



Каталитическое деоксигенирование в сверхкритических условиях

Степачёва А.А.¹, Дмитриева А.А.², Щипанская Е.О.², Рудь Д.В.¹, Косивцов Ю.Ю.¹, Матвеева В.Г.¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь

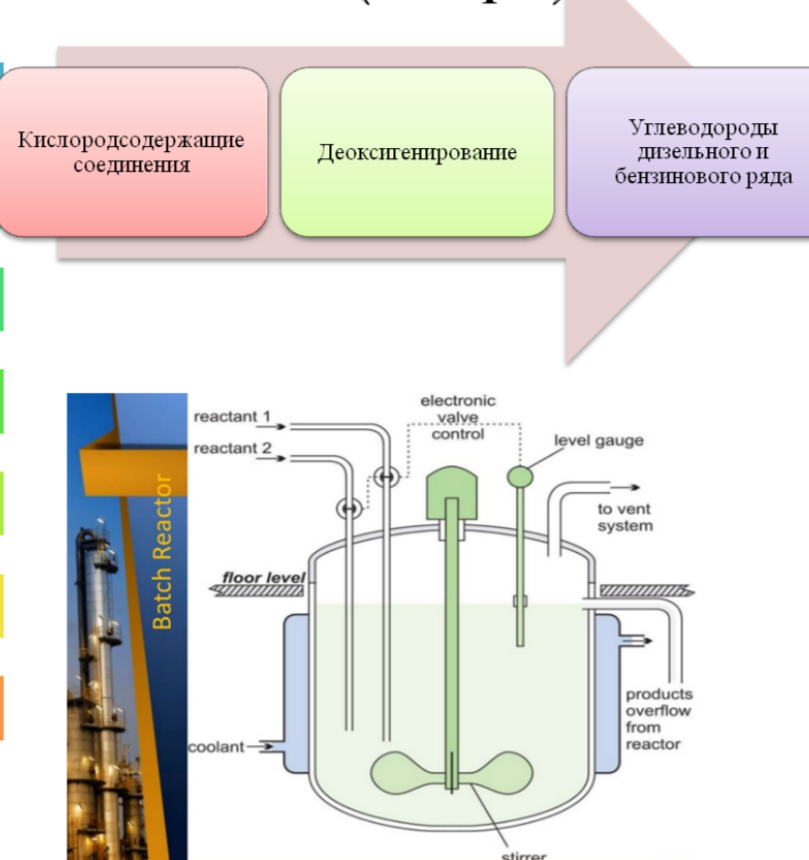
²Тверской государственный университет, Тверь

E-mail a.a.stepacheva@mail.ru

Новые подходы к переработке биомассы

- Сверхкритическая экстракция
- Газификация древесины в сверхкритической воде
- Переэтерификация масел в сверхкритическом метаноле
- Деоксигенирование масел в сверхкритических условиях
- Конверсия целлюлозы и гемицеллюлозы в сверхкритической воде
- Конверсия лигнина в сверхкритических спиртах
- Конверсия соединений биомассы в сверхкритических растворителях

(Гидро)деоксигенирование



Преимущества

- Независимость от сырья
- Высокий выход продукта (~80-95%)
- Высокая степень конверсии (~90%)
- Стабильность продукта
- Отсутствие дополнительных стадий очистки

