропеля в этаноле (75.9 мас.%) достигается в сверхкритических условиях в восстановительной среде в присутствии катализатора (ScEtOH-H<sub>2</sub>/kat). Однако в этих условиях отмечается высокий выход летучих продуктов (34.8 мас.%). Также в большей степени происходит удаление N-, O- и S-содержащих соединений и увеличивается содержание водорода в жидких продуктах (по сравнению с жидкими продуктами, полученными при гидроожижении сапропеля в докритических условиях и в сверхкритических условиях в инертной среде без катализатора). Основная доля жидких продуктов приходится на этиловые эфиры карбоновых кислот и алкилпроизводные фенола (метил-, этил-, пропилзамещенные соединения). Одновременно наблюдается существенное уменьшение относительного содержания метоксипроизводных фенола и азотсодержащих соединений.

Таким образом, в работе показано преимущество проведения процесса гидроожижения сапропеля в этаноле при сверхкритических условиях, а также установлено, что дополнительное введение катализатора и/или газообразного водорода позволяет регулировать степень превращения ОМ сапропеля, выход и состав жидких продуктов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Кривонос Оксана Ивановна, к.х.н., научный сотрудник ЛКОС, ORCID – 0000-0001-8986-7193

Терехова Елена Николаевна, к.х.н., научный сотрудник ЛКОС, ORCID – 0000-0001-8555-8043

Бабенко Анна Владимировна, к.х.н., научный сотрудник ЛАФХМИ, ORCID – 0000-0001-5032-014X

Арбузов Алексей Борисович, к.х.н., научный сотрудник ЛАФХМИ, ORCID – 0000-0001-9326-6905

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н., заведующий ЛКОС, ORCID – 0000-0002-7650-880X

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sunggyu Lee, Shah Y.T.* Biofuels and bioenergy: processes and technologies. Taylor & Francis Group. 2012. 341 p.
2. *Braksh N.A.* Sapropelic Sediments and ways to use them. Riga. 1971. 187 p.
3. *Leonova G.A., Bobrov V.A.* Geochemical role of plankton of the continental water bodies of Siberia in concentration and biosedimentary minerals. Novosibirsk: Academy Publishing House «Geo», 2012. 308 p.
4. *Strakhovenko V.D., Roslyakov N.A., Syso A.I., Ermolova N.I., Zarubina E.Yu., Taran O.P., Puzanov A.V.* Hydrochemical characteristic of sapropels in Novosibirsk Oblast // *Water Resources*. 2016. V. 43. N. 3. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S0097807816030167>
5. *Jingchong Yan, Zongqing Bai, Pan Hao, Jin Bai, Wen Li.* Comparative study of low-temperature pyrolysis and solvent treatment on upgrading and hydro-liquefaction of brown coal // *Fuel*. 2017. V. 199. P. 598–605. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.029>
6. *Qingyin Li, Dong Liu, Linhua Song, Xulian Hou, Chongchong Wu, Zifeng Yan.* Efficient hydro-liquefaction of woody biomass over ionic liquid nickel based catalyst // *Industrial Crops & Products*. 2018. V. 113. P. 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.01.033>
7. *Hengfu Shui, Haiyan Xu, Yan Zhou, Tao Shui, Chunxiu Pan, Zhicai Wang, Zhiping Lei, Shibiao Ren, Shigang Kang, Chunbao (Charles) Xu.* Study on hydro-liquefaction kinetics of thermal dissolution soluble fraction from shenfu sub-bituminous coal // *Fuel*. 2017. V. 200. P. 576–582. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.048>
8. *Trautmann M., Lang S., Traa Y.* Direct liquefaction of lower-rank coals and biocoals with magnetically separable catalysts as a sustainable route to fuels // *Fuel*. 2015. V. 151. P. 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.006>
9. *Zhiping L., Lijuan G., Hengfu Sh., Weilai Chen, Zhicai Wang, Shibiao Ren.* Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfided Ni–W/SBA-15 catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 10. P. 2055–2060. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.007>
10. *Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G., Startsev A.N., Parmon V.N.* // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 918–922.
11. *Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N.* Conversion of coal into liquid products by hydrogenation and hydrolysis processes // *Solid Fuel Chem.* 2014. V. 48. P. 117–122.
12. *Terekhova E.N., Belskaya O.B.* // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 477–484. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0665-6>
13. *Krivosnos, O.I.; Terekhova, E.N.; Plaksin, G.V.* Catalytic hydroliquefaction of sapropels // *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2016. V. 52. № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0665-6>
14. *Terekhova E.N., Raiskaya E.A., Belskaya O.B.* Effect of Nature of solvent and catalyst for destruction of sapropel organic matter at hydrofluidization // *AIP Conference Proceedings* 2018. V. 2007. N 020020. P. 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.5051859>
15. *Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С.* Термическое растворение горючего сланца Дмитриевского месторождения бензолом под давлением при сверхкритических условиях // *Химия твердого топлива*. 2009. № 4. С. 40–43. <https://doi.org/10.3103/S0361521909050012>
16. *Kovalenko E.Yu., Mel'nikov Ya.Yu., Sagachenko T.A., Patrakov Yu.F.* // *Solid Fuel Chem.* 2016. V. 50. P. 102–106. <https://doi.org/10.3103/S0361521916020038>
17. *Губин С.П., Кирилец В.М., Меньшов В.И., Рыжков Е.М., Плоский Е.Я.* О суперкритическом раство-



