

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный технический университет»**



На правах рукописи

Дмитриева Анастасия Алексеевна

**Термодинамические и кинетические закономерности
деоксигенации анизола в сверхкритических условиях**

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Научный руководитель - кандидат химических
наук, доцент Степачёва А.А.**

Тверь – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Химия лигноцеллюлозной биомассы и технологии ее переработки	13
1.1.1 Лигноцеллюлозная биомасса и ее применение	13
1.1.2 Состав лигноцеллюлозной биомассы	15
1.1.3 Способы конверсии лигноцеллюлозной биомассы	19
1.1.3.1 Гидролиз	19
1.1.3.2 Ферментация	20
1.1.3.3 Анаэробное сбраживание (получение биогаза)	21
1.1.3.4 Пиролиз	21
1.1.3.5 Газификация	22
1.1.3.6 Сжигание	23
1.1.3.7 Гидротермальное ожижение	23
1.1.3.8 Сверхкритическая флюидная экстракция	24
1.1.3.9 Сравнение технологий термохимической конверсии биомассы	24
1.2 Способы улучшения качества бионефти	27
1.2.1 Фильтрация	29
1.2.2 Добавление растворителя	31
1.2.3 Эмульгация	31
1.2.4 Этерификация	32
1.2.5 Каталитический крекинг	33
1.2.6 Паровой риформинг	34
1.2.7 Гидродеоксигенация	34
1.2.8 Сравнение методов улучшения качества бионефти	35
1.3 Катализаторы процесса гидродеоксигенации	38
1.4 Применение сверхкритических флюидов в облагораживании бионефти	60
1.5 Выводы по главе 1	63

2. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ	65
2.1 Используемые реактивы	65
2.2 Исследование фазового равновесия в системах анизол-смесь растворителей в до-, суб- и сверхкритических условиях	66
2.3 Методика синтеза каталитически активных композитов	67
2.4 Методы и методики характеристики полученных композитов	69
2.4.1 Определение удельной площади поверхности и пористости методом низкотемпературной десорбции азота	69
2.4.2 Определение размера частиц активной фазы методом просвечивающей электронной микроскопии	69
2.4.3 Определение состава поверхности композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	70
2.5 Методика процесса деоксигенации анизола	70
2.6 Хроматографический анализ реакционной смеси	71
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	73
3.1 Термодинамические параметры реакционной смеси в до-, суб- и сверхкритических условиях	73
3.1.1 Исследование парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и анизол-н-гексан-пропанол-2	73
3.1.2 Расчет термодинамических параметров реакционной смеси	79
3.2 Тестирование композитов в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях	87
3.3 Термодинамические расчеты процесса деоксигенации анизола	95
3.3.1 Расчет ΔC_p основных путей реакции	97
3.3.2 Расчет ΔH_T основных путей реакции	100
3.3.3 Расчет ΔS_T основных путей реакции	102
3.3.4 Расчет ΔG_T основных путей реакции	104
3.4 Результаты характеристики палладийсодержащих систем деоксигенации	106
3.5 Подбор оптимальных условий проведения деоксигенации анизола	114

3.5.1 Подбор растворителя	114
3.5.2 Влияние скорости перемешивания и размера гранул каталитической системы	116
3.5.3 Влияние температуры	117
3.5.4 Влияние парциального давления водорода	120
3.5.5 Влияние соотношения анизол-катализатор	123
3.6 Гипотеза о механизме процесса деоксигенации анизола	125
3.7 Формально-кинетическое описание процесса деоксигенации анизола	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ	134
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Возрастающие потребности в энергии и невозобновляемость ископаемых видов топлива способствуют росту числа исследований в области альтернативных источников энергии. Среди них особо выделяют продукты, полученные из биомассы растений. Биомасса является широко распространенным сырьем, переработка которого позволяет получать жидкие, газообразные и твердые топлива. В частности, такими методами, как быстрый пиролиз и ожижение, биомассу конвертируют в смесь углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений, называемых бионефтью.

Согласно различным оценкам свойства бионефти не всегда отвечают требованиям топливных стандартов в виду высокой кислотности, вязкости и плотности, а также большого содержания воды. Также бионефть характеризуется низкой теплотворной способностью и высоким содержанием кислорода. Все это ограничивает прямое использование бионефти в качестве источника энергии. Поэтому внимание ученых сосредоточено на поиске способов повышения качества пиролизной жидкости.

Метоксисоединения бионефти, такие как анизол, гваякол, сирингол и др., являются сырьем для получения ароматических соединений (бензола, толуола, ксилола), имеющих ценность как в качестве присадок к топливу, так и как самостоятельные продукты. Получение углеводородов из метоксильных компонентов бионефти осуществляется каталитическими методами, в частности, крекингом и деоксигенацией. Деоксигенация имеет преимущества перед крекингом за счет более низкой температуры реакции, а также снижения вероятности закоксовывания катализатора, что повышает срок его службы и снижает затраты на проведение процесса.

Исследования в области деоксигенации фенольных соединений направлены в основном на исследование путей реакции, а также разработку новых катализаторов процесса с целью увеличения выхода ароматических или циклических углеводородов. В последнее время в деоксигенации стали

использовать сверхкритические флюиды (СКФ) в качестве растворителей (вода, легкие алканы, CO_2) и доноров водорода (низшие спирты). Несмотря на то, что применение СКФ показывает высокую эффективность в деоксигенации (снижает температуру процесса, сокращает время достижения полной конверсии сырья, препятствует закоксовыванию катализаторов), подобные исследования все еще находятся в начальной стадии.

В связи с этим, изучение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической деоксигенации метоксильных соединений в среде сверхкритических флюидов является актуальной задачей как с научной, так и с практической точки зрения.

Степень разработанности темы исследования. Изучение процессов деоксигенации компонентов бионефти проводят с использованием модельных соединений, таких как гваякол, анизол, фенол, вератрол, сириггол и т.д. В качестве катализаторов деоксигенации используют нанесенные каталитические системы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru), оксидов, сульфидов и фосфидов переходных металлов (Ni, Mo, Co, W), а также бифункциональные системы, сочетающие кислотные центры (цеолиты) и металлы с высокой гидрирующей активностью (Pd, Ni, Pt). В последнее время интенсивно исследуется применение ненанесенных катализаторов на основе переходных металлов. Для проведения процесса в сверхкритических условиях используют такие растворители, как вода, метанол, этанол, н-гексан, CO_2 , пропанол-1 и пропанол-2, бутанол-1. В мировом научном сообществе деоксигенацию метоксисоединений бионефти исследуют группы ученых под руководством профессора Х. Сонга (Канада), профессора Дж. Ванга (Китай), профессора С. Ма (Китай), профессора Р. Лике (Испания), профессора А.Г. Гаюбо (Испания), профессора В. Чарусири (Таиланд), профессора Г. Брема (Нидерланды), профессора А.Д. Дженсена (Дания), профессора В. Кумара (Индия), профессора Дж.-Х. Пака (Корея), профессора Д.Ю. Мурзина (Финляндия) и др. В России процессы деоксигенации изучают группы под руководством А.Л. Максимова

(ИНХС РАН), Э.А. Караханова (МГУ), В.А. Яковлева (ИК СО РАН), П.А. Никульшина (АО «ВНИИ НП»), Б.Н. Кузнецова (ФИЦ КНЦ СО РАН).

Целью работы является изучение термодинамических и кинетических закономерностей деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии металлосодержащих композитов, нанесенных на полимерный носитель.

Задачи исследования:

1. Экспериментальное исследование парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол в диапазоне температур 30-300 °С;

2. Синтез и тестирование металлополимерных композитов в деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя, определение основных путей процесса в присутствии синтезированных каталитических систем и расчет термодинамических параметров основных стадий процесса деоксигенации анизола в сверхкритических условиях;

3. Физико-химическое исследование каталитически активных систем, полученных методом осаждения в субкритической воде и методом пропитки по влагоемкости;

4. Исследование влияния условий проведения процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита на конверсию субстрата и выход продуктов с целью подбора оптимальных условий проведения и определения кинетических параметров процесса;

5. Вывод формально-кинетической модели на основании гипотезы о механизме деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита.

Научная новизна работы. Впервые проведен анализ парожидкостного равновесия в системе н-гексан-пропанол-2-анизол, рассчитаны термодинамические параметры системы в диапазонах температур 30-100, 100-150, 150-230, 230-300 °С. На основании полученных термодинамических данных

определены ограничения по составу реакционной смеси для деоксигенации анизола в сверхкритическом растворителе. Впервые представлены данные по составу каталитически активных композитов на основе палладия, нанесенного на пористый полимер в среде субкритической воды, и показана их активность в деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя. Получены новые данные о влиянии условий проведения деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя на конверсию субстрата и выход продуктов и определены кинетические параметры деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов. Выдвинута гипотеза о механизме и получена новая формально-кинетическая модель деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов.

Теоретическая значимость работы. Результаты исследования вносят вклад в теоретические представления об основных аспектах протекания некаталитического и каталитического процесса деоксигенации бионефти и ее модельных соединений, а также возможности использования сверхкритических флюидов в процессе получения возобновляемых топлив.

Практическая значимость работы. Синтез новых каталитических систем и данные по исследованию процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя можно использовать для дальнейшего улучшения процессов каталитического облагораживания бионефти.

Методология и методы исследования. Изучение парожидкостного равновесия проводилось на основании исследования зависимости давления паровой фазы системы от состава раствора и температуры. Расчет термодинамических параметров парожидкостного равновесия проводился на основании уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Синтез каталитических систем деоксигенации проводился методом осаждения в субкритической воде при температуре 200°C и давлении азота 6 МПа. Физико-химический анализ полученных композитов был осуществлен при помощи следующих методов:

метод низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного СО. Исследование каталитической активности полученных образцов композитов проводился в процессе деоксигенации анизола с применением системы н-гексан-пропанол-2 в качестве растворителя в диапазоне температур 240-300°C, давлений 0,5-3,0 МПа, концентраций субстрата 0,10-0,51 моль/л. Анализ жидкой фазы осуществлялся методом газовой хроматомасс-спектрометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. На основании экспериментальных данных по исследованию зависимости давления пара в системах н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол при варьировании температуры и состава и последующего расчета термодинамических параметров парожидкостного равновесия в диапазоне температур 30-300 °С отмечено, что для эффективного перехода реакционной смеси в сверхкритическое состояние содержание н-гексана в реакционной смеси не должно быть выше 23 мол. %, а концентрация анизола не должна превышать 4,5 мол. %.

2. Синтез палладийсодержащих каталитически активных систем методом осаждения в субкритической воде позволяет получать палладий-полимерные композиты с высокой удельной площадью поверхности (1276 м²/г), узким распределением частиц по размеру (средний диаметр частиц – 1,5-2 нм), большей восстанавливаемостью поверхности палладия водородом и более высокой активностью по сравнению с аналогичными по составу системами, полученными методом пропитки по влагоемкости.

3. Проведение процесса деоксигенации анизола в сверхкритических условиях в присутствии 1%Pd/MN-270 при следующих условиях: состав смеси н-гексан-пропанол-2 – 1:2 об.; температура – 260 °С; состав газовой атмосферы – 20 об. % H₂, 80 об. % N₂; начальное давление газа – 1,5 МПа; начальная концентрация анизола – 0,31 моль/л; соотношение анизол-палладий – 9,3 моль/г,

обеспечивает селективность к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу) более 94 % при 90 %-ной конверсии субстрата.

4. Процесс деоксигенации анизола в среде комплексного сверхкритического растворителя в присутствии 1%Pd/MN-270 осуществляется путем нескольких последовательных стадий, включающих адсорбцию субстрата, водорода и пропанола-2, дегидрирование пропанола-2, реакции деметилирования, деметоксилирования, трансметилирования, гидрирования на каталитически активных центрах, реадсорбции продуктов указанных реакций и их гидрирования с образованием циклических соединений. Формальные порядки реакции по анизолу и водороду, рассчитанные на основании экспериментальных данных, составляют 1 и 0,5 соответственно. Кажущаяся энергия активации процесса, определенная по аррениусовским зависимостям, составляет 52,6 кДж/моль.

5. Формально-кинетическая модель деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащих композитов включает определенные формальные порядки реакции по анизолу и водороду, конкурентную адсорбцию реагентов и продуктов реакции, последовательный характер образования основных продуктов, и имеет высокую сходимость с экспериментальными данными.

Приведенные положения соответствуют паспорту специальности ВАК 1.4.4 Физическая химия по пунктам 2, 3, 7, 12.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного аналитического оборудования, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: XI Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2020), International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 2020), XI Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Новосибирск,

2021), Пятая школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2021), XIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных имени В.В. Лунина «Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем» (Архангельск, 2022), Шестая школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск, 2022), The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing» (Москва, 2022), Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» – XXIX Каргинские чтения (Тверь, 2023), XII научно-практическая конференция «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Тверь, 2023), Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Физика, химия и новые технологии» – XXX Каргинские чтения (Тверь, 2024), XV Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем" (Иваново, 2024).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 10 печатных изданиях, в том числе в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним, – 4, 5 тезисах докладов на конференциях, 1 патенте на изобретение.