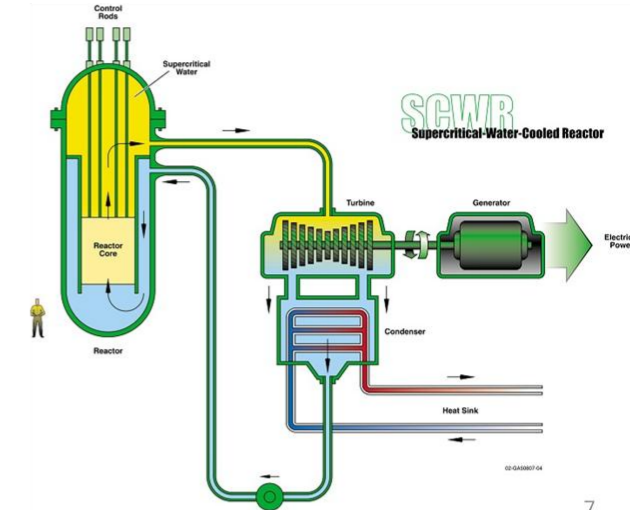
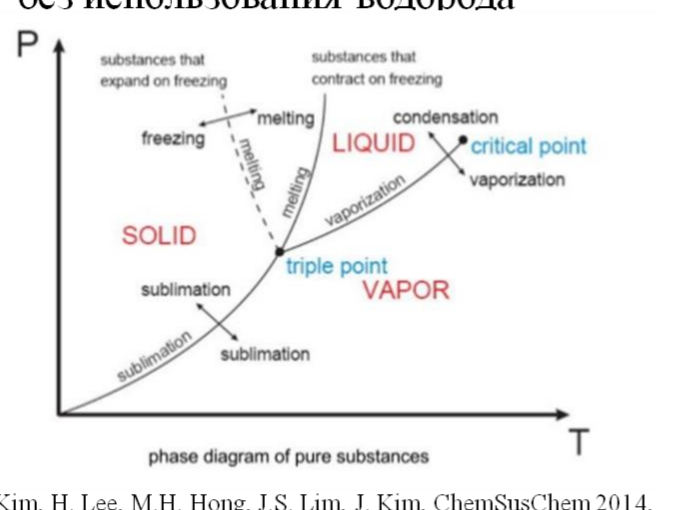
Деоксигенирование в сверхкритических условиях

Преимущества

- Более низкая температура (~250 °C)
- 100% конверсия сырья
- Сокращение времени процесса (до 16 раз)
- Процесс можно проводить без использования водорода