- рении углей Канско-Ачинского бассейна // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1129–1131.
18. *Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A.* Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // *J. Supercritical Fluids*. 2014. V. 88. P. 105–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.01.016>
  19. *Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., Fedorova, N.I.* Liquefaction of liptobiolith coal in supercritical water flow under nonisothermal conditions // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. P. 1054–1063.
  20. *Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Dubov D.Yu., Shishkin A.V., Sokol M.Ya.* Obtaining of gas, liquid, and upgraded solid fuel from brown coals in supercritical water // *Therm. Eng.* 2013. Vol. 60. P. 858–864. <https://doi.org/10.1134/S0040601513120124>
  21. *Vostrikov A., Psarov S.A., Dubov D.Y., Fedyaeva O.N., Sokol M.Ya.* Kinetics of coal conversion in supercritical water // *Energy and Fuels*. 2007. V. 21. P. 2840–2845. <https://doi.org/10.1021/ef070127a>
  22. *Patrakov Y.F., Kamianov V.F., Fedyaeva O.N.* A Structural model of the organic matter of barzas liptobiolith coal // *Fuel*. 2005. V. 84. P. 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>
  23. *Тегай Ф., Корниец Е.Д., Меньшов В.И., Рубайло А.И., Алиулин. В.В., Плонский Е.Я., Кирилец В.М.* Алкилирование в процессе суперкритического растворения бурых углей в низших алифатических спиртах // *Химия твердого топлива*. 1985. № 3. С. 80–84.
  24. *Stahl E., Quirin K.-W., Gerard D.* Verdichtete gas zur extraktion und raffination. Berlin: Akademik Verlag, 1987. 260 p.
  25. *James A. Cusumano, Ralph A. Dalla Betta, Ricardo B. Ledy.* Catalysis in coal conversion. New York: Academic Press, 1978. 272 p.
  26. *Krichko A.A., Gagarin S.G.* New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation // *Fuel*. 1990. V. 69. P. 885–891. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(90\)90236-J](https://doi.org/10.1016/0016-2361(90)90236-J)
  27. *Buslaeva E.Yu., Kravchuk K.G., Kargin Yu.F., Gubin S.P.,* Reactions of MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Bi<sub>12</sub>Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>20</sub> with supercritical isopropanol // *Inorg. Materials*. 2002. V. 38. P. 582–585. <https://doi.org/10.1023/A:1015813502466>
  28. *Gubin S.P., Buslaeva E.Y.* Supercritical isopropanolas a reducing agent for inorganic oxides // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 3, P. 1172–1186.
  29. *Алиев P.P.* Катализаторы и процессы переработки нефти. М : ОАО «ВНИИ НП», 2010. 389 с.
  30. *Кузнецов Б.Н.* Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990. 298 с.
  31. *Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Носенко В.Н.* О химическом составе сапропелей Омской области // *Химия растительного сырья*. 2014. № 3. С. 271–278.
  32. *Anggoro Tri Mursito, d Tsuyoshi Hirajima.* Hydrothermal treatment of Hokkaido peat – an application of FTIR and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy on examining of artificial coalification process and development. In: T. Theophanides (Ed.), *Infrared Spectrosc. Mater. Sci. Eng. Technol., InTech.*, 2012. P. 179.
  33. *Современные методы исследования нефтей / Под ред. Богомолова Л.И., Темянюк М.Б., Хотынцевой Л.И.* Л.: Недра, 1984. 432 с.
  34. *Федяева О.Н., Востриков А.А., Шишкин А.В., Сокол М.Я.* Образование H<sub>2</sub> и наночастиц M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> при окислении металлов паром и флюидом воды // *Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Волгоград: ВолгГТУ, 2011. Т. 2. С. 112.
  35. *Renders T., Van den Bossche G., Vangeel T., Van Aelst K., Sels B.* Reductive catalytic fractionation: state of the art of the lignin-first biorefinery // *Current Opinion in Biotechnology*. 2019. V. 56. P. 193–201.
  36. *Olukcu N., Yanik J., Saglam M., Yuksel M., Karaduman M.* Solvent effect on the extraction of beypazary oil shale // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. P. 895–902.
  37. *Brandes S.D., Graff R.A.* Modification of coal by supercritical steam: an examination of modified Illinois No 6 coal // *Energy Fuels*. 1989. V. 3. P. 494–498.
  38. *Viljava T., Komulainen R., Krause A.* Effect of H<sub>2</sub>S on the stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrodeoxygenation // *Catalysis Today*. 2000. V. 60. P. 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00320-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00320-5)