

УДК 66.092.094.25.097

**ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРООЧИСТКЕ
БИОНЕФТИ****PRODUCTION OF CYCLOHEXANE IN THE CATALYTIC HYDROTREATING
BIO-OIL**

©Густова А. В.

*Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, annet121189@mail.ru*

©Gustova A.

*Tver State Technical University
Tver, Russia, annet121189@mail.ru*

©Степачёва А. А.

*канд. хим. наук
Тверской государственный технический университет
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru*

©Stepacheva A.

*PhD, Tver State Technical University
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru*

Аннотация. На сегодняшний день актуальным направлением исследований является переработка биомассы в топлива и реагенты тонкого органического синтеза. Бионефть — один из ценных продуктов переработки биомассы путем быстрого пиролиза, содержит большое количество соединений, которые могут использоваться в различных областях промышленности. Однако, в связи с высоким содержанием кислорода, использование бионефти без дополнительной переработки затруднительно. Основным путем переработки бионефти является гидропереработка в присутствии катализаторов на основе благородных металлов, позволяющий получить широкий спектр продуктов, в том числе циклогексан. Циклогексан применяется во многих отраслях промышленности и хозяйства в качестве топлива, при производстве капролактама, адипиновой кислоты (основы для получения полигексаметиладипинамида, полиуретатов, пищевой добавки E355), как растворитель для эфирных масел, восков, лаков, красок; а также как экстрагент в фармацевтической промышленности. Данная работа посвящена исследованию конверсии модельного соединения бионефти — анизол — в циклогексан на платиносодержащих катализаторах на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола. В ходе исследования влияния параметров проведения процесса гидродеоксигенирования были подобраны оптимальные условия для получения высокого выхода циклогексана (~99%): давление водорода 1,4 МПа; температура 200 °С; начальная концентрация анизол 0,5 моль/л.

Abstract. At present an actual task for researchers is biomass processing to fuels and fine synthesis reactants. Bio-oil is one of the valuable products of biomass processing through flash pyrolysis and contains great number of compounds that can be used in different fields of industry. However due to the high amount of oxygen the use of bio-oil without additional treatment is difficult. The main way to process bio-oil is hydrotreatment in the presence of catalysts based on noble metals which allows obtaining a wide diapason of products including cyclohexane. Cyclohexane can be applied in different fields of industry as a fuel, in caprolactam production, production of adipinic acid (the base of polyhexamethyladipinamide, polyureates), as a solvent for fragrances, waxes, polymers, as well as an extragent in pharmaceutical industry. Current work is devoted to the investigation of the conversion of bio-oil model compound — anisole — to cyclohexane in the presence of platinum-containing catalysts on the base of polymeric matrix

of hypercrosslinked polystyrene. During the study of influence of parameters on the anisole hydrodeoxygenation process the optimal process conditions allowing obtaining the high cyclohexane yield (99%) were chosen: hydrogen pressure 1.4 MPa; temperature 200 °C; initial concentration of anisole 0.5 mol/L.

Ключевые слова: анизол, катализ, циклогексан, гидропереработка, гидродеоксигенирование.

Keywords: anisole, catalysis, cyclohexane, hydrotreatment, hydrodeoxygenation.

Среди множества процессов переработки биомассы быстрый пиролиз является относительно новой технологией для получения жидкого топлива под названием бионефть [1], которая представляет собой сложную смесь из воды, органических кислот, альдегидов, кетонов, сахаров, фенольных смол и олигомеров [2, 3]. Первоначальный состав бионефти определяется соединениями, которые являются производными целлюлозы и лигнина, для использования в качестве топлива их необходимо подвергнуть восстановлению для понижения содержания кислорода. Однако проведение таких процессов осложняется тем, что в бионефти содержатся значительное количество воды, способствующее образованию эмульсии вода–масло [4].

Бионефть, полученную методом быстрого пиролиза, вследствие содержания большого количества кислородсодержащих соединений, а также присутствие пиролитического лигнина, который увеличивает вязкость бионефти и снижает ее химическую стабильность [5, 6, 7], необходимо модернизировать.