Личный вклад соискателя. Автором проведены обзор литературных данных по теме диссертации, синтез каталитических систем методом пропитки по влагоемкости и методом осаждения в условиях субкритической воды; исследование парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол, кинетические исследования деоксигенации анизола. Кроме того, автором работы совместно с научным руководителем выполнены постановка задач, обсуждение результатов термодинамических и кинетических экспериментов, интерпретация данных физико-химического исследования катализаторов и подготовка публикаций.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания методов и методик (гл. 2), изложения результатов исследования и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы (194 наименования). Работа изложена на 161 странице, содержит 37 рисунков, 47 формул и уравнений, и 36 таблиц.

Работа проводилась в рамках проектов РФФИ (проект 22-79-10096), УМНИК (Договор 17259ГУ/2022 от 05.04.2022 г).

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химия лигноцеллюлозной биомассы и технологии ее переработки

1.1.1 Лигноцеллюлозная биомасса и ее применение

Отходы растительной, или лигноцеллюлозной, биомассы являются ценным возобновляемым сырьем, которое может быть преобразовано в жидкое или газообразное топливо второго поколения с применением технологий термохимической или биохимической конверсии [1]. Использование лигноцеллюлозного сырья с целью производства биотоплива не представляет опасности для пахотных земель, продовольственной безопасности или роста цен на продовольственные товары [2-4]. Более того, биотопливо, полученное из отходов лигноцеллюлозной биомассы, является углеродно-нейтральным, поскольку его применение способствует снижению выбросов CO_2 (по сравнению с выбросами CO_2 при использовании ископаемых видов топлива) на единицу энергии, выделяемой при сгорании [5, 6].

Лигноцеллюлозная биомасса является широко распространенным во всем мире ресурсом [7], которую можно классифицировать следующим образом: сельскохозяйственные отходы, многолетние травянистые растения, лесная биомасса и ее отходы, а также промышленные отходы [8].

Из лигноцеллюлозного сырья можно производить широкий спектр различных видов биотоплива, таких как: бионефть, биодизель, биоэтанол, биобутанол, биогаз и биоводород [1, 9].

Помимо производства топлива биомасса также находит применение в химической промышленности, производстве специальных материалов, фармацевтике и окружающей среде (Рисунок 1). В таблице 1 представлены различные подобласти использования лигноцеллюлозного сырья [1, 10-12].



Рисунок 1 – Области применения лигноцеллюлозной биомассы [12]

Таблица 1 – Использование лигноцеллюлозной биомассы в различных секторах производства

Производственный сектор	Применение
1	2
Биотопливо	1. Бионефть, полученная методом пиролиза и ожижения 2. Синтез-газ, полученный методом газификации 3. Дизельное топливо, полученное по процессу Фишера-Тропша 4. Тепловая энергия от сгорания
Биохимическая продукция	1. Фенольные соединения 2. Диспергирующие агенты 3. Флокулянты 4. Краски 5. Адгезивы
Специальные материалы	1. Биокompозиты

Продолжение таблицы 1

1	2
	2. Биопластик 3. Углеродные волокна 4. Активированный уголь (АУ) 5. Адсорбенты
Фармацевтическая продукция	1. Антиоксиданты 2. Противомикробные средства 3. Косметические средства 4. Пребиотики
Относящийся к окружающей среде	1. Агенты пылеулавливания 2. Стабилизация грунта 3. Пестициды 4. Гербициды 5. Водоудерживающие средства

1.1.2 Состав лигноцеллюлозной биомассы

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из 35-55 масс. % целлюлозы, 20-40 масс. % гемицеллюлозы и 10-30 масс. % лигнина в дополнение к экстрактивным и минеральным веществам [12-15].

Рисунок 2 графически иллюстрирует расположение целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина внутри растительной клетки. Клеточная стенка действует как каркас, обеспечивает целостность и защиту клеток. Она состоит из трех слоев, таких как первичная оболочка, вторичная оболочка и срединная пластинка. Первичный слой относительно тонкий, эластичный, обеспечивает защиту клеток при воздействии внешней среды. Напротив, вторичный слой имеет три подслоя, обозначенные как S1, S2 и S3, содержащие лигнин, который дополнительно укрепляет клеточную стенку и делает ее жесткой и относительно водонепроницаемой (поскольку лигнин нерастворим в воде). Срединная пластинка, содержащая пектины, действует как связующий материал, скрепляющий все соседние клетки на границе раздела. Первичная оболочка

содержит микрофибриллы целлюлозы, продуцируемые комплексом целлюлозосинтетазы, соединенные водородными связями для придания растительным клеткам прочности при растяжении. Целлюлоза и гемицеллюлоза удерживаются вместе полимерным лигнином [12, 16, 17].

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ представляет собой полисахарид, состоящий из многочисленных β -(1, 4)-связанных звеньев D-глюкозы, которые агрегируются за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Целлюлоза в лигноцеллюлозной биомассе присутствует как в кристаллической, так и в аморфной формах. Высокая степень полимеризации от 1510 до 5500 повышает ее кристалличность. Температура плавления целлюлозы – 260-270 °C. Диапазон температуры термического удаления летучих веществ для целлюлозы – 250-350 °C [12, 18-21].

Гемицеллюлоза представляет собой смесь полисахаридов, состоящую из пентоз и гексоз, таких как арабиноза, глюкоза, манноза, рамноза и ксилоза. Гемицеллюлоза также включает арабиноксилан, глюкоманнан, глюкуроноксилан, ксилан, ксилоглюкан, глюкуроновую кислоту и галактурионовую кислоту. В отличие от целлюлозы, которая включает в себя 7000-15000 единиц мономеров глюкозы, гемицеллюлоза является относительно короткоцепочечной, состоящей из 500-3000 мономеров. В отличие от целлюлозы, гемицеллюлоза имеет более низкую степень полимеризации от 50 до 200, что делает ее аморфной, легко гидролизуемой и гидрофильной. Гемицеллюлоза имеет меньшую температуру плавления (~145 °C для ксилозы), в сравнении с целлюлозой. Диапазон температуры термического удаления летучих веществ для гемицеллюлозы – 200-300 °C [12, 18, 22, 23].

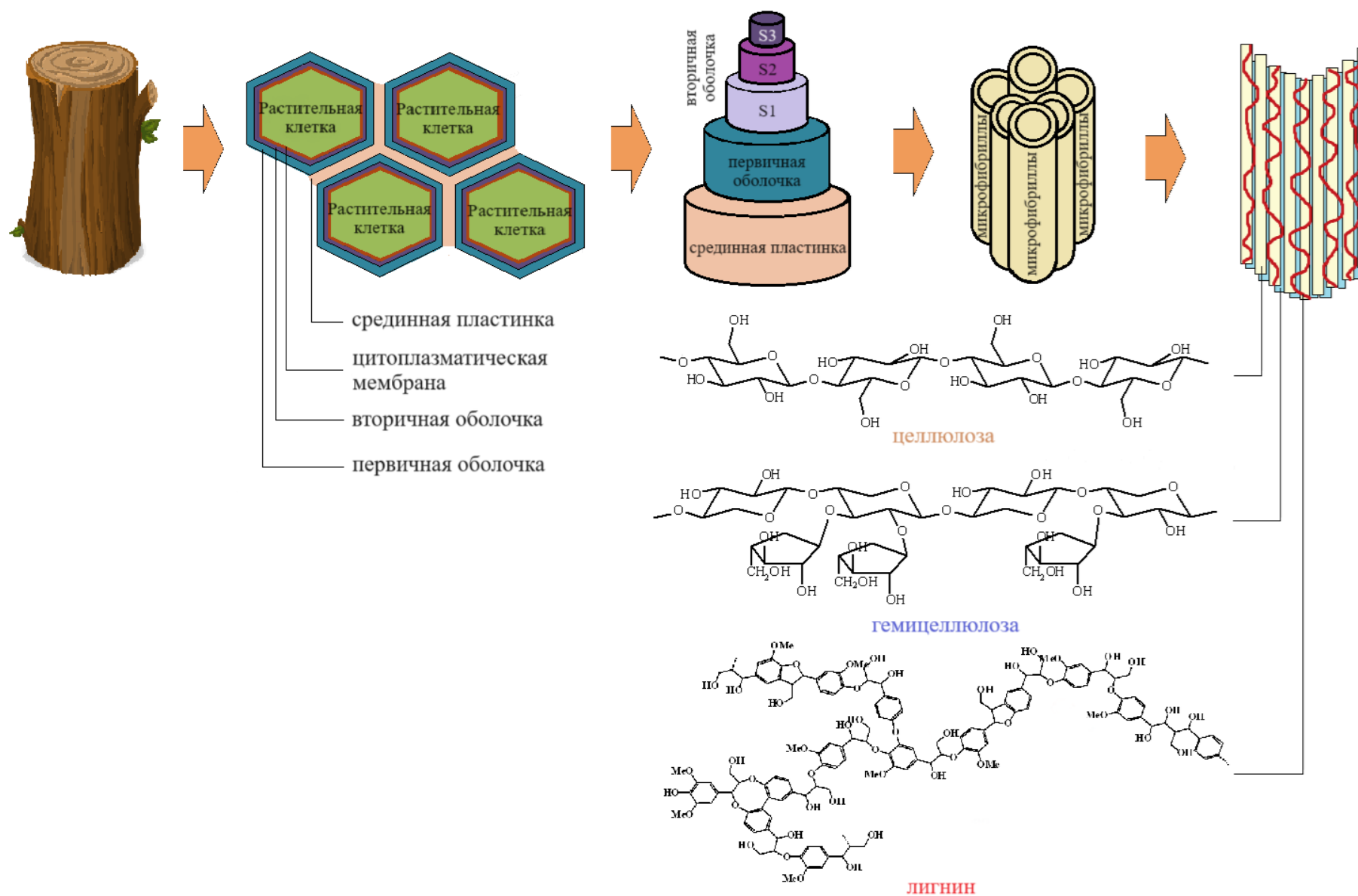


Рисунок 2 – Расположение и структура компонентов лигноцеллюлозной биомассы в клеточной стенке растений [12]

Лигнин представляет собой аморфный, сшитый, трехмерный полимер, состоящий из мономерных единиц гваяцила (G), синригила (S) и п-гидроксифенила (H) (Рисунки 3, 4). Фенилпропановые единицы лигнина представлены тремя ароматическими спиртами или монолигнолами: кониферильным, синапильным и п-кумарильным спиртом (Рисунок 4). Лигнин древесины хвойных пород состоит как правило из гваяциловых фрагментов, а также небольшого количества п-гидроксифенильных фрагментов. Лигнин древесины лиственных пород в основном состоит из единиц гваяцила и синригила, а также небольших количеств п-гидроксифенила. Лигнин, извлеченный из трав и сельскохозяйственных отходов, включает все три фрагмента (т.е. G, S и H) и п-гидроксикоричные кислоты, а именно п-кумаровую кислоту, феруловую кислоту и синаповую кислоту [12, 18, 24, 25].

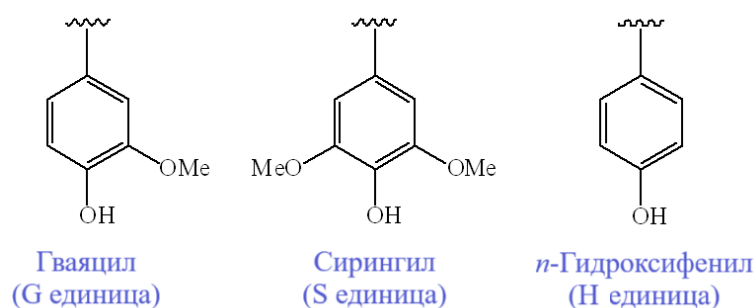


Рисунок 3 – Мономеры лигнина [12, 18, 24, 25]

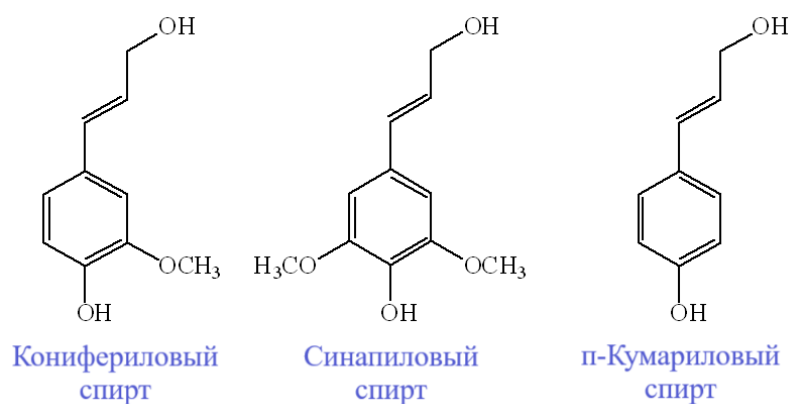


Рисунок 4 – Монолигнолы [12, 18, 24, 25]

Лигнин прочно связывает целлюлозу и гемицеллюлозу вместе в сложную сеть посредством устойчивой водородной связи [9, 26]. Ввиду особенностей полимерного строения лигнина прямое извлечение сахаров из целлюлозы и гемицеллюлозы из сырья затруднительно. Это обуславливает проведение предварительной гидролитической обработки отходов лигноцеллюлозной биомассы перед процессом конверсии [2, 27].

