

УДК 54.052+662.758
AGRIS P33

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/48/02>

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИО-НЕФТИ

- ©*Степачева А. А.*, SPIN-код: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru
©*Гусева П. А.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru
©*Дожделев А. М.*, Тверской государственный университет,
г. Тверь, Россия, Dozhdelev@gmail.com

SUPERCRITICAL SOLVENT COMPOSITION INFLUENCE ON BIO-OIL MODEL COMPOUND DEOXYGENATION

- ©*Stepacheva A.*, SPIN-code: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru
©*Guseva P.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru
©*Dozhdelev A.*, Tver State University, Tver, Russia, Dozhdelev@gmail.com

Аннотация. Гидрообработка кислородных соединений био-нефти позволяет эффективно использовать конечный продукт в качестве жидкого транспортного топлива из биомассы. Деоксигенирование считается одним из наиболее перспективных путей для модернизации био-нефти. Как правило, деоксигенирование проводится при достаточно жестких условиях в присутствии газообразного водорода в среде высококипящих углеводородов. В данной работе описан новый подход к деоксигенированию модельных соединений био-нефти с использованием сверхкритических жидкостей в качестве растворителя и донора водорода. Проводится оценка возможности использования комплексного растворителя, состоящего из неполярного н-гексана с низкой критической точкой ($T_c = 234,5$ °C, $P_c = 3,02$ МПа) и пропанола-2, используемого в качестве донора водорода. Эксперименты показали, что в присутствии 20 об. % пропанола-2 в н-гексане наблюдается максимальная (99%) конверсия модельных соединений био-нефти с образованием фенолов с выходом до 95%.

Abstract. Hydrofining of oxygen-containing compounds of bio-oil allows efficient use of the final product as a liquid fuel from biomass. Deoxygenation is considered to be one of the most perspective ways to modernize bio-oil. Generally, deoxygenation is carried out under fairly strict conditions in the presence of hydrogen in a medium of high-boiling hydrocarbons. This paper describes a new approach to deoxygenation of model compounds of bio-oil using supercritical liquids as a solvent and hydrogen donor. The possibility of using a complex solvent consisting of non-polar n-hexane with a low critical point ($T_c = 234.5$ °C, $P_c = 3.02$ MPa) and propanol-2 used as a hydrogen donor is evaluated. Experiments have shown that in the presence of 20 vol. % propanol-2 in n-hexane a maximum (99%) conversion of model bio-oil compounds with the formation of phenols with a yield of up to 95% is observed.

Ключевые слова: анизол, гваякол, деоксигенирование, сверхкритические условия.

Keywords: anisole, guaiacol, deoxygenation, supercritical conditions.

Введение

Быстрое истощение ископаемых ресурсов, а также увеличение выбросов парниковых газов приводит к актуализации и интенсификации разработки новых способов производства энергии и реагентов. Биомасса считается одним из наиболее перспективных источников для синтеза топлив и химических веществ, так как она содержит разнообразные соединения и характеризуется высоким содержанием энергии [1]. Многочисленные способы переработки биомассы ограничены разнообразием и сложностью состава и структуры биомассы. Быстрый пиролиз считается одним из наиболее перспективных методов, позволяющих эффективно превращать лигноцеллюлозную биомассу в жидкость, называемую био-нефтью [2–3]. Однако сложный состав био-нефти приводит к тому, что продукт быстрого пиролиза является непригодным для непосредственного использования в качестве топлива [4]. Поскольку био-нефть представлена, в основном, фенольными соединениями, образующимися при деполимеризации лигнина, высокое содержание кислорода и ее высокая кислотность приводят к таким недостаткам, как низкая стабильность при хранении, низкая теплотворная способность, высокая вязкость и низкая смазывающая способность [5]. Вследствие этого био-нефть должна быть модернизирована за счет уменьшения содержания кислородных соединений.

Модернизация био-нефти может осуществляться с помощью крекинга на цеолитах [6–7], либо гидродеоксигенированием/гидрированием в присутствии катализаторов на основе переходных и благородных металлов [8–9]. Первый процесс представляется неэффективным из-за низкого качества конечного продукта. Таким образом, гидродеоксигенирование считается наиболее оптимальным способом модернизации био-нефти. Первая работа по гидродеоксигенированию био-нефти была опубликована D. C. Elliott и др. [10]. Авторы использовали типичные катализаторы гидродесульфирования (сульфидные NiMo и CoMo), которые широко применяются для деоксигенирования. Однако такие катализаторы показали низкую эффективность из-за быстрого коксообразования. По этой причине исследователи сосредоточились на использовании благородных металлов (Ru, Pd, Pt, Re) для удаления кислорода из био-нефти [11–12].