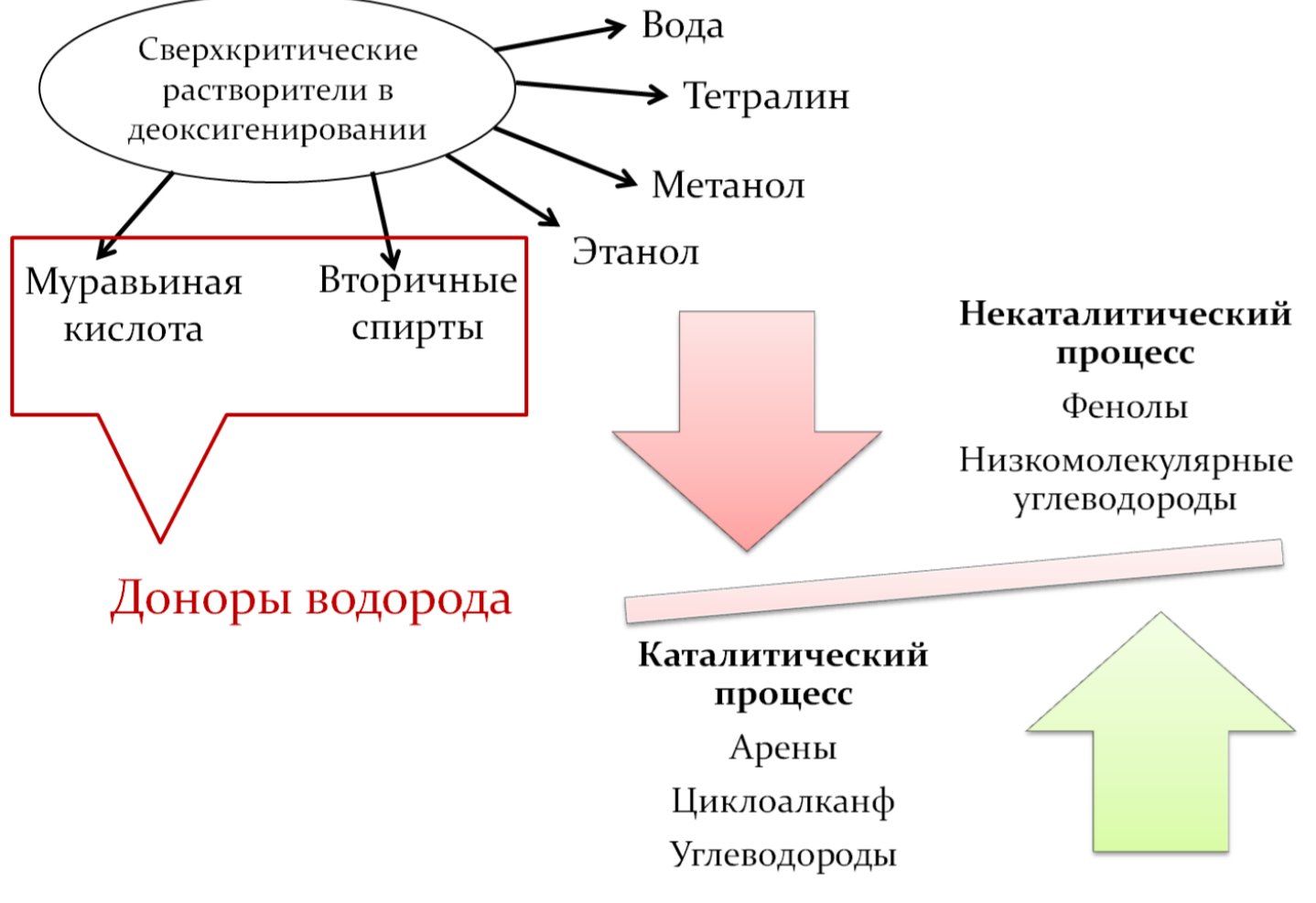
Гексан, пропанол-2

- Низкая стоимость
- Низкая плотность и вязкость
- Относительно низкая критическая точка
- Смешиваемость с сырьем
- Легкое отделение от продукта



Использование сверхкритических флюидов позволяет достичь полной конверсии