Гидродеоксигенирование является основной реакцией гидроочистки бионефти, в ходе которой происходит удаление кислорода из органических соединений в составе H_2O . Таким образом, снижается содержание кислорода в продукте, тем самым повышается его стабильность и экологическая безопасность. В настоящее время для исследования процесса гидродеоксигенирования бионефти используют традиционные катализаторы нефтепереработки — сульфидированные $CoMo$ и $NiMo$, нанесенные на оксид алюминия. Основным недостатком этих каталитических систем является быстрое закоксовывание и дезактивация.

Основными продуктами, на получение которых направлены современные исследования по гидроочистке бионефти, являются фенольные соединения, используемые в качестве присадок к жидким топливам, а также цикло соединения, являющиеся одними из наиболее важных реагентов тонкого химического синтеза.

Циклогексан применяется во многих отраслях промышленности и хозяйства в качестве топлива, при производстве капролактама (основы полиамидных пластмасс, капрона, нейлона). Циклогексан так же применяется в производстве адипиновой кислоты (основы для получения полигексаметиладипинамида, полиуратов, пищевой добавки E355); как растворитель для эфирных масел, восков, лаков, красок; а также как экстрагент в фармацевтической промышленности.

На сегодняшний день циклогексан получают 3 методами:

1. гидрирование бензола в жидкой фазе при 150–250 °C и 1–2,5 МПа на никелевых и платиновых катализаторах;
2. рефракцией из нефтепродуктов;
3. гидрирование фенола, сопровождающееся образованием циклогексанона и циклогексанола.

Рыночные потребности в капролактаме, производство которого является основным источником спроса на циклогексан, повышаются ежегодно на 3–5% процентов. Ожидается, что потребление циклогексана увеличится в Китае, Тайване и Корее. Причиной этого является увеличение производства нейлонового волокна, особенно волокна на основе

капролактама/полиамида–6. Поэтому разработка наиболее активных и селективных каталитических систем гидродеоксигенирования и условий является актуальной задачей и может послужить ключевым фактором для развития технологий переработки биомассы в целом.

Гидродеоксигенирование модельного соединения бионефти — анизол — проводилось на шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System в среде водорода. Объем рабочего пространства одной ячейки составляет 50 мл. Перемешивание реакционной смеси осуществляется с помощью магнитной мешалки. В качестве растворителя использовался додекан. Для выбора оптимальных условий гидродеоксигенирования анизол проводился ряд экспериментов в с использованием восстановленного катализатора 3%–Pt/СПС при следующих условиях: температура 150–300 °С; давление водорода поддерживалось постоянным в диапазоне 0,4–2,0 МПа; начальная концентрация анизол 0,3–0,6 моль/л. Выбор катализатора обусловлен высокой активностью в процессе получения циклогексана из компонентов бионефти, высокими значениями конверсии субстрата и селективности по циклогексану.

В ходе реакции проводился отбор проб катализата на анализ. Продолжительность опыта 4–5 ч в зависимости от условий. Анализ проб жидкой фазы осуществлялся методом газовой хроматомасс–спектрометрии с применением газового хроматомасс–спектрометра GCMS–QP2010S (SHIMADZU, Япония) Сбор и обработка информации проводилась с помощью программного комплекса GSMSSolution 2.53 SU1.

На Рисунке 1 представлена зависимость селективности по циклогексану от температуры. С увеличением температуры происходит плавное снижение селективности по циклогексану, что может быть объяснено вероятностным увеличением скорости реакции деоксигенирования с получением толуола и его последующего гидрирования с образованием метилциклогексана.