Существует множество работ, посвященных гидродеоксигенированию как самой био-нефти, так и ее модельных соединений. Практически все исследования проводятся в атмосфере водорода в присутствии C₁₀–C₁₄ углеводородов в качестве растворителя [8, 11]. Это приводит к образованию фенолов и циклических спиртов, в качестве основного продукта. При использовании некоторых катализаторов (например, благородных металлов, нанесенных на активированный уголь или углеродные нанотрубки) могут быть получены ароматические и циклические соединения [8, 11]. Из-за высокой вязкости используемых растворителей, а также низкой растворимости водорода, процесс требует жестких условий. Обычно гидродеоксигенирование проводят при температуре 300–400 °С и давлении 1.0–2.0 МПа.

Последние тенденции в области деоксигенирования сосредоточены на проведении процесса без использования водорода. Для этих методов используются сверхкритические жидкости. Сверхкритическая вода является одним из таких перспективных растворителей, который позволяет проводить процесс либо без катализаторов, либо в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. Первый подход приводит к образованию фенолов (фенол, катехол, крезол). Второй метод позволяет получать ароматические соединения (бензол, толуол) [13–14]. Среди других растворителей используют тетралин [15], метанол [16], этанол [17], вторичные спирты [18] и муравьиную кислоту [12] в качестве доноров водорода. В присутствии катализаторов из благородных металлов тетралин, метанол

и муравьиная кислота приводят к образованию ароматических соединений и циклогексанолов, в то время как этанол и вторичные спирты приводят к образованию алкилфенолов.

В настоящей работе описана конверсия модельных соединений био-нефти (гваякола и анизола) в среде сверхкритического *n*-гексана и в комплексном (гексан:спирт) сверхкритическом растворителе.

Материал и методы исследования

Анизол (99%, Acros Organics, Бельгия) и гваякол (99%, Acros Organics, Бельгия) использовались в качестве модельных соединений био-нефти. В качестве растворителей использовались *n*-гексан (х. ч., Реахим, Россия) и пропанол-2 (х. ч., Реахим, Россия).

Эксперименты по деоксигенированию проводились в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США), снабженном магнитной мешалкой. В эксперименте 1 г модельного соединения био-нефти растворялся в 30 мл растворителя. Реактор герметизировался и трижды продувался азотом для удаления воздуха. Затем устанавливалось давление азота равным 3,0 МПа, и реактор нагревался до 270 °С. После достижения температуры реакции конечное давление составляло 6,8–8,5 МПа в зависимости от состава растворителя. Состав растворителя варьировали от 0 до 30 об. % пропанола-2 в *n*-гексане. Для исключения смещения равновесия процесс проводился при варьировании времени от 10 до 90 мин с интервалом в 10 мин.

Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония), оснащенного хроматографической колонкой HP-1MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Результаты и обсуждение

Изучено влияние состава растворителя на деоксигенирование модельных соединений био-нефти без катализатора. Состав растворителя варьировался от 0 до 30 об. % пропанола-2 в *n*-гексане. Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2, а также в Таблице 1.

Таблица 1.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОПАНОЛА-2 НА ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БИО-НЕФТИ

Концентрация пропанола-2, об. %	Относительная скорость при 20% конверсии, мин ⁻¹		Выход фенолов, %		Выход ароматики, %	
	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол	Анизол	Гваякол
0	0,0435	0,0413	69	65	12	9
10	0,0581	0,0508	78	73	14	12
20	0,0820	0,0787	94	91	5	7
30	0,0676	0,0629	75	71	12	10