сырья, получить продукты с высокой селективностью, а также значительно сократить время проведения процесса.

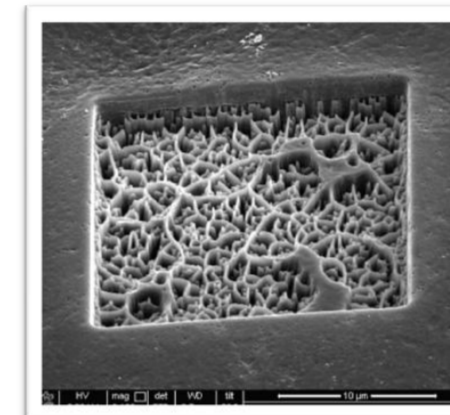
Эксперименты по деоксигенированию



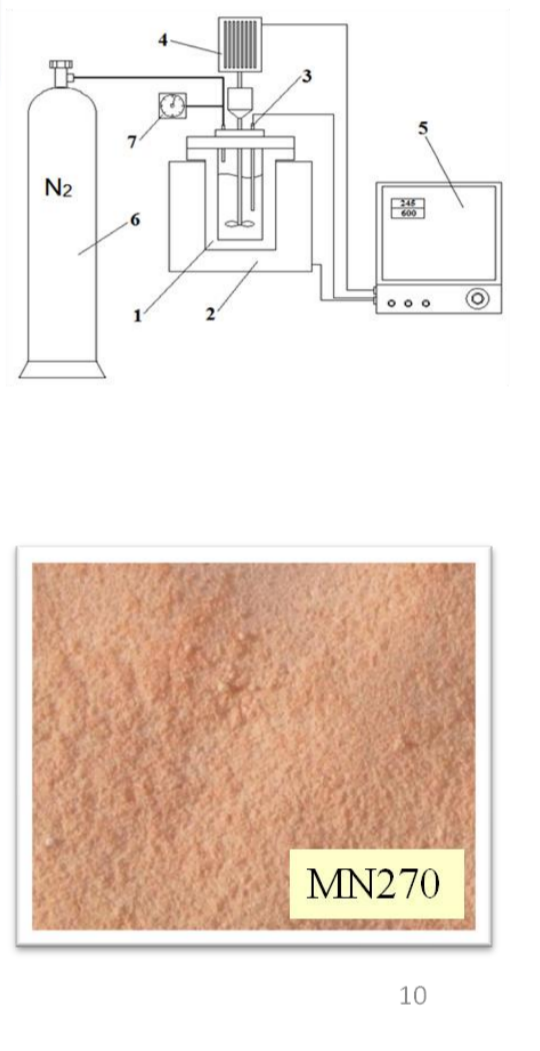
Субстрат:
 ✓ Анизол
 ✓ Гваякол
 ✓ Стеариновая кислота