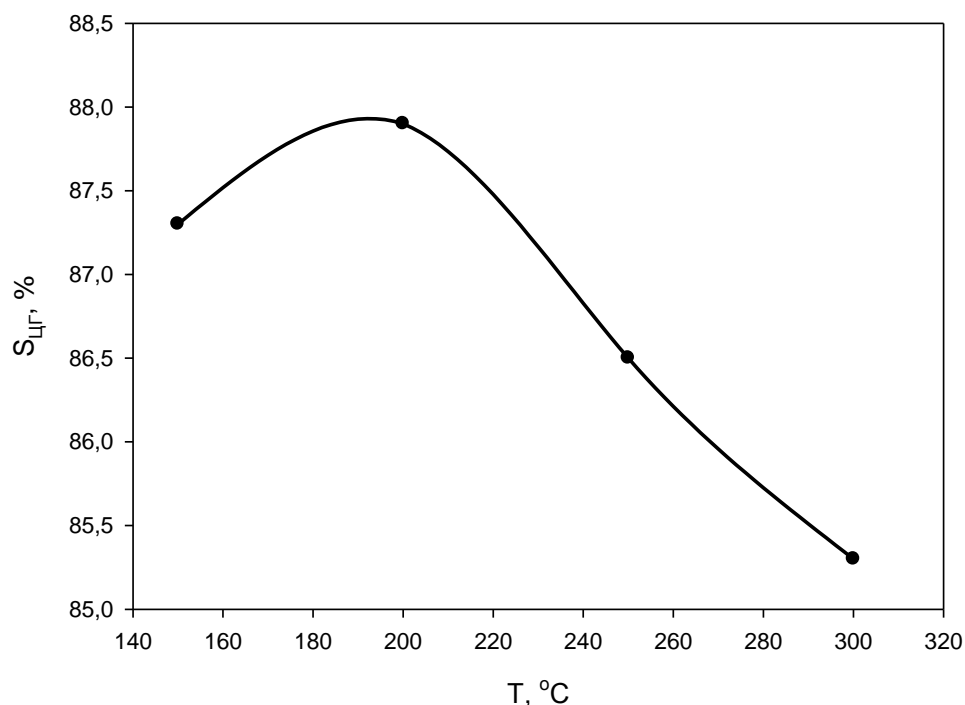


Рисунок 1. Зависимость селективность по циклогексану от температуры.

На основании данных влияния температуры на скорость процесса гидроочистки была вычислена кажущаяся энергия активации, которая составила 61 кДж/моль. В результате исследования влияния температуры на процесс гидродеоксигенирования анизол

оптимальной была выбрана температура 200 °С, при которой достигается максимальная селективность по циклогексану. При этой температуре в катализате было обнаружено минимальное количество метилциклогексана и толуола, что подтверждает высказанное выше предположение о том, что при увеличении температуры возрастает скорость реакции деоксигенирования с получением толуола. Кроме того, при выбранной температуре достигается оптимальное соотношение активности и селективности катализатора.

Зависимость селективности от давления представлена на Рисунке 2.