Экстрактивные вещества также присутствуют в отходах лигноцеллюлозной биомассы в следовых количествах. Они в основном включают хлорофилл, жирные кислоты, липиды, пектин, полярные воски, смолы, дубильные вещества, терпеноиды и стеролы [12, 28].

1.1.3 Способы конверсии лигноцеллюлозной биомассы

Первым этапом процесса производства топлива второго поколения является подготовка лигноцеллюлозной биомассы к переработке. Процесс подготовки включает сбор, доставку, хранение и измельчение сырья [29, 30]. Различают биохимические и термохимические методы конверсии лигноцеллюлозного сырья. Основные способы биохимической конверсии биомассы включают гидролиз, ферментацию и анаэробное сбраживание [31, 32-34]. Способы термохимической конверсии включают пиролиз, газификацию, сжигание, ожижение и другие процессы [35, 36].

1.1.3.1 Гидролиз

После предварительной обработки полимерные или олигомерные углеводы (целлюлозу и гемицеллюлозу) расщепляют на сахара путем гидролиза [37, 38]. Гидролиз может осуществляться под действием катализаторов (кислотный гидролиз) или высоких температур (гидротермальный гидролиз). Указанные методы, как правило, частично гидролизуют углеводы, приводя к образованию большого количества олигомеров [39]. Высококачественный гидролизат

требуется для оптимальной производительности последующей ферментации [40, 41].

Для более эффективного гидролиза кристаллической целлюлозы, аморфной целлюлозы и гемицеллюлозы в настоящее время используются ферменты [42-45]. Комплекс ферментов, называемых целлюлазами, применяется для повышения эффективности гидролиза кристаллической и аморфной целлюлозы [46, 47]. Гемицеллюлоза более аморфна и легче гидролизуется, в том числе кислотными катализаторами [48].

1.1.3.2 Ферментация

Гидролиз лигноцеллюлозной биомассы приводит к образованию смеси пентоз и гексоз. Для последующего превращения продуктов гидролиза используются микроорганизмы, например дрожжи и бактерии, обеспечивающие процессы брожения, дегидратации и т.д. [48-50]. Применение штаммов (например, дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* и бактерии *Zymomonas mobilis*) позволяет достичь высоких скоростей ферментации и выходов продуктов [48].

Ферментация лигноцеллюлозной биомассы может включать в себя периодический или непрерывный процесс и требует тщательного контроля условий, таких как температура и pH. После ферментации продукт обычно содержит этанол с остаточными примесями, непереработанными сахарами и клетками. Для очистки и концентрирования этанола используется дистилляция [51, 52].

Сахарификацию (ферментативный гидролиз) и ферментацию можно проводить отдельно или одновременно; это две основные базовые схемы. Раздельный гидролиз и ферментация (РГФ) – это процесс, при котором этапы гидролиза и ферментации проводятся в отдельных реакторах, что позволяет легко контролировать ключевые условия, такие как pH и температура. У этого метода есть некоторые недостатки, в том числе загрязнение, образование ингибиторов, а также необходимость в дополнительном времени и оборудовании. При

одновременной сахарификации и ферментации (ОСФ) этапы ферментативного гидролиза и ферментации микроорганизмов осуществляются в одном и том же реакторе одновременно. В смесь добавляются как ферменты, так и микроорганизмы. Этот метод оказался намного эффективнее, чем РГФ, поскольку требует меньше времени, оборудования и сводит к минимуму риск загрязнения.

В настоящее время ОСФ считается оптимальным методом преобразования лигноцеллюлозы в биоэтанол и обеспечивает высокий выход продукта [51, 52].

1.1.3.3 Анаэробное сбраживание (получение биогаза)

Анаэробное сбраживание – это процесс деструкции лигноцеллюлозной биомассы в отсутствие кислорода с помощью микроорганизмов. В результате сбраживания образуется биогаз и богатый питательными веществами дигестат [53]. Биогаз в основном состоит из метана (примерно 50-75 %) и диоксида углерода (примерно 25-50 %). Продукт также включает в себя водяной пар, азот, кислород и другие соединения в следовых количествах [54]. Биогаз используется в основном для производства электроэнергии и тепла с помощью установок теплоэлектрогенерации [55]. Получаемый из лигноцеллюлозной биомассы биогаз улучшенного качества, содержащий почти 100 % метана, называется биометаном [48]. Биометан можно использовать в тех же секторах экономики, что и природный газ, включая промышленность, транспорт, электроэнергетику и теплоснабжение. [56]. Биогаз может быть преобразован в биометан с использованием широкого спектра технологий, включая процессы адсорбции, мембранного разделения, капельной биофильтрации, водной или химической очистки и адсорбции при переменном давлении [48].

1.1.3.4 Пиролиз

Пиролиз – это процесс разложения вещества при высоких температурах в отсутствие кислорода [48]. В зависимости от температуры и скорости нагрева

пиролиз обычно классифицируют на три типа: медленный, быстрый и мгновенный пиролиз [57]. В процессе медленного пиролиза используются температуры в диапазоне 300-700 °С, низкая скорость нагрева (около 0,1-1,0 °С/мин) и длительное время пребывания сырья в зоне нагрева (от нескольких часов до нескольких дней). Мгновенный пиролиз протекает при высоких температурах (от 800 до 1200-1300 °С), более высоких скоростях нагрева (>1000 °С/с) и коротком времени пребывания сырья в зоне нагрева (<1 с), что обеспечивает наибольший выход газа [58]. Быстрый пиролиз осуществляется в интервале температур от 450 до 1250 °С с более высокими скоростями нагрева (примерно 10-200 °С/с) и коротким временем пребывания сырья в зоне нагрева (0,5-10,0 с). При быстром пиролизе получают бионефть (50-75 масс. %) [58]. Бионефть – это жидкий промежуточный продукт, представленный кислородсодержащими соединениями и ароматическими углеводородами [48, 59].

1.1.3.5 Газификация

Газификацию лигноцеллюлозной биомассы можно описать как частичное окисление сырья в присутствии газифицирующего агента, обычно воздуха, кислорода или пара [48, 60]. Первоначальный нагрев приводит к испарению воды. Дальнейшее повышение температуры запускает процессы пиролиза с последующим частичным окислением пиролизных газов. Летучие вещества, которые выделяются при нагревании топлива из отходов лигноцеллюлозной биомассы, окисляются, поддерживая эндотермический процесс газификации [48].

Метод газификации позволяет получить синтез-газ, состоящий в основном из монооксида углерода, водорода, диоксида углерода, воды, азота, метана и других легких углеводородов [60]. Состав и качество газа зависят от целого ряда факторов, включающих состав сырья, тип реактора газификации, газифицирующие агенты, стехиометрию, температуру, давление и наличие или отсутствие катализаторов [48].

1.1.3.6 Сжигание

Сжигание является старейшим методом термохимической конверсии отходов лигноцеллюлозной биомассы. В нем используется избыток окислителя (воздуха) для достижения высоких температур процесса и выделения максимального количества тепла. Сжигание биомассы издревле использовалось для приготовления пищи, обогрева, освещения, плавки металла, выплавки изделий,ковки, получения металлов из руды и др. [48].

Самыми простыми энергосистемами являются печи с дровяным отоплением и котлы для отопления жилых помещений. На сегодняшний день производство энергии из лигноцеллюлозной биомассы основано на проверенной паротурбинной технологии прямого сжигания [48]. Улучшенный контроль над процессом сгорания обеспечивает более высокую конверсию сырья в углекислый газ, более высокую эффективность и более низкий уровень выбросов [61, 62]. Большая часть сырья поступает от предприятий лесной промышленности (целлюлоза, древесина и т.д.) и расходуется внутри компаний для получения технологического тепла [63]. Энергетические установки, находящиеся в промышленной эксплуатации, как правило, меньше (на ~ 20 МВт) и менее эффективны (на 17-25 %), чем паротурбинные генераторы, использующие комбинированные циклы со сжиганием угля или природного газа [48, 64].

1.1.3.7 Гидротермальное ожижение

Гидротермальное ожижение (ГТО) – это метод конверсии лигноцеллюлозной биомассы, осуществляемый в водной среде в диапазоне температур 250-354 °C и интервале давлений 10-25 МПа [65]. Основным продуктом ГТО является бионефть, которая представляет собой темную вязкую жидкость, включающую множество органических соединений [48]. Оптимизация рабочих параметров процесса под конкретное сырье имеет решающее значение для увеличения выхода и качества бионефти с учетом таких факторов, как

температура, давление и длительность процесса [48, 65, 66]. С целью повышения эффективности ГТО бионефти используются различные типы катализаторов [67, 68].

При ГТО реакция происходит в водной среде. При этом получают три фазы: жидкую (бионефть и нерастворимые в воде соединения), водную и газовую (в основном, углекислый газ, азот и азотсодержащие соединения) [67, 68].

1.1.3.8 Сверхкритическая флюидная экстракция

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ) представляет собой процесс термической деструкции лигноцеллюлозного сырья или других органических веществ в диапазоне температур 250-400 °С под высоким давлением (4-5 МПа) [48]. На состав и выход продуктов существенно влияют такие параметры, как температура, время экстракции, соотношение сырья и растворителя, давление [48, 69]. Органические растворители, такие как ацетон, этанол, метанол, пропанол-2 и бутанол-2, используются для получения бионефти и других ценных химических веществ с помощью СФЭ. Большинство исследований, посвященных СФЭ лигноцеллюлозной биомассы, было проведено с использованием этанола или метанола. Эти сверхкритические спирты обладают высокой реакционной способностью, достижимыми значениями критической температуры и давления и низкой коррозионной активностью [48].

1.1.3.9 Сравнение технологий термохимической конверсии биомассы

Лигноцеллюлозная биомасса может быть преобразована в бионефть с помощью технологий термохимической конверсии, которые были рассмотрены выше. Выбор подходящей технологии зависит от различных факторов, таких как тип лигноцеллюлозной биомассы, предварительная обработка сырья, рабочие параметры и так далее. Для оценки возможности реализации и применения данных технологий следует учитывать условия эксплуатации (температура,

давление и длительность процесса), методы обработки и конверсии, а также свойства получаемой бионефти. В таблице 2 представлено сравнение основных технологий термохимической конверсии для производства бионефти, а также их преимущества и недостатки [70].

Таблица 2 – Сравнение основных термохимических процессов производства бионефти [70]

Технология термохимической конверсии	Описание условий эксплуатации и требований	Описание процесса	Возможность реализации технологии	
			Достоинство	Недостаток
1	2	3	4	5
Газификация	Протекает при 600-1000 °С в присутствии контролируемого количества окислителя; время пребывания: 3-4 с; атмосферное давление; необходима сушка для удаления влаги перед началом процесса.	Производится синтез-газ, содержащий в основном H_2 и CO . Производство топлива посредством газификации требует получения синтез-газа с его последующей очисткой, реакцией конверсии водяного газа и СФТ.	Газификация является развитой технологией. Можно подвергнуть газификации практически любой вид органического сырья. Метод эффективен с точки зрения получения газообразного продукта.	Для проведения газификации требуются более высокие температуры, чем для других процессов конверсии. Производится 20 масс. % жидкого топлива и 80 масс. % газа.
Быстрый пиролиз	Сравнительно высокая температура (450-500 °С); короткое время пребывания	Процесс термодеструкции, при котором лигноцеллюлозный материал	Высокий выход жидкого топлива (до 80 масс. %);	Полученная бионефть характеризуется высоким содержанием

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
	паров (~1 с); отсутствие кислорода; атмосферное давление; необходима сушка сырья перед проведением процесса.	превращается в богатое углеродом вещество путем нагревания в отсутствие кислорода.	более низкие капитальные затраты.	кислорода, высокой кислотностью, вязкостью, низкой теплотворной способностью.
ГТО	Более низкая температура (300- 400 °С); длительное время пребывания (0,2- 1,0 ч.); высокое давление (5-20 МПа); сушка необязательна.	Осуществляется в водной среде, в которой протекают сложные последовательности реакций (дегидратация, декарбоксилирование, гидрирование функциональных групп и др.).	Производится бионефть более высокого качества по сравнению с быстрым пиролизом (высокая теплота сгорания, низкое содержание влаги).	Относительно низкий выход топлива (20-60 масс. %); требуется оборудование, работающее при повышенном давлении, что приводит к более высоким капитальным затратам.
СФЭ	Условия аналогичны используемым при ГТО (250-400 °С, 4-5 МПа). Различие в более длительном времени	Термическая деструкция лигноцеллюлозы или других органических веществ для извлечения полезных продуктов и окисления	Высокая скорость процесса, более высокая конверсия лигноцеллюлоз ного сырья, удобство	Использование высоких значений температуры и давления, что способствует увеличению эксплуатационн ых затрат.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
	пребывания (20-240 мин) и необходимости добавления растворителя.	органических материалов.	применения непрерывного режима работы и отсутствие необходимости использования катализаторов.	Выход бионефти: 26-60 масс. %.