Деоксигенирование (растворитель – n-гексан:пропанол-2)
 Температура – 270 °C,
 Давление азота – 30 атм
 Общее давление – 68-78 атм
 Масса катализатора – 0.05 г
 Масса субстрата – 1 г

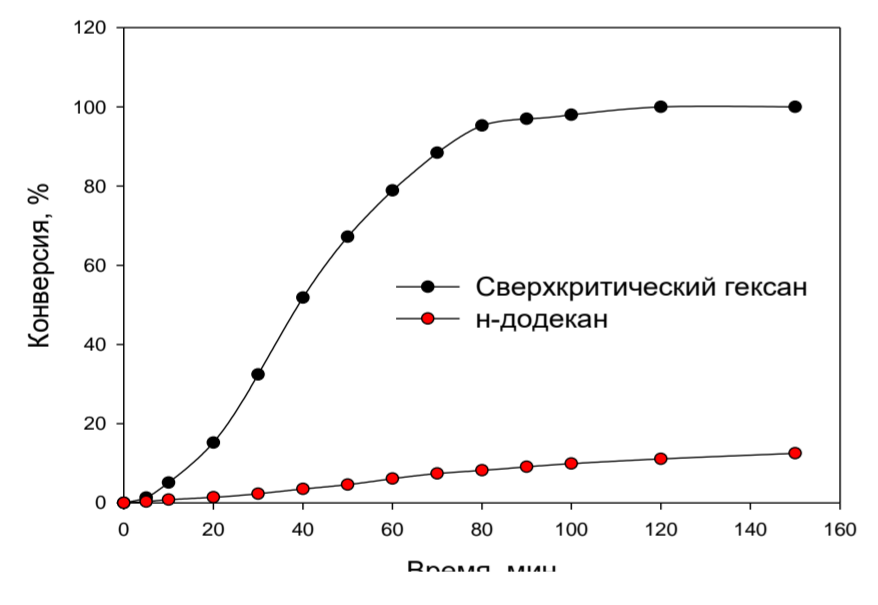
Катализаторы
 5%-Pd-MN-270
 5%-Ru-MN-270
 5%-Ni-MN-270
 5%-Co-MN-270



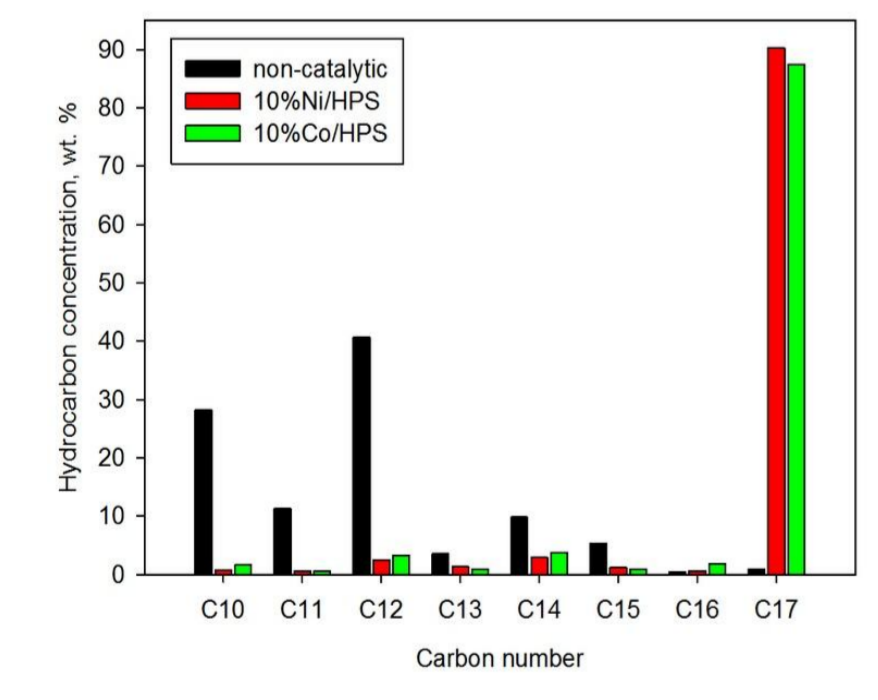
- Промывка ацетоном и сушка
- 1 г СПС MN270 + прекурсор + 0.1 Na₂CO₃ + 15 мл воды
- Нагрев до 200 °C под давлением азота 6 мПа
- Синтез в течение 15 минут
- Охлаждение и фильтрация
- Промывка водой
- Сушка при температуре 70 °C