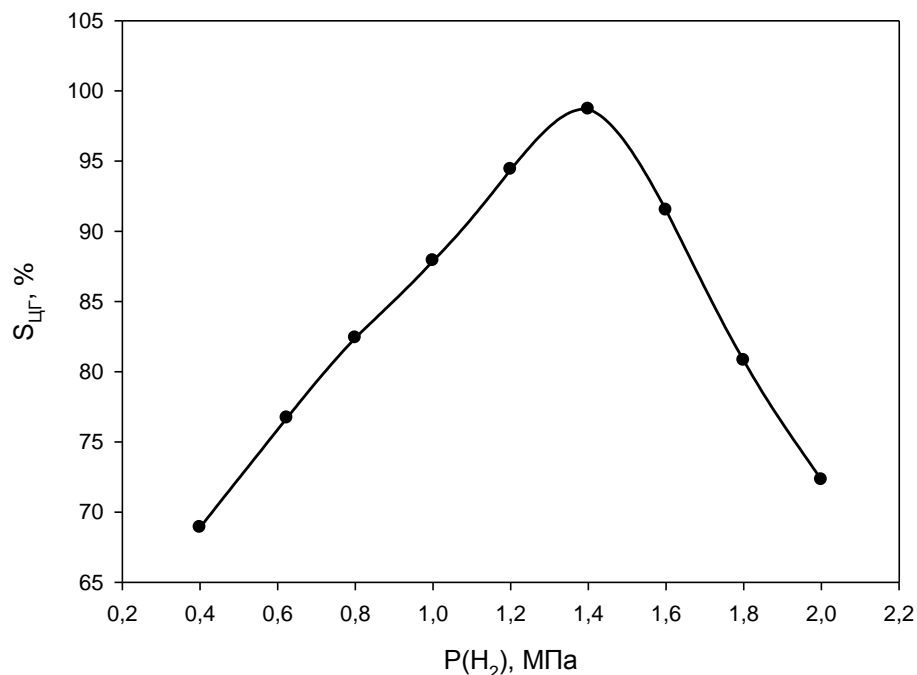


Рисунок 2. Зависимость селективности по циклогексану от давления.

Наилучшие результаты выбранный катализатор показал при давлении водорода 1,4 МПа. При этом давлении отмечают не только максимальная скорость реакции, но также высокая селективность по циклогексану. Дальнейшее увеличение давления водорода приводит к снижению селективности процесса по циклогексану.

В реакционной смеси при гидродеоксигенировании анизола на 3%–Pt/СПС при давлении водорода менее 1 МПа были обнаружены большие количества бензола и фенола. Данный факт позволяет предположить, что при малых давлениях водорода основными реакциями процесса ГДО анизола являются деметилирование и деметоксилирование субстрата с получением фенола и бензола. При давлениях выше 1,4 МПа в катализате были обнаружены толуол и метилциклогексан, что свидетельствует об увеличении скорости реакции деоксигенирования.

На основе данных по исследованию влияния начальной концентрации анизола были построены кривые зависимости селективности и конверсии (Рисунок 3, 4).

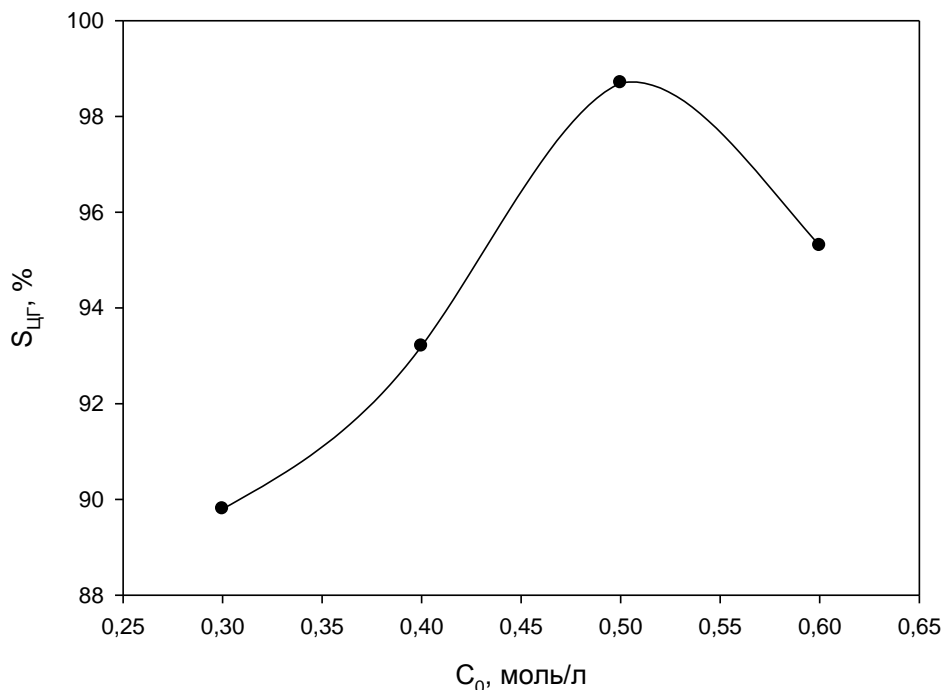


Рисунок 3. Зависимость селективности по циклогексану от начальной концентрации анизола.