Если рассматривать жидкое топливо в качестве целевого продукта, технология быстрого пиролиза позволяет получить максимальный его выход, по сравнению с другими способами термохимической конверсии. Однако, данный способ характеризуется получением бионефти, физико-химические свойства которой не позволяют напрямую использовать ее в качестве транспортного топлива. Следовательно, актуальным становится подбор методов улучшения качества бионефти.

1.2 Способы улучшения качества бионефти

Химические и физические свойства бионефти, такие как: высокое содержание кислорода, низкое соотношение Н:С и низкая термическая устойчивость не позволяют напрямую использовать ее в качестве топлива. Поэтому многие научно-исследовательские работы сосредоточены на разработке процессов для улучшения химических и физических свойств бионефти. Первично повышение качества получаемой бионефти может осуществляться путем использования катализаторов на этапе быстрого пиролиза. Рисунок 5 представляет собой варианты путей пиролиза с применением катализаторов [48].

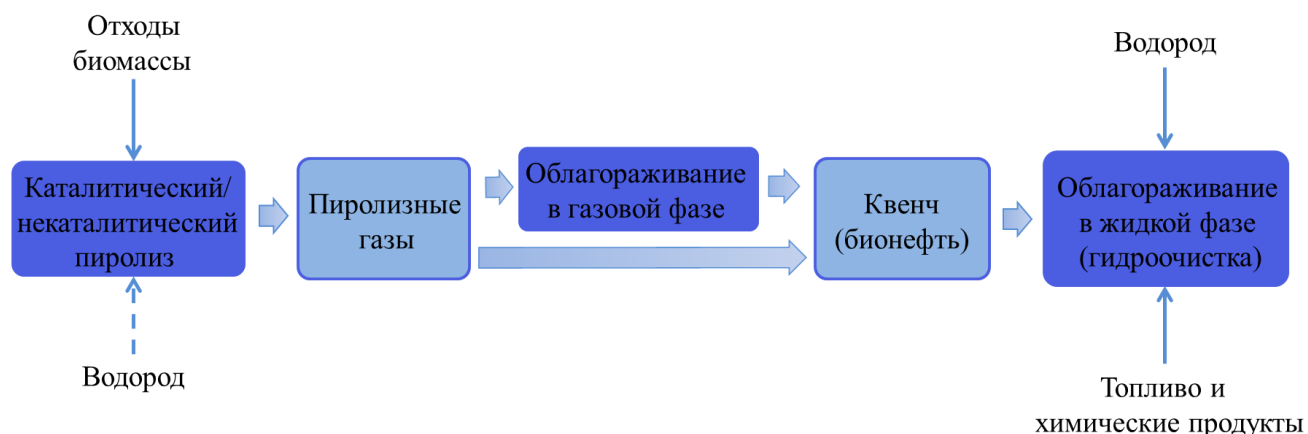


Рисунок 5 – Применение катализа (темные блоки) в процессах пиролиза лигноцеллюлозной биомассы [48]

При катализе *in situ* при термической деструкции биомассы ускоряются процессы дегидратации, дегидрирования/гидрирования и деоксигенации исходных полимеров и мономеров, что приводит к увеличению выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза. Роль катализатора в быстром пиролизе *ex situ* (в паровой фазе) заключается в ускорении процесса деоксигенации паров при минимизации потерь углерода в виде угля, легких газов и кокса. Удаление кислорода осуществляется путем дегидратации, декарбоксилирования и декарбонилирования. При дегидратации фракций целлюлозы и гемицеллюлозы во время каталитического или некаталитического пиролиза образуется так называемая «вода пиролиза», которая является компонентом жидкого продукта [48].

На термическую устойчивость бионефти, получаемой в результате пиролиза, большое влияние оказывает первоначальная степень деоксигенации. Для продукта низкого качества может потребоваться этап мягкой гидроочистки или стабилизации. Преобразование бионефти в транспортное топливо требует удаления кислорода и увеличения соотношения Н:С. Таким образом, основной задачей разработки комплексного процесса облагораживания бионефти является эффективное использование водорода с повышением эффективности

преобразования компонентов бионефти и сведение к минимуму содержания кислорода в финальном продукте [48].

Способы улучшения качества бионефти могут быть разделены на три группы, представленные на рисунке 6 [71].

1.2.1 Фильтрация

Наличие угольных остатков в парах и в необработанной бионефти приводит к ухудшению качества продукта, а также снижению его вязкости. Фильтрация используется для улучшения качества бионефти путем удаления биоугля (включая золу). При фильтрации газа или пара используется фильтр для очистки горячего газа при температуре выше 260 °C [71].

В исследовании, проведенном Wang [72], было выявлено, что тип фильтрующего материала оказывает огромное влияние на свойства бионефти. Фильтр керамического типа оказался более приемлемым, так как в отфильтрованном продукте содержалось меньше железа, твердых частиц и щелочей; вязкость отфильтрованной пиролизной жидкости оказалась значительно ниже, чем у нефильтованной. Температура фильтрации значительно влияет на качественные и количественные показатели бионефти. По данным Mei et al. [73], максимальный выход органической жидкости был получен в условиях диапазона температур 350-400 °C. По опубликованной информации, удаление твердых частиц при использовании метода горячего фильтрования способствует увеличению содержания органической жидкости в продукте.



Рисунок 6 – Способы улучшения качества бионефти [71]

1.2.2 Добавление растворителя

Наличие высокоактивных кислородсодержащих соединений и высокая вязкость затрудняют применение бионефти в качестве транспортного топлива. Вязкость бионефти обычно увеличивается с течением времени ввиду протекания процессов конденсации и полимеризации водонерастворимой фракции [71, 74]. Добавление растворителя, например: метанола, этанола, этилацетата, – к бионефти способствует ее гомогенизации, а также снижению вязкости и плотности. Добавление спиртов увеличивает гомогенность бионефти [71, 75].

Oasmaa et al. [76] исследовали добавление метанола, этанола и пропанола-2 в бионефть. Метанол оказался наиболее эффективным растворителем с точки зрения достижения оптимальных показателей вязкости и устойчивости субстрата. Добавление метанола в бионефть не только снижает вязкость за счет уменьшения скорости реакции полимеризации и окисления, но также уменьшает кислотность бионефти. Mei et al. [77] отметили, что значение pH бионефти повысилось с 2,32 до 3,26 при хранении в течение 35 дней с учетом добавления метанола с концентрацией 15 масс. %. Zhu et al. [78] изучили влияние добавления в бионефть смеси таких растворителей, как метанол (1,00 масс. %), N-диметилформамид (5,06 масс. %) и ацетон (1,94 масс. %). Показатели по вязкости, содержанию воды и pH бионефти при использовании смеси растворителей (вязкость – 4,36 мм²/с, содержание воды – 24,03 %, pH – 4,49) оказались лучше, чем аналогичные показатели бионефти с добавлением одного растворителя (вязкость, содержание воды, pH в случае применения метанола 1,00 масс. % – ~ 4,60 мм²/с, ~ 24,03 %, ~ 4,35 соответственно; N-диметилформамида – ~ 4,80 мм²/с, ~ 24,03 %, ~ 4,50 соответственно; ацетона – ~ 5,12 мм²/с, ~ 24,2 %, ~ 4,22 соответственно).

1.2.3 Эмульгация

Эмульгация – это процесс, заключающийся в смешивании двух несмешивающихся жидкостей путем добавления поверхностно активных веществ

(ПАВ). Это экономичный, легкий и простой метод улучшения качества бионефти. Выбор ПАВ играет важную роль в процессе и зависит от величины гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ), а также химических свойств ПАВ. Для осуществления эмульгации бионефти необходимо выполнение следующих условий [71]:

1. Наличие двух несмешивающихся жидкостей. Например: бионефть и дизельное топливо;
2. Присутствие добавок: ПАВ и вспомогательных ПАВ;
3. Наличие внешнего источника энергии для перемешивания [71].

По данным авторов Lu et al., Chong et al. [79, 80], значения содержания бионефти и ПАВ для осуществления эффективного процесса эмульгации бионефти с дизельным топливом составили 10-50 % и 1-10 % соответственно. Chong et al. отметили [80], что процесс эмульгации увеличивает pH и устойчивость бионефти. Однако, как сообщили Ikura et al. и Chiaramonti et al. [81, 82], процентное содержание бионефти при эмульгации влияет на вязкость эмульсии: чем выше содержание бионефти, тем выше вязкость эмульсии. Следовательно, содержание бионефти и ПАВ 10-20 масс. % и 4-6 масс. % соответственно были признаны оптимальными для получения стабильной эмульгированной бионефти. Как отмечают T. Schmidts et al. [83], возможен вариант смешивания двух или более эмульгаторов для получения наилучшего значения ГЛБ с целью увеличения эффективности процесса эмульгации.

1.2.4 Этерификация

Этерификация – это процесс образования сложного эфира в результате реакции карбоновой кислоты со спиртом. Эфиры более востребованы с точки зрения применения в качестве топлива, чем кислоты: они менее коррозионноактивны и подходят для применения в двигателях. Бионефть содержит большое количество органических кислот; превращение их в соответствующие эфиры возможно путем добавления спирта и некоторых

катализаторов, таких как цеолиты. В результате процесса этерификации получают бионефть с пониженными значениями кислотности, плотности и повышенной величиной теплотворной способности. Процесс этерификации бионефти этанолом или метанолом обычно проводят при температуре 55-60 °С при длительности процесса 1-4 часа [71]. Milina et al. [84] предположили, что каталитическая этерификация является обязательным этапом повышения качества бионефти перед осуществлением гидроочистки, так как в итоге применения данного процесса снижается кислотность и содержание кислорода в бионефти. Также было исследовано применение твердых кислотных катализаторов, таких как цеолит, алюмосиликат, ионообменная смола, в процессе этерификации, а также кислотных катализаторов, таких как серная, соляная и лимонная кислоты. Song et al. [85] сообщили, что в результате процесса этерификации бионефти содержание органических кислот снижается с 11,49 % до 2,30 %, а содержание сложных эфиров увеличивается с 3,23 % до 26,26 %. Каталитическая этерификация улучшает стабильность бионефти за счет снижения влажности и динамической вязкости, а также за счет увеличения pH, плотности и теплотворной способности [71].

1.2.5 Каталитический крекинг

Превращение кислородсодержащих соединений бионефти в углеводороды посредством каталитического крекинга включает в себя сложные реакционные пути со стадиями деоксигенации (декарбоксилирование, декарбонилирование, дегидратация), разрыва связей C–C, олигомеризации/крекинга, алкилирования и переноса водорода. Ключевым фактором успешного осуществления каталитического крекинга бионефти является разработка стабильных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность процесса [86, 87].

Возможно использование катализаторов различного типа, таких как твердые кислоты, катализаторы на основе цеолитов, силикалита, алюмосиликата, оксида

алюминия, а также углерод, графен, оксиды металлов, хромит меди, оксид цинка, диоксиды циркония и церия [88-93].

Метод каталитического крекинга имеет некоторые недостатки, а именно: снижение соотношения Н:С в бионефти и зауглероживание поверхности катализатора, что приводит к снижению срока службы последнего [94].

1.2.6 Паровой риформинг

В настоящее время большое внимание уделяется способу каталитического парового риформинга бионефти, а также ее модельных соединений (уксусной кислоты, ацетона, фенола) [95-100]. Процесс каталитического парового риформинга проводят при температуре 750-850 °С и чаще всего используют катализатор на основе никеля.

В исследовании Liu et al. [101] в результате осуществления парового риформинга метанола была достигнута конверсия субстрата 98,6 % и селективность по водороду 88,7 %. Li et al. [102] синтезировали высокоэффективный катализатор парового риформинга фенола – $\text{Co/C-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При использовании данного катализатора была достигнута конверсия фенола 98 % и выход водорода 95 % при температуре 450 °С.