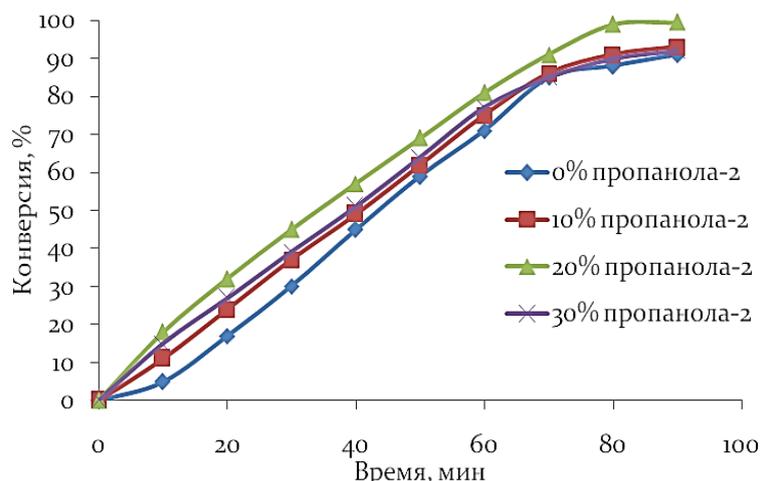


Рисунок 1. Влияние концентрации пропанола-2 на конверсию анизоль

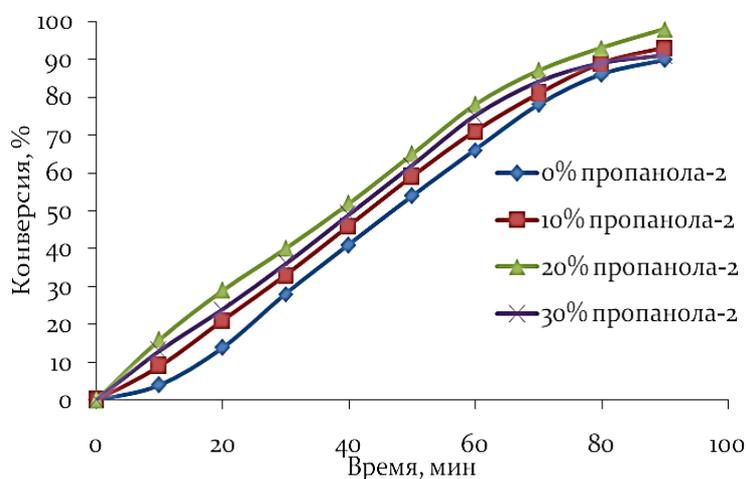


Рисунок 2. Влияние концентрации пропанола-2 на конверсию гваякола

Хорошо видно, что в присутствии 20 об. % пропанола-2 в н-гексане наблюдалась наибольшая скорость конверсии как для анизоль, так и для гваякола ($0,0820$ и $0,0787 \text{ мин}^{-1}$ соответственно). При содержании пропанола-2 ниже 20 об. % наблюдалось снижение скорости конверсии модельных соединений био-нефти из-за низкого содержания Н-донора (менее $0,05 \text{ мин}^{-1}$). Однако, когда концентрация пропанола-2 составляла 30 об. %, скорость реакции также была достаточно низкой ($0,0676$ и $0,0629 \text{ мин}^{-1}$ соответственно), вероятно, из-за низкой смешиваемости компонентов растворителя, что привело к расслоению реакционной смеси. Следует отметить, что скорость превращения анизоль была несколько выше, чем наблюдаемая для гваякола в связи с более низкой молекулярной массой реагента.

Анализ продуктов реакции показал предпочтительное образование фенольных соединений (фенола и пирокатехина), что указывает на гидролиз эфирных связей в ходе реакции. Метанол также наблюдался среди продуктов реакции, подтверждая предложенный маршрут реакции (Рисунок 3). Также было получено незначительное количество ароматических веществ (в основном бензола). Исходя из полученных результатов, оптимальный состав растворителя составляет 80 об. % н-гексана и 20 об. % пропанола-2.