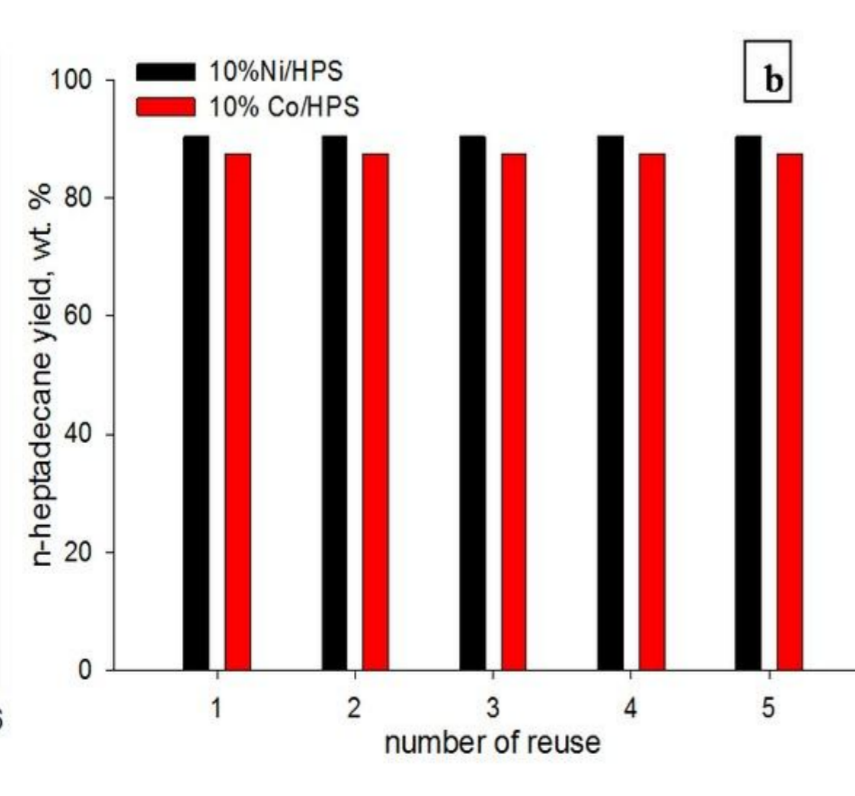
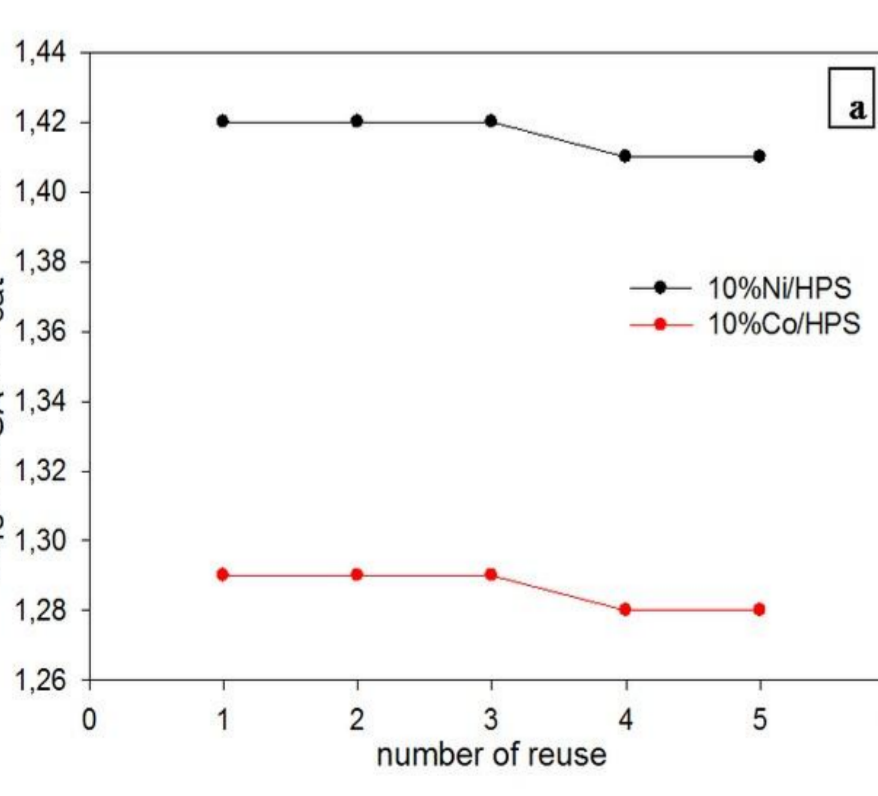
ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ



- В сверхкритическом растворителе практически полная конверсия достигается за 80 минут
- В сверхкритическом растворителе наблюдалось образование C₁₀-C₁₈ углеводородов.

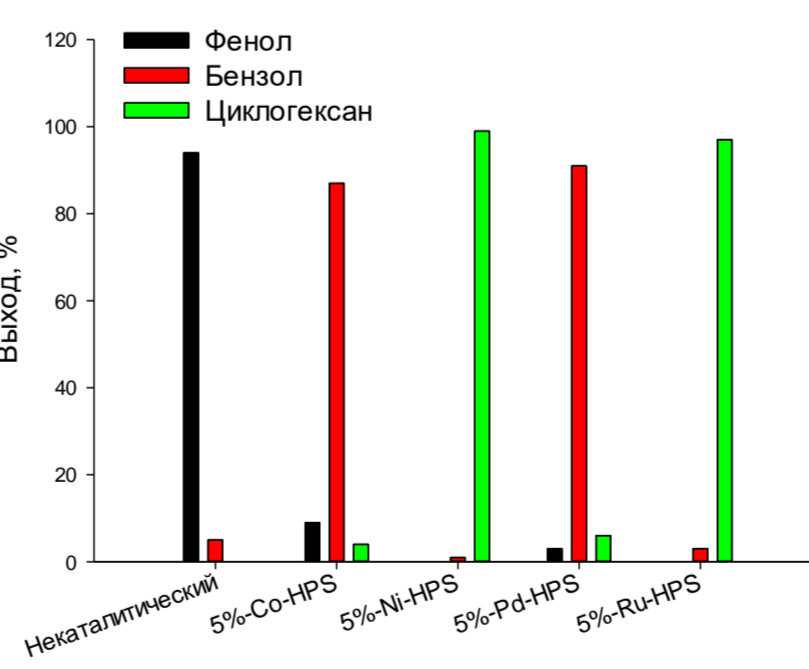
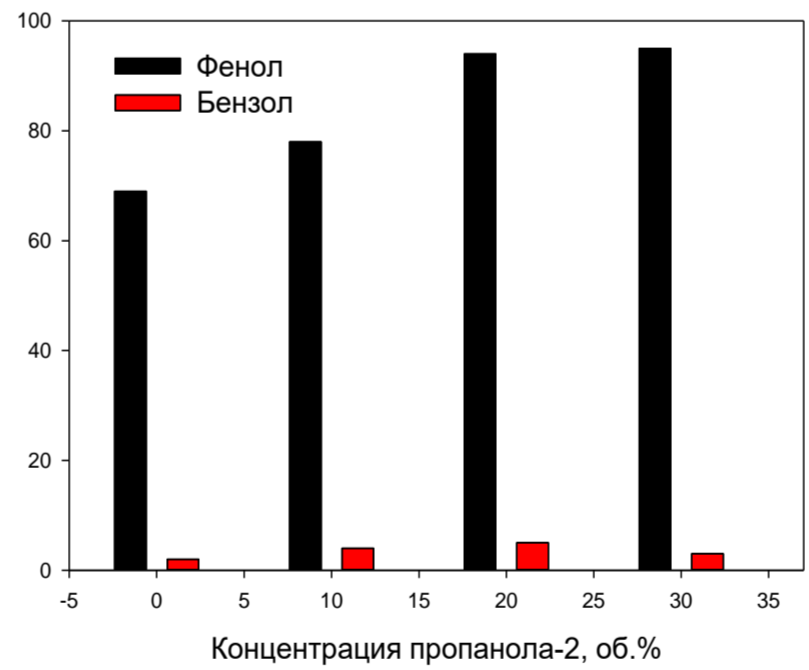