Максимальные выходы водорода могут быть получены путем оптимизации различных рабочих условий, таких как температура, давление и мольное соотношение пара к углероду. Увеличение температуры и мольного соотношения благоприятствует выходу водорода с максимумом при 700 °С при соотношении пара к углероду 3,5: 1 [103].

1.2.7 Гидродеоксигенация

Для решения проблем каталитического крекинга подходит процесс гидродеоксигенации (ГДО), протекающий при высоком давлении газообразного водорода (0,1-30,0 МПа), в диапазоне температур 120-400 °С. При ГДО протекают

такие химические реакции, как: декарбоксилирование, гидрирование, гидрокрекинг, гидрогенолиз и дегидратация [104, 105]. Результатом проведения процесса является увеличение соотношения Н:С в бионефти и получение продукта высокого качества [106, 107].

Для детального изучения механизма ГДО чаще выбирают модельные соединения, такие как: гваякол, анизол, фенол, вератрол, фенольные мономеры, фураны и карбоновые кислоты [108]. Для ускорения процесса ГДО были изучены различные типы катализаторов, как например: MoS, CoMoS, NiS, NiMo/Al₂O₃ и CoMoS/Al₂O₃, некоторые металлические катализаторы (платина, родий, рутений и никель) [109-114]. Chen et al. [115] использовали технологию машинного обучения для оптимизации параметров процесса каталитической ГДО бионефти. Благодаря осуществлению многокритериальной оптимизации найдено, что максимальная конверсия гваякола (92,26 %) достигается при температуре 365 °C и давлении водорода 2,72 МПа.

В последние годы в качестве реакционной среды в ГДО исследуются сверхкритические растворители, которые способствуют минимизации использования газообразного водорода [116-118]. Были осуществлены исследования по ГДО бионефти в метаноле, этаноле, 2-пропаноле в сверхкритических условиях с использованием различных катализаторов [119]. Подробное сравнение сверхкритических растворителей в деоксигенации бионефти рассматривается в п. 1.4.

1.2.8 Сравнение методов улучшения качества бионефти

В таблице 3 дается описание различных методов улучшения качества бионефти, вместе с используемыми средами и ограничениями каждого метода [71].

Таблица 3 – Методы улучшения качества бионефти [71]

Название метода	Влияние метода на качество бионефти	Используемая среда	Информация об ограничениях метода
1	2	3	4
Фильтрация	Удаление из газовой фазы частиц угля (включая золу).	Порошок из ПСС, порошок из спеченного керамического материала, керамика, эластичная керамическая ткань, жесткая спеченная нержавеющая сталь, стекловата, поликарбонатная пленка толщиной 0,1 мкм.	Снижается выход бионефти, увеличивается содержание железа, возникновение перепадов давления в ходе работы.
Добавление растворителя	Улучшение однородности бионефти. Увеличение низшей теплотворной способности, уменьшение вязкости и плотности бионефти.	Три типа спирта, а именно: метанол, этанол и пропанол-2.	Снижается температура вспышки бионефти.
Эмульгация	Увеличение теплотворной способности и снижение содержания воды.	Эмульгаторы – Span 20, Span 80 и Span 100, Span 85, Tween 85, Span 60, Brij 72, Hypermer B246, Tween 80. Лигнин.	Присутствует проблема устойчивости и коррозии. Эмульгатор и вспомогательный эмульгатор дороги. Разделение бионефти от эмульсии является проблемным.

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Этерификация	Удаление карбоновых кислот из бионефти с образованием сложных эфиров. Улучшение стабильности, снижение коррозионной активности, кислотности и повышение низшей теплотворной способности бионефти.	Твердый кислотный катализатор, твердый основной катализатор, цеолит, ионный твердый и жидкий катализатор, силикат алюминия.	Необходимо избыточное количество спирта и использование катализаторов для проведения процесса с целью улучшения физико-химических характеристик бионефти.
Каталитический крекинг	Удаление кислородсодержащих соединений из бионефти; улучшение таких свойств бионефти, как кислотность, снижение содержания воды и вязкости и повышение теплотворной способности.	Обожжённый доломит, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{Ni/SiO}_2\text{-N}$, ZSM-5, HZSM-5, FCC SAPO-11, H-морденит, MgAPO-36, H-Y, ZnHZSM-5, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, K_2CO_3 , MgO и Ca(OH)_2 .	Понижено соотношение Н:С, т.е. производится бионефть более низкого качества. Короткий срок службы катализатора и высокая степень зауглероживания.
ГДО	Удаление кислорода посредством применения водорода под давлением. Увеличение теплотворной способности, снижение вязкости бионефти.	FeS, Co, CoMo, NiMo, NiCu, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$. Pt, Rh, Ru и Ni.	Требуется использование водорода под высоким давлением. Высокая стоимость, низкая эффективность использования водорода.

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Паровой риформинг	Использование с целью получения водорода.	Металлические катализаторы – Ni, Rh, Pt, Pd, Co, Cu, Ir, Fe. Носители катализаторов – MgO, MgO-Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , ZrO ₂ , кальцит, доломит, Al ₂ O ₃ Zeolites-Y, ZnO.	Реакционная способность и стабильность катализатора очень низкие. Есть проблема коксования и стоимости катализатора.

Процесс деоксигенации остается наиболее эффективным методом улучшения качества бионефти. При этом основными задачами при разработке технологий деоксигенации являются подбор эффективного катализатора, снижение потребления газообразного водорода, а также поиск новых методов осуществления процесса (в том числе использование сверхкритических условий).

1.3 Катализаторы процесса гидродеоксигенации

Подбор катализатора для осуществления процесса ГДО является важной и сложной задачей [105]. Использование различных типов катализаторов обуславливает получение разных конечных продуктов [104]. Учеными исследованы в ГДО такие каталитические системы, как: сульфиды (например, CoMoS и NiMoS), катализаторы на основе благородных (Ru, Pt, Pd и Rh) и переходных (Co, Ni, Fe, Ti, Cr) металлов, биметаллические катализаторы (Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Co) [111].

В работах [120-127] рассмотрены катализаторы на основе MCM-41, цеолита HZSM-5, активированного угля (АУ), углеродного аэрогеля (УА), C-Fe₂O₃, фосфорсодержащего активированного угля (ФАУ), смешанного оксида SiO₂-

Al_2O_3 . Распространенным методом синтеза катализаторов является пропитка по влагеомкости. Кроме того, отмечен факт использования разных способов получения одной каталитической системы, например, золь-гель-полимеризация с последующей пропиткой для нанесения частиц металла на носитель.

Подробные условия осуществления экспериментов по деоксигенации бионефти и ее модельных соединений для различных субстратов и соответствующих им каталитических систем представлены в таблице 4.

В работе Taghvaei et al. [120] катализаторы Ni-Al-MCM-41 с молярным соотношением Si:Al от 10 до 60 были синтезированы путем прямого введения алюминия при комнатной температуре с последующей пропиткой. Синтезированные катализаторы использовались для проведения ГДО анизол при атмосферном давлении водорода. Благодаря достижению высокой кислотности катализатора путем снижения молярного соотношения Si:Al удалось осуществить процесс гидрогенолиза анизол и реакции трансалкилирования. Фенол и бензол были основными продуктами ГДО анизол с использованием катализатора Ni-Al-MCM-41. Как конверсия анизол, так и степень деоксигенации увеличивались по мере увеличения содержания Ni. Самые высокие степени превращения анизол и деоксигенации составили 74,1 % и 43 % соответственно. Селективность по бензолу достигла почти 15,1 % в случае катализатора 15% Ni-MCM-41-20. Селективность к фенолу составила 41%. Опыты по варьированию времени процесса показали, что катализатор стабилен в течение 600 мин эксперимента.

Sun et al. [121] использовали металлические катализаторы на углеродном носителе (Cu/AY, Fe/AY, Pd/AY, Pt/AY, Ru/AY) для осуществления реакции ГДО гваякола в газовой фазе. Каталитические системы были приготовлены методом пропитки по влагеомкости. Было обнаружено, что фенол является основным промежуточным продуктом в случае применения всех катализаторов. При использовании катализаторов Pd/AY, Pt/AY, Ru/AY были получены циклогексанон и циклогексанол путем насыщения ароматического кольца с последующим раскрытием цикла с образованием газообразных продуктов (CH_4 , CO, CO_2). Катализаторы Fe/AY, Cu/AY проявили более низкую активность, чем

Pd/AУ, Pt/AУ, Ru/AУ. При использовании Fe/AУ, Cu/AУ были получены бензол вместе с небольшими количествами толуола, триметилбензола и крезола, без образования продуктов гидрирования или раскрытия кольца.

В работе Dwiatmoko et al. [122] была проведена ГДО гваякола с применением катализаторов Ru/AУ, Ru/УА. УА был приготовлен методом золь-гель полимеризации *m*-диоксибензола и формальдегида. Катализатор, включающий 5 мас.% Ru на соответствующем углеродном носителе, был приготовлен методом пропитки с использованием водного раствора хлорида рутения. В ходе ГДО было осуществлено гидрирование гваякола с получением 2-метоксициклогексанола и далее проведена деоксигенация гваякола с образованием циклогексанола, циклогексанона и циклогексана. Фенол и катехол были также получены путем гидрогенолиза связи $\text{CH}_3\text{-O}$ и дальнейшего удаления ОН-группы. Кроме того, были получены циклопентан и метилциклопентан. Конверсия гваякола и степень удаления кислорода составили 96,1 % и 65,6 % при применении Ru/AУ и 81,7 % и 48,0 % при применении Ru/УА соответственно.

В работе Cordero-Lanzac et al. [123] была проведена ГДО бионефти, полученной из опилок черного тополя с использованием двух типов каталитических систем. Катализаторы были приготовлены методом пропитки с использованием Pt-Pd в качестве металлической фазы и различных носителей: 1) ФАУ; 2) носителя катализатора флюидного каталитического крекинга (ФКК). Катализаторы были названы Pt-Pd/ФАУ и Pt-Pd/ФКК соответственно. Использование катализатора Pt-Pd/ФКК дает на выходе более низкие концентрации метанола и ацетона (38 масс. % и 12 масс. % соответственно), по сравнению с катализатором Pt-Pd/ФАУ (58 масс. % и 23 масс. % соответственно). При 450 °С при использовании катализатора Pt-Pd/ФКК наблюдалось увеличение конденсации ароматических соединений с 1 и 2+ бензольными кольцами (51 масс. % и 35 масс. % соответственно), по сравнению с Pt-Pd/ФАУ (49 масс. % и 23 масс. % соответственно). Тем не менее, с применением Pt-Pd/ФКК снизилась концентрация парафинов, смеси бензола, толуола и ксилена (БТК) и нафтен (3 масс. %, 1 масс. %, 5 масс. % соответственно), по сравнению с Pt-Pd/ФАУ (4 масс.

%, 7 масс. %, 15 масс. % соответственно). При использовании катализатора Pt-Pd/ФКК среди продуктов ГДО бионефти наблюдалась уксусная кислота, при использовании Pt-Pd/ФАУ – изопарафины.

Vjelić et al. [124] изучали процесс ГДО эвгенола. Катализаторы синтезировали в четыре основных этапа. На первом этапе магнитные наночастицы оксида железа, покрытые лимонной кислотой, получали простым соосаждением ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} с последующей адсорбцией цитрат-ионов. На втором этапе глюкозу растворяли в коллоидном растворе магнитных наночастиц оксида железа, покрытых лимонной кислотой и выдерживали при 180 °C в течение 12 ч в автоклаве из нержавеющей стали. Коагулят C- Fe_2O_3 промывали высушивали при 80 °C в печи. На третьем этапе высушенный порошок C- Fe_2O_3 подвергали термической обработке в трубчатой печи при 300, 500, 600 и 750 °C в течение 12 ч в автоклаве из нержавеющей стали в течение 12 ч в атмосфере Ar. Далее порции порошка измельчали в агатовой мельнице в течение 2 ч в присутствии пропанола-2 с получением раствора. На четвертом этапе полученные суспензии смешивали с растворами солей Ru (III) в 2-пропанол.

Приготовленные катализаторы различались по температурам отжига носителя; в частности, при 300, 500, 600 и 750 °C, поэтому катализаторы были маркированы как: Ru/C- Fe_2O_3 -300, Ru/C- Fe_2O_3 -500, Ru/C- Fe_2O_3 -600 и Ru/C- Fe_2O_3 -750. Маркировка Ru/C- Fe_2O_3 относится к образцу, не подвергшемуся отжигу. Обнаруженные продукты ГДО в жидкой фазе: 2-метокси-4-пропилфенол (МПФ), 2-метокси-4-пропициклогексанол (МПЦ-ол), 4-пропициклогексан-1,2-диол (ПЦД), 4-пропифенол (ПФ), 4-пропилциклогексанол (ПЦГ-ол), пропилбензол (ПБ), пропилциклогексан (ПЦ), пропилциклопентан (ПЦП), 4-пропициклогексанон (ПЦГ-он) и изоэвгенол.