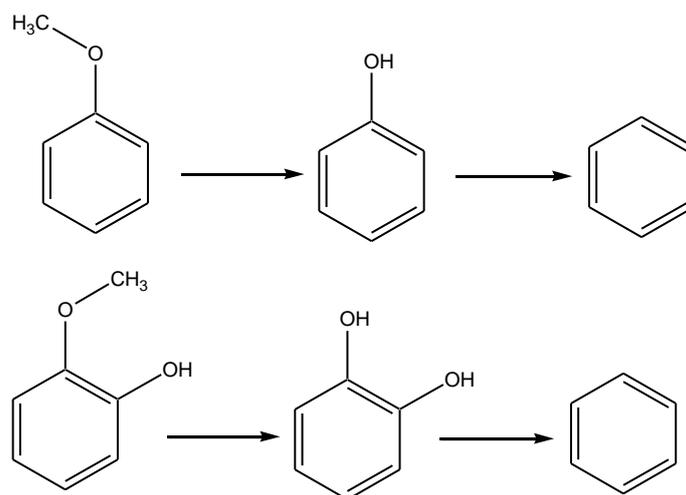


Рисунок 3. Схема конверсии модельных соединений био-нефти

Заключение

В данной работе проводилось исследование конверсии модельных соединений (гваякола и анизола) био-нефти в среде сверхкритического комплексного растворителя, состоящего из н-гексана и пропанола-2. Сверхкритический растворитель использовался в качестве донора водорода. Проводилась оценка влияния состава комплексного растворителя на процесс конверсии анизола и гваякола и на выход продуктов переработки. Было найдено, что максимальная конверсия модельных соединений био-нефти наблюдалась в случае следующего состава комплексного растворителя: 80 об. % н-гексана, 20 об. % пропанола-2. При использовании данного состава был получен максимальный выход фенолов (фенола и пирокатехина) — до 95%.

Исследования проводились при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 19-08-00318, 18-29-06004, 19-58-26003, 20-38-70052).

Список литературы:

1. Demirbas A. Competitive liquid biofuels from biomass // *Applied Energy*. 2011. V. 88. №1. P. 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.07.016>
2. Goyal H. B., Saxena R. C., Seal D. Thermochemical conversion of biomass to liquids and gaseous fuels. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008. P. 29-43.
3. Venderbosch R. H., Prins W. Fast pyrolysis technology development // *Biofuels, bioproducts and biorefining*. 2010. V. 4. №2. P. 178-208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
4. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H., Gupta R. B., Fasina O., Tu M., Fernando S. D. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor // *Bioresource technology*. 2010. V. 101. №21. P. 8389-8395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.040>
5. Bridgwater A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy*. 2012. V. 38. P. 68-94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
6. Guo X., Zheng Y., Zhang B., Chen J. Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil // *Biomass and bioenergy*. 2009. V. 33. №10. P. 1469-1473. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.07.002>

7. Mortensen P. M., Grunwaldt J. D., Jensen P. A., Knudsen K. G., Jensen A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 407. №1-2. P. 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
8. Lee C. R., Yoon J. S., Suh Y. W., Choi J. W., Ha J. M., Suh D. J., Park Y. K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. 2012. V. 17. P. 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
9. Cheng S., Wei L., Julson J., Rabnawaz M. Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst // *Energy conversion and management*. 2017. V. 150. P. 331-342. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.024>
10. Elliott D. C., Baker E. G. Upgrading biomass liquefaction products through hydrodeoxygenation // *Biotechnol. Bioeng. Symp.;*(United States). Battelle Memorial Institute, Richland, WA, 1984. V. 16. №CONF-840509.
11. Gutierrez A., Kaila R. K., Honkela M. L., Slioor R., Krause A. O. I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. 2009. V. 147. №3-4. P. 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
12. Hidajat M. J., Riaz A., Kim J. A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 348. P. 799-810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.036>
13. Sato T., Haryu E., Adschiri T., Arai K. Non-catalytic recovery of phenol through decomposition of 2-isopropylphenol in supercritical water // *Chemical engineering science*. 2004. V. 59. №6. P. 1247-1253. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.12.018>
14. Sasaki M., Goto M. Thermal decomposition of guaiacol in sub-and supercritical water and its kinetic analysis // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2011. V. 13. №1. P. 68-79. <https://doi.org/10.1007/s10163-010-0309-6>
15. Klein M. T., Virk P. S. Model pathways in lignin thermolysis. 1. Phenethyl phenyl ether // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1983. V. 22. №1. P. 35-45. <https://doi.org/10.1021/i100009a007>
16. Lawson J. R., Klein M. T. Influence of water on guaiacol pyrolysis // *Industrial & engineering chemistry fundamentals*. 1985. V. 24. №2. P. 203-208. <https://doi.org/10.1021/i100018a012>
17. Cui K., Yang L., Ma Z., Yan F., Wu K., Sang Y. ... et al. Selective conversion of guaiacol to substituted alkylphenols in supercritical ethanol over MoO₃ // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 219. P. 592-602. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.009>
18. Shafaghat H., Tsang Y. F., Jeon J. K., Kim J. M., Kim Y., Kim S., Park Y. K. In-situ hydrogenation of bio-oil/bio-oil phenolic compounds with secondary alcohols over a synthesized mesoporous Ni/CeO₂ catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 2019. P. 122912. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122912>