- Использование катализатора сокращает время достижения полной конверсии в 1,5 раза
- В некаталитическом процессе – максимум селективности по C₁₀-C₁₂ углеводородам.
- Использование катализаторов увеличивает селективность по C₁₇₊ углеводородам.
- Выход гептадекана составил 90.3 и 87.4 масс. % для 10%Ni/СПС и 10%Co/СПС



ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ АНИЗОЛА

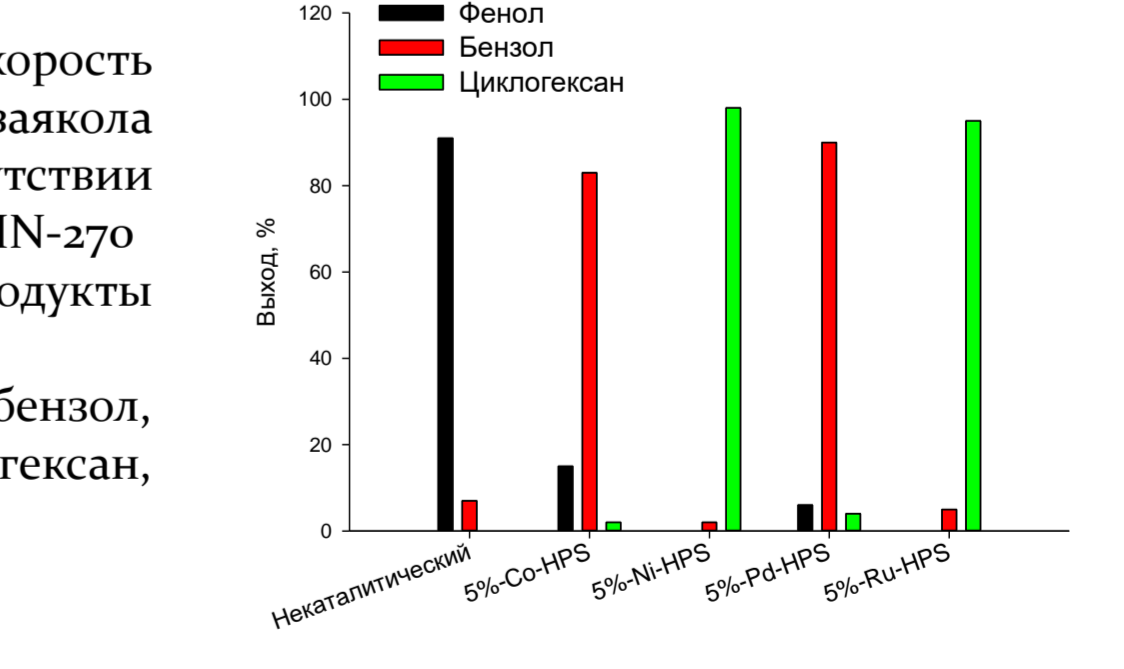
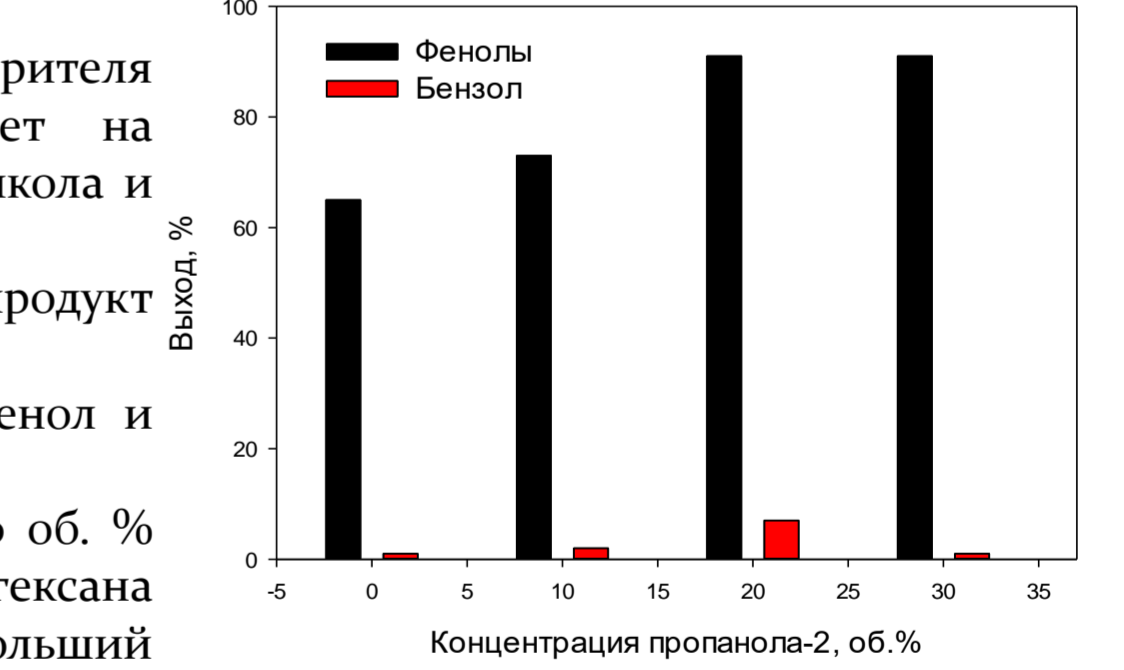
Концентрация пропанола-2, об. %	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹
0	0.0035
10	0.0037
20	0.0045
30	0.0039



Катализатор	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹
Некаталитический	0.0045
5%-Co-HPS	0.0064
5%-Ni-HPS	0.0096
5%-Pd-HPS	0.0086
5%-Ru-HPS	0.0072

ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ ГВАЯКОЛА

Концентрация пропанола-2, об. %	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹
0	0.0028
10	0.0030
20	0.0034
30	0.0032



Катализатор	Относительная скорость при 50 % конверсии, моль·л ⁻¹ ·мин ⁻¹
Некаталитический	0.0034
5%-Co-HPS	0.0046
5%-Ni-HPS	0.0077
5%-Pd-HPS	0.0066
5%-Ru-HPS	0.0055

- Конверсия компонентов биомассы в среде сверхкритических растворителей – перспективное направление для получения 2-го поколения биотоплива.
- Использование сверхкритического растворителя обеспечивает более высокую конверсию и сокращение времени процесса.
- Катализаторы, синтезированные в среде субкритической воды, обеспечивают формирование углеводородов бензинового и дизельного ряда в процессе деоксигенирования компонентов биомассы.
- В присутствии синтезированных катализаторов был получен > 80% выход углеводородов.
- Катализаторы сохраняют свою активность минимум в 5 последовательных циклах.