Ru/C- Fe_2O_3 проявил очень низкую активность: эвгенол практически полностью превратился в МПФ, как и в случае с экспериментом без катализатора. Дальнейшее каталитическое превращение эвгенола было незначительным, так как в конечном продукте наблюдалось только около 2 мол. % ПФ, в то время как мольная доля других компонентов (МПЦ-ол, ПЦД, ПЦГ-ол, ПЦГ-он и ПЦ)

составляла менее 1 мол. % каждый. Катализатор Ru/C-Fe₂O₃-300 дал на выходе 80 мол. % ПЦГ-ол, 9 мол. % ПЦ, 5 мол. % МПЦ-ол, 2 мол. % ПЦП и ПЦГ-он и 1 мол. % ПБ или ПФ. Катализатор Ru/C-Fe₂O₃-500 способствовал получению 66 мол. % ПЦГ-ол, 30 мол. % ПЦ, 2,5 мол. % ПЦП, и оставшиеся 1,5 мол. % других соединений были обнаружены в конечном продукте при 275 °С. Катализатор Ru/C-Fe₂O₃-600 дал на выходе 80 мол. % ПЦ, 15 мол. % ПЦП и 5 мол. % других соединений (в основном ПЦГ-ол). При использовании катализатора Ru/C-Fe₂O₃-750 среди продуктов были обнаружены 8,5 мол. % МПФ, 22 мол. % МПЦ-ола, 14 мол. % ПФ, 47 мол. % ПЦГ-ола, 6 мол. % ПЦ и 2,5 мол. % других соединений.

В работе Qi et al. [125] была проведена ГДО эвгенола в присутствии катализаторов Ni/AУ, Ni/HZSM-5 с использованием растворителей в сверхкритическом состоянии (*n*-гексан, вода). Катализатор Ni/AУ был синтезирован методом пропитки по влагоемкости, в то время как Ni/HZSM-5 – методом пропитки по влагоемкости с применением вакуума и ультразвука с дополнительным прокаливанием в атмосфере азота при 400 °С в течение 4 часов и восстановлением водородом при 500 °С в течение 5 часов. При использовании воды в качестве растворителя в сверхкритическом состоянии конверсия субстрата с использованием катализатора Ni/AУ составила 96,2 %, с использованием катализатора Ni/HZSM-5 – 63,9 %. При использовании *n*-гексана в качестве растворителя в сверхкритическом состоянии конверсия субстрата с использованием катализатора Ni/AУ составила 67 %, с использованием катализатора Ni/HZSM-5 – 100 %. Важно отметить, что при проведении ГДО эвгенола в присутствии *n*-гексана и Ni/HZSM-5 наблюдалась максимальная степень деоксигенации – 100 %. Таким образом, в ГДО эвгенола активность Ni/АС в воде была выше, чем в *n*-гексане, тогда как Ni/HZSM-5 показал противоположные результаты, что предполагает комплексное влияние реагента, растворителя и катализатора на ГДО фенольных соединений.

При использовании *n*-гексана в качестве растворителя в сверхкритическом состоянии селективность к углеводородам в присутствии Ni/AУ составила 7,4 %, в присутствии Ni/HZSM-5 – 90 %. При использовании воды в качестве

растворителя в сверхкритическом состоянии селективность к углеводородам в присутствии Ni/AУ составила 44,3 %, в присутствии Ni/HZSM-5 – 70,7 %. Следовательно, Ni/HZSM-5 – более эффективный катализатор ГДО эвгенола в *n*-гексане, по сравнению с Ni/AУ, с точки зрения степени деоксигенации и селективности к углеводородам.

Vjelić et al. [126] была изучена реакция ГДО эвгенола в присутствии благородных и переходных металлов, нанесенных на углеродный носитель (Ru/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C, Cu/C, Ni/C). Основными продуктами при использовании 0,2 масс. % Pt/C были МПФ и МПЦ-ол, в то время как ПЦГ-ол, ПЦ, ПФ и ПЦД были обнаружены в очень малых количествах (< 3 мол. %). Также с применением катализатора Pt/C в процессе ГДО эвгенола были получены 3-пропилциклопентанон (ПЦП-он) и 1-метил-3-пропилциклопентан (МеПЦП). При использовании катализатора Pd/C основными продуктами были МПФ и МПЦ-ол, в то время как ПЦГ-ол, ПЦ, ПФ, ПЦД, ПЦГ-он, 3-метокси-1-пропилциклогексан (МПЦ). МПЦ-ол с выходом более 92 масс. % был получен только в ходе эксперимента с 0,4 масс. % Pd/C. Основными продуктами ГДО эвгенола с Rh/C были МПФ и МПЦ-ол. В ходе опыта в присутствии Ru/C были получены продукты МПЦ-ол, ПЦГ-ол, ПЦ; также были обнаружены небольшие количества ПЦД, ПЦП и следовые количества ПЦГ-он и МПЦ. Катализаторы Cu/C, Ni/C проявили незначительную каталитическую активность в реакции ГДО эвгенола. С применением Cu/C были получены МПФ, *транс*-изоэвгенол, с применением Ni/C – МПФ с небольшими количествами ПЦГ-ол, ПФ, ПЦД и ПЦ. Селективность к МПЦ-олу в случае использования катализаторов Pd/C, Pt/C, Rh/C составила более 90 %, в то время как в случае Ru/C она оказалась равной 55 %. Степень деоксигенации для катализаторов на основе благородных металлов ранжировалась в следующем порядке: Ru (61 %) > Pt (11 %) > Rh (10 %) > Pd (6 %).

В работе Yin et al. [127] была проведена реакция ГДО фракции пиролизной жидкости, полученной из сосны, с применением катализаторов Ni/SiO₂-Al₂O₃, Ni-Cu/SiO₂-Al₂O₃, Ni-Pd/SiO₂-Al₂O₃, Ni-Pd-Cu/SiO₂-Al₂O₃, Ni-Mo/SiO₂-Al₂O₃, Ni-Mo-

$\text{Cu/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтез каталитических систем был осуществлен золь-гель методом. Все катализаторы, за исключением $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, дали однородный жидкофазный продукт. Опыт с $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ дал две жидкие фазы – верхнюю водную и нижнюю органическую. В целом, в экспериментах с каждым из катализаторов образуются незначительные количества газовой фазы, основным компонентом которых является CO_2 . Образование метана и высших алканов не наблюдалось.

Vazhenova et al. [128] исследовали ГДО гваякола, вератрола и пирокатехина в присутствии рутениевых катализаторов на основе сульфированных пористых ароматических каркасов. Катализаторы были получены методом пропитки. В случае ГДО гваякола с $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/2.5$ реакция протекала преимущественно по пути гидрирования ароматического кольца с образованием 2-метоксициклогексанола (56 %), а в процессе деоксигенации был образован только циклогексанол (26 %). Продукт полной ГДО гваякола – циклогексан – наблюдался лишь в следовых количествах (< 2 %). В процессе ГДО вератрола с использованием $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/2.5$ основными продуктами были диметоксициклогексан (66 %) и 2-метоксициклогексанол (22 %). Выходы диметоксициклогексана и 2-метоксициклогексанола в результате ГДО вератрола с $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/5$ составили 46% и 7% соответственно, в то время как выходы циклогексанола и циклогексана – 18 %. Применение катализатора $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/7.5$ привело к значительному росту выхода циклогексана (57 %). В случае ГДО пирокатехина в присутствии $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/2.5$ был образован 1,2-дигидроксициклогексан с выходом 47%. Выход продукта деоксигенации (циклогексанола) составил 24 %. В ГДО пирокатехина с применением $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/5$ был образован циклогексанол в качестве основного продукта (73 %), тогда как выход дигидроксициклогексанола составил 13 %, а циклогексана – 12%. При использовании в качестве катализатора $\text{Ru-PAF-30-SO}_3\text{H}/7.5$ конверсия пирокатехина резко снизилась и составила 5 %.

В работах под руководством Максимова А.Л. [129, 130] была исследована ГДО гваякола, вератрола и пирокатехина в присутствии платиновых

катализаторов на основе пористых ароматических каркасов PAF-30 и PAF-30-SO₃H. Каталитические системы были синтезированы методом пропитки. В процессе с использованием Pt-PAF-30 протекали реакции гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза связей С-О. Гидрирование гваякола сопровождалось образованием 2-метоксициклогексанола (32 %), метоксициклогексана (32 %) и циклогексана (27 %). В случае ГДО пирокатехина реакционная смесь включала в себя 1,2-дигидроксициклогексан (44 %), циклогексанол (40 %) и циклогексан (15 %). Конверсия вератрола происходила преимущественно по пути гидрирования ароматического кольца с образованием 1,2-диметоксициклогексанола (80 %).

Сотрудниками Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Южного федерального университета, Неаполитанского университета имени Фридриха II, Академии Або [131] была исследована конверсия гваякола с применением катализатора, содержащего оксид рутения, на микро-мезопористом носителе (RuO₂/ZM), полученного методом пропитки. Полная конверсия гваякола с высоким выходом циклогексана (~ 100 %) была достигнута через 1 ч в диапазоне температур 473-498 К, при начальном давлении Н₂ 50 бар, в растворе н-алкана.

Vutolkina et al. [132] изучали ГДО гваякола с применением наноразмерных ненанесенных катализаторов NiMoS с регулируемой селективностью по отношению к циклогексену. Каталитические системы были образованы *in situ* посредством высокотемпературного разложения маслорастворимых металлических прекурсоров с последующим сульфидированием в серосодержащих эмульсиях «вода в масле». Было обнаружено, что катализаторы NiMoS обеспечивают 100 %-ную конверсию гваякола в диапазоне температур 320-380 °С при давлении СО 5 МПа. Соотношение Ni:Mo = 1:3 и содержание серы в катализаторе 1,2-1,5 масс. % обеспечивают более высокую селективность по отношению к циклогексену, которая снижается при уменьшении температуры (содержание воды 30-40 масс. %, давление СО 5 МПа).

Сотрудниками Московского государственного университета им М.В. Ломоносова и Института нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН [133] было исследовано гидрирование гваякола при температуре 200 °С и давлении водорода 5,0 МПа в водной среде в присутствии гибридных катализаторов NSMR-Ru-1 и NSMR-Ru-2 (NSMR – мезопористый сферический резорцинформальдегидный полимер) и MPF-Ru (MPF – мезопористый микроразмерный фенолформальдегидный полимер). Катализаторы получены методом пропитки. Установлено, что конверсия гваякола в присутствии рутениевых полимерных каталитических систем увеличивалась в ряду MPF-Ru < NSMR-Ru-1 < NSMR-Ru-2. Наибольшая селективность была достигнута по отношению к 2-метоксициклогексанолу (92 %) с использованием катализатора MPF-Ru. Максимальная конверсия субстрата (100 %) наблюдалась в присутствии NSMR-Ru-2.

Ролдугина и др. [134] исследовали ГДО гваякола при давлении H_2 6,0 МПа, температуре 250 °С, в присутствии катализатора с отношением Si/Al, равным 10, – Ru/Al-HMS(10) (HMS – мезопористый силикат структурного типа). Процесс проводился в среде воды, н-додекана и метанола. Каталитическая система была синтезирована методом пропитки. Основными продуктами ГДО являлись бензол, циклогексан, циклогексанол (в смеси с метоксициклогексаном, циклогексанолом, циклопентилметанолом), метоксициклогексанол и метилциклопентан (в смеси с метилциклогексаном, н-гексаном). Наибольшие значения селективности к основному продукту, циклогексану, (87,7 %) и конверсии субстрата (99,4 %) были достигнуты в результате проведения ГДО гваякола в присутствии н-додекана.

В работе сотрудников Московского государственного университета им М.В. Ломоносова и Института нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН [135] было проведено гидрирование гваякола и его производных в присутствии платинового и рутениевого катализаторов на основе пористого ароматического каркаса (Pt-PAF-30 и Ru(COD)-PAF-30). Катализаторы синтезированы методом пропитки. Для получения композита на основе Ru в реакционную смесь, состоящую из $RuCl_3$ и этанола, дополнительно был включен 1,5-циклооктадиен

(COD). С наибольшим выходом в результате конверсии гваякола, вератрола и пирокатехина были получены 2-метоксициклогексанол (62 % в присутствии Ru(COD)-PAF-30), 1,2-диметоксициклогексан (82 % в присутствии Pt-PAF-30) и циклогексанол (93 % в присутствии Ru(COD)-PAF-30) соответственно.