References:

1. Demirbas, A. (2011). Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy*, 88(1), 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.07.016>
2. Goyal, H. B., Saxena, R. C., & Seal, D. (2008). Thermochemical conversion of biomass to liquids and gaseous fuels CRC Press, *Taylor & Francis Group*. 29-43.
3. Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2010). Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, bioproducts and biorefining*, 4(2), 178-208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>

4. Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Ravindran, H., Gupta, R. B., Fasina, O., Tu, M., & Fernando, S. D. (2010). Physiochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor. *Bioresource technology*, 101(21), 8389-8395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.040>
5. Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*, 38, 68-94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
6. Guo, X., Zheng, Y., Zhang, B., & Chen, J. (2009). Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil. *Biomass and bioenergy*, 33(10), 1469-1473. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.07.002>
7. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J. D., Jensen, P. A., Knudsen, K. G., & Jensen, A. D. (2011). A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407(1-2), 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
8. Lee, C. R., Yoon, J. S., Suh, Y. W., Choi, J. W., Ha, J. M., Suh, D. J., & Park, Y. K. (2012). Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol. *Catalysis Communications*, 17, 54-58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
9. Cheng, S., Wei, L., Julson, J., & Rabnawaz, M. (2017). Upgrading pyrolysis bio-oil through hydrodeoxygenation (HDO) using non-sulfided Fe-Co/SiO₂ catalyst. *Energy conversion and management*, 150, 331-342. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.024>
10. Elliott, D. C., & Baker, E. G. Upgrading biomass liquefaction products through hydrodeoxygenation. *United States*.
11. Gutierrez, A., Kaila, R. K., Honkela, M. L., Slioor, R., & Krause, A. O. I. (2009). Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 147(3-4), 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
12. Hidajat, M. J., Riaz, A., & Kim, J. (2018). A two-step approach for producing oxygen-free aromatics from lignin using formic acid as a hydrogen source. *Chemical Engineering Journal*, 348, 799-810. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.036>
13. Sato, T., Haryu, E., Adschiri, T., & Arai, K. (2004). Non-catalytic recovery of phenol through decomposition of 2-isopropylphenol in supercritical water. *Chemical engineering science*, 59(6), 1247-1253. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2003.12.018>
14. Sasaki, M., & Goto, M. (2011). Thermal decomposition of guaiacol in sub-and supercritical water and its kinetic analysis. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 13(1), 68-79. <https://doi.org/10.1007/s10163-010-0309-6>
15. Klein, M. T., & Virk, P. S. (1983). Model pathways in lignin thermolysis. 1. Phenethyl phenyl ether. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 22(1), 35-45. <https://doi.org/10.1021/i100009a007>
16. Lawson, J. R., & Klein, M. T. (1985). Influence of water on guaiacol pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, 24(2), 203-208. <https://doi.org/10.1021/i100018a012>
17. Cui, K., Yang, L., Ma, Z., Yan, F., Wu, K., Sang, Y., ... & Li, Y. (2017). Selective conversion of guaiacol to substituted alkylphenols in supercritical ethanol over MoO₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 592-602. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.009>

18. Shafaghat, H., Tsang, Y. F., Jeon, J. K., Kim, J. M., Kim, Y., Kim, S., & Park, Y. K. (2019). In-situ hydrogenation of bio-oil/bio-oil phenolic compounds with secondary alcohols over a synthesized mesoporous Ni/CeO₂ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 122912. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122912>

*Работа поступила
в редакцию 11.10.2019 г.*

*Принята к публикации
16.10.2019 г.*

Ссылка для цитирования:

Степачева А. А., Гусева П. А., Дождевлев А. М. Влияние состава сверхкритического растворителя на деоксигенирование модельных соединений био-нефти // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №11. С. 18-25. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/48/02>

Cite as (APA):

Stepacheva, A., Guseva, P., & Dozhdelev, A. (2019). Supercritical Solvent Composition Influence on Bio-oil Model Compound Deoxygenation. *Bulletin of Science and Practice*, 5(11), 18-25. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/48/02> (in Russian).