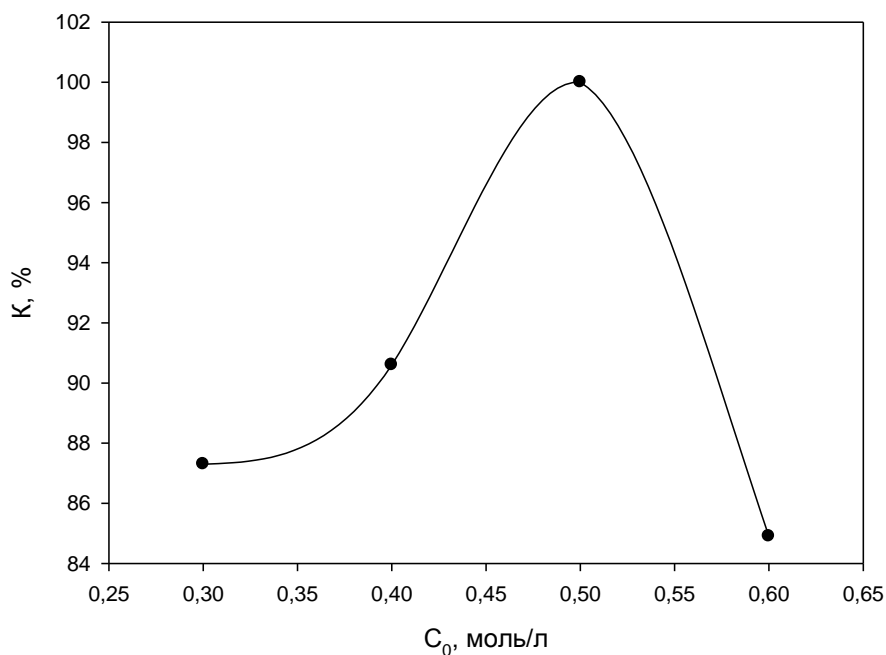


Рисунок 4. Зависимость конверсии анизола, соответствующей максимальной селективности, от начальной концентрации субстрата.

Исходя из данных, представленных на Рисунках 3 и 4, видно, что максимальная селективность при максимальной конверсии субстрата наблюдалась при начальной концентрации анизола 0,5 моль/л. При концентрациях 0,3 и 0,4 моль/л селективность по циклогексану снижается в связи с процессом раскрытия цикла и образованием гексана. При концентрации 0,6 моль/л в катализате было обнаружено большое количество бензола, что свидетельствует о неполном протекании реакции.

Проанализировав результаты процесса гидродеоксигенирования анизола на катализаторе 3%-Pt/СПС конверсия анизола в циклогексан происходит при следующих оптимальных условиях: P=1,4 МПа; T=200 °C; C₀=0,5 моль/л.

Список литературы: / References:

1. Kalita P. et al. Determination and comparison of kinetic parameters of low density biomass fuels. *Journal Renewable and Sustainable Energy*, 2009, v. 1, issue 2, 12 p.
2. Ingram L. et al. Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils. *Energy and Fuels*, 2008, v. 22, pp. 614–625.
3. Bulushev D. A., Ross J. R. H. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis Today*, 2011, v. 171, pp. 1–13.
4. Gopakumar S. Th. Bio-oil production through Fast Pyrolysis and Upgrading to “Green” Transportation Fuels. A Dissertation: Doctor of Philosophy — the Graduate Faculty of Auburn University, Alabama, May 2012, 196 p.
5. Bridgwater A. V., Peakcocke G. V. C. Fast Pyrolysis Processes for Biomass. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2000, v. 4, pp. 1–73.
6. Garcia-Perez M. et al. Fast pyrolysis of oil mallee woody biomass: effect of temperature on the yield and quality of pyrolysis products. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2008, v. 47, pp. 1846–1854.
7. Bayerbach R., Meier D. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). Part IV: Structure elucidation of oligomeric molecules. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, v. 85(1–2), pp. 98–107.

*Работа поступила
в редакцию 15.07.2016 г.*

*Принята к публикации
18.07.2016 г.*