В работе под руководством Глотова А.П. [136] была исследована ГДО гваякола в присутствии рутениевых катализаторов на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита (Ru/HNT), полученных методом пропитки. Тестирование композитов производилось в диапазоне температур 120-180 °С, при давлении H₂ 3 МПа, с молярным соотношением гваякол/Ru, равным 200, в среде воды, используемой в качестве растворителя. В присутствии Ru/HNT на выходе были получены продукты гидрирования ароматического кольца, в том числе циклогексан.

Сотрудниками Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина, Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Ростокского университета [137] был разработан катализатор Pt/HNT-S₁₆ на основе галлуазита, модифицированного гексадецилтриэтоксисиланом. Композит был получен методом пропитки. Pt/HNT-S₁₆ протестирован в ГДО анизол в диапазоне температур 120-180 °С, при давлении H₂ 3 МПа, с молярным соотношением гваякол/Ru, равным 200, в среде воды, используемой в качестве растворителя. В процессе ГДО данный катализатор показал высокую активность (максимальное число молекул субстрата, прореагировавших на одном каталитическом центре в единицу времени – 905 ч⁻¹) и высокую стабильность (количество молей субстрата, прореагировавших на одном моле катализатора до потери активности катализатора – 522).

Сотрудниками Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН [138] было осуществлено облагораживание пиролизной жидкости, полученной из шлама сточных вод, путем гидроочистки с использованием катализаторов NiMoN/Al₂O₃ и NiMoPS/Al₂O₃. Композиты были получены методом пропитки. Каталитический процесс проводился при 350, 375 и 400 °С и начальном

парциальном давлении водорода 7,7 МПа (25 °С). Согласно полученным результатам, осуществление гидроочистки пиролизной жидкости способствовало относительно эффективному удалению гетероатомов, особенно в присутствии катализатора NiMoPS/Al₂O₃ при 400 °С. В целом, NiMoPS/Al₂O₃ оказался наиболее активным в удалении кислорода и азота, чем NiMoN/Al₂O₃.

Сотрудниками Института катализа имени Г.К. Борескова СО РАН [139] были разработаны катализаторы, состоящие из Ni, P, Fe, Cu, Ga, Mo, на основе SiO₂ и CeO₂, методом золь-гель синтеза. Было проведено тестирование каталитических систем в ГДО гваякола при температуре 320 °С, давлении H₂ 20 МПа и соотношении реагент/катализатор = 40 г/г. Согласно полученным результатам, наибольшая степень конверсии гваякола (86 %) была достигнута в присутствии катализатора NiFeCu/SiO₂ (состав, масс.%,: 51 – Ni, 13 – Fe, 11 – Cu, 25 – SiO₂), наибольшая степень ГДО (91 %) – в присутствии NiMo/SiO₂ (состав, масс.%,: 45 – Ni, 22 – Mo, 33 – SiO₂).

Информация о катализаторах, используемых в процессе ГДО бионефти и ее модельных соединений (работы [120-139]), сведена в таблицу 4.

Таблица 4 – Применение катализаторов различных типов в процессе ГДО бионефти и ее модельных соединений

Субстрат	Катализатор, синтез катализатора	Описание условий ГДО	Конверсия и/или селективность субстрата	Продукт	Ссылка на источник
1	2	3	4	5	6
Анизол	Ni-Al-MCM-41 Синтез: метод пропитки, прокаливание при 550 °C 4 часа	T = 400 °C P = 100 кПа Атмосфера: H ₂ , N ₂	Конверсия: 74,1 % Селективность к фенолу: 41 % Селективность к бензолу: ~15,1 %	фенол, бензол, толуол, ксилол, 4-метиланизол, метилфенолы (2-метилфенол и 4-метилфенол), диметилфенолы (2,4–2,6 и 3,4-диметилфенол), триметилфенолы и тетраметилфенолы	[120]
Гваякол	Pd/AY, Pt/AY, Ru/AY, Fe/AY, Cu/AY Синтез: метод пропитки, прокаливание при 350 °C	T = 250-450 °C Атмосферное давление	Конверсия: Pd/AY – 50,4 % Pt/AY – 87,7 % Ru/AY – 95,5 % Fe/AY – 96 % Cu/AY – 69,5 %	бензол, фенол, циклогексан, циклогексанол, циклогексанон	[121]
Гваякол	Ru/AY, Ru/YA Синтез: золь-гель-	T = 270-300 °C P = 40 бар Растворитель –	Конверсия: Ru/AY – 96,1 % Ru/YA – 81,7 %	циклогексанол, циклогексанон, циклогексан, фенол, катехол; циклопентан,	[122]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
	полимеризация, прокаливание при 400 °С 4 часа (УА), метод пропитки (Ru на углеродном носителе)	вода Атмосфера: H ₂		метилциклопентан	
Бионефть, полученная из опилок черного тополя	Pt-Pd/ФАУ, Pt-Pd/ФКК Синтез: метод пропитки, прокаливание при 400 °С 4 часа (Pt-Pd/ФАУ), прокаливание при 500 °С 3 часа (Pd/ФКК)	T = 400-450 °С P = 65 бар Атмосфера: H ₂	–	метанол, парафины, изопарафины, ацетон, нафтенy, фенольные соединения, уксусная кислота, ароматические соединения с 1 и 2+ бензольными кольцами, смеси БТК	[123]
Эвгенол	Ru/C-Fe ₂ O ₃ Синтез: гидротермальный метод (углеродный носитель), метод соосаждения (C-Fe ₂ O ₃), пропитки (нанесение Ru) термообработка при 300, 500, 600, 750 °С 12 часов	T = 275 °С P = 5 МПа Растворитель – гексадекан Атмосфера: H ₂	Ru/C-Fe ₂ O ₃ без термообработки: высокая селективность к ПФ Ru/C-Fe ₂ O ₃ -300: высокая селективность к ПЦГ-олу Ru/C-Fe ₂ O ₃ -500, Ru/C-Fe ₂ O ₃ -600: высокая селективность к ПЦ	МПФ, МПЦ-ол, ПЦД, ПФ, ПЦГ-ол, ПБ, ПЦ, ПЦП, ПЦГ-он, изоэвгенол	[124]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
Эвгенол	Ni/AY, Ni/HZSM-5 Синтез: метод пропитки по влагоемкости (Ni/AY), метод пропитки по влагоемкости в условиях вакуума и ультразвука, прокаливание азотом при 400 °C 4 часа, восстановление водородом при 500 °C 5 часов (Ni/HZSM-5)	T = 300 °C P = 3 МПа Растворители: вода, <i>n</i> -гексан Атмосфера: H ₂	Конверсия: Ni/AY – 96,2 % (растворитель: вода), 67 % (растворитель: <i>n</i> -гексан) Ni/HZSM-5 – 63,9 % (растворитель: вода), 100 % (растворитель: <i>n</i> -гексан) Селективность к углеводородам: Ni/AY – 44,3 % (растворитель: вода), 7,4 % (растворитель: <i>n</i> -гексан) Селективность к кислородсодержащим соединениям: Ni/HZSM-5 – 20,9 % (растворитель: вода); в присутствии <i>n</i> -гексана	Углеводороды, кислородсодержащие соединения, метанол	[125]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
			полное удаление кислорода		
Эвгенол	Ru/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C, Cu/C, Ni/C —	T = 225, 275, 325 °C P = 5-7 МПа Растворители: вода, <i>n</i> -гексан Атмосфера: H ₂	селективность к МПЦ- олу: Rh/C – > 90 % Pt/C – > 90 % Pd/C – > 90 % Ru/C – 55 %	Pt/C: МПФ, МПЦ-ол, 4- ПЦГ- ол, ПЦ, ПФ, ПЦД, ПЦП-он, МеПЦП Pd/C: МПФ, МПЦ-ол, ПЦГ-ол, ПЦ, ПФ, ПЦД, ПЦГ-он, МПЦ Rh/C: МПФ, МПЦ-ол Ru/C: МПЦ-ол, ПЦГ-ол, ПЦ, ПЦД, ПЦГ-он Cu/C: МПФ, <i>транс</i> -изоэвгенол Ni/C: МПФ, ПЦГ-ол, ПФ, ПЦД, ПЦ	[126]
Фракция пиролизной жидкости, полученной из сосны	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-Cu/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , Ni-Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-Pd- Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-Mo/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , Ni-Mo-Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ Синтез: золь-гель метод	T = 180 °C P ≤ 120 бар Атмосфера: H ₂	Конверсия карбонильных соединений – 100 %	Ni-Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-Pd/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , Ni-Pd-Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni- Mo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Ni-Mo-Cu/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ : жидкая, твердая, газовая фазы, CO ₂ , H ₂ Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ : две жидкие фазы (верхняя водная и нижняя	[127]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
				органическая) Ni-Mo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ : сорбит Гекситы, диолы	
Гваякол, вератрол, пирокатехин	Ru-PAF-30-SO₃H/X (X = 2,5, 5, 7,5) Синтез: Пористый ароматический каркас PAF-30 был получен с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(п-бромфенил)метаном и 4,4'-бифенилдибороновой кислотой Каталитические системы были получены методом пропитки	P (H₂) = 3,0 МПа T = 250 °C 500 мкл H₂O 5 мг катализатора 0,38 ммоль субстрата Продолжительность: 2 ч	ГДО гваякола: селективность к циклогексану с применением Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 составила 63 % Конверсия гваякола: Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 – 84 % Ru-PAF-30-SO₃H/5 – 100 % Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 – 30 % Конверсия вератрола: Ru-PAF-30-SO₃H/2.5 – 100 % Ru-PAF-30-SO₃H/5 – 97% Ru-PAF-30-SO₃H/7.5 – 78 %	ГДО гваякола: 2-метоксициклогексанол, анизол, циклогексанол, циклогексан ГДО вератрола: 1,2-диметоксициклогексан, 2-метоксициклогексанол, анизол, метоксициклогексан, гидроксиметилциклопентан, циклогексан ГДО пирокатехина: 1,2-дигирооксициклогексан, 2-оксиизопропилциклогексанол, фенол, циклогексанол, циклогексанон, циклогексан, бензол	[128]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
			Конверсия пирокатехина: Ru-PAF-30-SO ₃ H/2.5 – 99 % Ru-PAF-30-SO ₃ H/5 – 99 % Ru-PAF-30-SO ₃ H/7.5 – 5 %		
Гваякол, вератрол, пирокатехин	Pt-PAF-30 (5,58 масс. % Pt) Pt-PAF-30-SO ₃ H (6,74 масс. % Pt) Синтез: Пористый ароматический каркас PAF-30 был получен с помощью реакции кросс-сочетания Сузуки между тетракис-(п- бромфенил)метаном и 4,4'- бифенилдибороновой кислотой Каталитические системы были получены методом пропитки	P (H ₂) = 3,0 МПа T = 250 °C 500 мкл H ₂ O 5 мг катализатора 0,38 ммоль субстрата 0,5 мл изопропилового спирта Продолжительнос ть: 2 ч	–	ГДО гваякола: 2- метоксициклогексанол, метоксициклогексан, 1,2- дигироксициклогексан, циклогексанол, гидроксиметилциклопентан, циклогексан ГДО вератрола: 1,2- диметоксициклогексанол, 1,2- диметоксициклогексан, гваякол, анизол, гидроксиметилциклопентан, метоксициклогексан, циклогексан ГДО пирокатехина	[129, 130]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
				1,2-дигирооксициклогексан, циклогексанол, гидроксиметилциклопентан, циклогексан	
Гваякол	RuO ₂ /ZM Синтез: метод пропитки	P (H ₂) = 50 бар T = 473-498 К Среда: н-алкан Продолжительнос ть: 1 ч	Селективность к циклогексану: ~ 100 %	Циклогексан	[131]
Гваякол	NiMoS Синтез: метод пропитки	P (CO) = 5 МПа T = 320-380 °С Среда: вода	Конверсия гваякола: 100 %	Циклогексен	[132]
Гваякол	NSMR-Ru-1, NSMR-Ru-2, MPF- Ru Синтез: метод пропитки	P (H ₂) = 5,0 МПа T = 200 °С v (гваякол)/v(Ru) = 221 моль/моль, 0,4 ммоль гваякола 1 мл воды	NSMR-Ru-1: Конверсия субстрата – 85 % Селективность к 2- метоксициклогексанолу – 89 %, циклогексанолу – 10 %, циклогексанону – 1 % NSMR-Ru-2:	2-метоксициклогексанол, циклогексанол, циклогексанон	[133]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
		Продолжительность: 2 ч	Конверсия субстрата – 100 % Селективность к 2-метоксициклогексанолу – 84 %, циклогексанолу – 15 %, циклогексанону – 1 % MPF-Ru: Конверсия субстрата – 74 % Селективность к 2-метоксициклогексанолу – 92 %, циклогексанолу – 8 %		
Гваякол	Ru/Al-HMS(10) Синтез: метод пропитки	$P(H_2) = 6,0 \text{ МПа}$ $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 25 мг катализатора 0,25 г субстрата 0,25 г воды, н-додекана или	Конверсия субстрата: в среде воды – 89,3 % в среде н-додекана – 99,4 % в среде метанола – 88,5 % Селективность в среде воды, н-додекана и	Основные продукты: бензол, циклогексан, циклогексанол (в смеси с метоксициклогексаном, циклогексаноном, циклопентилметанолом), метоксициклогексанол и	[134]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
		метанола Продолжительность: 1 ч	метанола соответственно: к бензолу – 7,2 %, 0,1 %, 1,6 % к циклогексану – 68,2 %, 87,7%, 53,1 % к циклогексанолу – 11,8 %, 3,1 %, 17,4 % к метоксициклогексанолу – 7,4 %, 1,5 %, 21,5 % к метилциклопентану – 1,0 %, 4,9 %, 1,2 %	метилциклопентан (в смеси с метилциклогексаном, н-гексаном)	
Гваякол, вератрол, пирокатехин	Pt-PAF-30, Ru(COD)-PAF-30 Синтез: получение пористого ароматического каркаса PAF30 осуществлено из тетракис-[п-бромфенил]метана и 4,4'-дифенилдиборной кислоты через кросс-сочетание Сузуки Катализаторы получены	P (H ₂) = 3 МПа T = 250 °C 3 мг катализатора 0,2325 ммоль субстрата 300 мкл растворителя (вода для Ru(COD)-PAF-30,	–	Конверсия гваякола: 2-метоксициклогексанол, 1,2-дигироксициклогексан, циклогексанол, метоксициклогексан, циклогексан Конверсия вератрола: 1,2-диметоксициклогексан, метоксициклогексан,	[135]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
	методом пропитки	изопропанол для Pt-PAF-30) Продолжительность: 2 ч		2-метоксициклогексанол, циклогексанол Конверсия пирокатехина: 1,2-дигидроксициклогексан, циклогексанол, циклогексанон, циклогексан	
Гваякол	Ru/HNT Синтез: метод пропитки	P (H ₂) = 3 МПа T = 120-180 °C Молярное соотношение гваякол/Ru = 200 Растворитель: вода	—	Продукты гидрирования ароматического кольца, в том числе циклогексан	[136]
Анизол	Pt/HNT-S ₁₆ Синтез: метод пропитки	P (H ₂) = 3 МПа T = 120-180 °C Молярное соотношение гваякол/Pt = 200 Растворитель: вода	—	Продукты деоксигенации	[137]

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
Пиролизная жидкость, полученная из шлама сточных вод	NiMoN/Al ₂ O ₃ , NiMoPS/Al ₂ O ₃ Синтез: метод пропитки	P (H ₂) = 7,7 МПа T = 350, 375, 400 °C	–	Продукты деоксигенации и деазотизации	[138]
Гваякол	С отображением состава, масс. %: 45 Ni 15 Cu 10 P/28 SiO ₂ 52 Ni 17 Cu/31 SiO ₂ 40 Ni 19 Mo 10 P/30 SiO ₂ 45 Ni 22 Mo/33 SiO ₂ 46 Ni 12 Fe 10 Cu 10 P/22 SiO ₂ 51 Ni 13 Fe 11 Cu/25 SiO ₂ 47 Ni 6 Ga 12 Cu 5 P/30 CeO ₂ 50 Ni 7 Ga 13 Cu/30 CeO ₂ Синтез: золь-гель метод	P (H ₂) = 20 МПа T = 320 °C 1 г катализатора Соотношение реагент/катализат ор = 40 г/г	Конверсия субстрата (%): 45 Ni 15 Cu 10 P/28 SiO ₂ – 56 52 Ni 17 Cu/31 SiO ₂ – 70 40 Ni 19 Mo 10 P/30 SiO ₂ – 62 45 Ni 22 Mo/33 SiO ₂ – 73 46 Ni 12 Fe 10 Cu 10 P/22 SiO ₂ – 81 51 Ni 13 Fe 11 Cu/25 SiO ₂ – 86 47 Ni 6 Ga 12 Cu 5 P/30 CeO ₂ – 72 50 Ni 7 Ga 13 Cu/30 CeO ₂ – 80	Продукты деоксигенации	[139]

1.4 Применение сверхкритических флюидов в облагораживании бионефти

Растворители, такие как этанол, метанол и вода, используются в качестве сверхкритических жидкостей (флюидов) (СКФ) с целью улучшения качества бионефти [140, 141]. СКФ обладают способностью растворять вещества, которые обычно не растворимы в жидкой или газообразной фазе растворителя. Они обладают уникальными свойствами, такими как плотность, подобная веществу в состоянии жидкости, коэффициент диффузии и вязкость, подобные веществу в состоянии газа, а также высокие скорости массо- и теплопереноса [142, 143]. СКФ могут использоваться в качестве реакционной среды при производстве бионефти, главным образом, в процессе ГТО или сольвотермального ожижения (СТО) лигноцеллюлозной биомассы, а также для улучшения качества бионефти [115-117].

В процессе этерификации бионефти в сверхкритических условиях применяют СКФ с кислотными катализаторами и спиртами [144]. Способ облагораживания с использованием СКФ позволяет добиться увеличения теплотворной способности и снижения вязкости бионефти [143, 145].

В работе [146] был использован сверхкритический метанол в качестве растворителя с целью облагораживания низкокипящей фракции бионефти, полученной методом быстрого пиролиза. Проведение процесса при 400 °С с 9,1 масс. % бионефти в течение 30 мин дало высокий выход бионефти 78,4 масс. % с низким общим кислотным числом 4,0 мг-КОН/г-нефти и высшей теплотворной способностью 29,9 МДж/кг.

В работе [147] было проведено облагораживание бионефти, полученной методом быстрого пиролиза из пустой фруктовой грозди пальмы, с применением сверхкритического этанола без использования катализаторов и молекулярного водорода в качестве атмосферы. В соответствии с результатами, при 400 °С почти все органические вещества пиролизной бионефти были преобразованы в жидкую и газовую фазу в течение 30 минут; был получен более высокий выход бионефти улучшенного качества (83,0 масс. %) с более высоким значением высшей

теплотворной способности 34,1 МДж/кг и более высоким значением общего кислотного числа (4,8 мг мг-КОН/г-нефти), по сравнению с результатами, представленными в [146]. Кроме того, использование сверхкритического этанола в облагораживании бионефти было изучено в работах [148-149].

В работе [148] была осуществлена конверсия шлама сточных вод в топливо в отсутствие катализатора и молекулярного водорода. В ходе облагораживания был получен более высокий выход (87,8 масс. %) бионефти улучшенного качества и примерно такое же значение высшей теплотворной способности 34,6 МДж/кг, по сравнению с результатами работы [146], учитывая аналогичные условия эксперимента.

В работе [149] сверхкритический этанол был использован в процессе облагораживания бионефти, полученной методом быстрого пиролиза рисовой шелухи. Процесс был проведен при 260 °С в течение 3 часов в присутствии катализатора силиката алюминия ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). В ходе облагораживания был получен высокий выход бионефти улучшенного качества (более 90 %) и значением теплотворной способности примерно 20,8 МДж/кг. Очевидно, присутствие катализатора и оптимизация температуры и длительности процесса оказали влияние на выход и свойства топлива; в эксперименте с использованием катализатора был получен максимальный выход бионефти улучшенного качества (сравнивая исследования [147-149]).

В работе [150] было осуществлено облагораживание бионефти, полученной методом быстрого пиролиза проса, с использованием изопропанола в сверхкритическом состоянии и катализаторов $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ и Ni/Cu-C . Процесс проводился при 300 °С в течение 4 часов в атмосфере азота. Катализатор $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ обеспечил конверсию субстрата 75,8 %, тогда как Ni/Cu-C – 77,5%. Выход жидких продуктов в случае применения $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ составил 58,6 %, в то время как Ni/Cu-C – 64,8 %. Важно отметить, что применение указанных каталитических систем способствовало увеличению высшей теплотворной способности бионефти (29,2 МДж/кг в случае применения $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$; 29,6 МДж/кг – в случае Ni/Cu-C). Тестирование $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3$ с использованием в

качестве субстрата фурфурола при 200 °С в чистом изопропанол в качестве сверхкритического растворителя способствовало получению выхода ~ 95 % фурфуроливого спирта.

В работе [151] было проведено облагораживание бионефти, полученной методом быстрого пиролиза сосновых опилок, с использованием сверхкритического н-бутанола в присутствии катализатора Ru/C. Применение сверхкритического растворителя способствовало получению бионефти с лучшими физико-химическими свойствами, по сравнению с экспериментом в отсутствие растворителя. Это подтверждается снижением содержания кислорода с 24,9 до 14,5% и увеличением высшей теплотворной способности с 27,9 до 32,0 МДж/кг при температуре проведения процесса 300 °С. Важно отметить, что степень зауглероживания составила всего 0,2% за счет использования сверхкритического растворителя, по сравнению со значением 9,9% без растворителя. Выход бионефти улучшенного качества, согласно данным исследования, составил более 95 %.

Обобщая данные исследований, применение спиртов в сверхкритическом состоянии способствовало ГДО кислородсодержащих соединений с разрывом эфирных связей и удалении COOH-групп. Последнее приводило к резкому снижению кислотности бионефти (< 2%), а также увеличивало теплотворную способность до 32-34 МДж/кг. При этом конверсия бионефти или модельных соединений составляла 60-85% в зависимости от растворителя. Использование сверхкритической воды [152-154] приводило к снижению соотношения O:C и увеличению соотношения H:C в продукте.

В работах [155-159] было показано использование углеводородных (неполярных) соединений в сверхкритическом состоянии (гексан, тетралин, декалин, 2-метилтетрагидрофуран). Такие растворители обеспечивали более низкую конверсию бионефти по сравнению со спиртами (50-70%), но при этом существенно снижалось закоксовывание катализатора, связанное с конденсацией адсорбированных эфиров и спиртов.

Использование сверхкритических растворителей не только ускоряет процесс деоксигенации за счет снижения ограничений массопереноса, но также позволяет проводить процесс в инертной (безводородной среде) за счет переноса водорода от молекул растворителя к молекулам соединений бионефти. Таким образом, систематическое изучение процессов деоксигенации соединений бионефти в сверхкритических условиях является актуальной задачей.

1.5 Выводы по главе 1

Постепенное истощение запасов ископаемого топлива приводит к увеличению внимания к топливу, получаемому из лигноцеллюлозной биомассы. Перед осуществлением процесса конверсии лигноцеллюлозного сырья необходимо проведение предварительной обработки с целью разрушения структуры лигнина и кристаллической структуры целлюлозы и последующего гидролиза целлюлозы посредством использования кислот или ферментов.

Среди способов биохимической конверсии отходов лигноцеллюлозной биомассы выделяют гидролиз, ферментацию и анаэробное сбраживание, среди методов термохимической конверсии – газификацию, пиролиз, ГТО и СФЭ. Быстрый пиролиз позволяет получить максимальный выход жидкого топлива – бионефти (до 80 масс. %). Бионефть – это сложная смесь кислородсодержащих соединений, включая фенолы, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, спирты и т.д. Таким образом, высокое содержание кислорода, наряду с высокой вязкостью и низкой теплотворной способностью, не позволяет использовать бионефть в качестве транспортного топлива. Следовательно, необходимо улучшение качества бионефти посредством оптимизации основных физико-химических характеристик.

Способы улучшения качества классифицируют на физические (фильтрация, эмульгация, добавление растворителя) и химические (этерификация, каталитический крекинг, ГДО). Выделяют также отдельную категорию методов, включающую паровой риформинг и применение СКФ. Такие способы, как ГДО и

применение СКФ, позволяют избежать дезактивации используемых катализаторов и получить бионефть высокого качества. Кроме того, использование СКФ в деоксигенации бионефти позволяет снизить ограничения массопереноса, увеличить скорость и осуществить процесс в инертной среде. Следовательно, проведение экспериментов по деоксигенации с СКФ целесообразно и актуально.

Важно отметить, что в последние годы для осуществления ГДО возрастает использование не столько реальной бионефти, сколько ее модельных соединений, таких как: анизол, гваякол, фенол, эвгенол. Причем в случае применения модельных соединений возможно достижение конверсии субстрата более 90-95 %, достижение максимальной степени деоксигенации (100 %) и селективности к ароматическим углеводородам (более 90 %). Таких результатов возможно достичь только с использованием различных каталитических систем.

Присутствие катализатора оказывает значительное влияние на процесс ГДО. Широко используемыми являются катализаторы на основе благородных (Rh, Ru, Pd) и переходных (Ni, Co, W и Cu) металлов. В качестве носителей обычно применяют Al_2O_3 , SiO_2 и другие оксиды металлов, С. Учеными было проведено множество исследований на тему деоксигенации реальной бионефти и ее модельных соединений в присутствии каталитических систем, таких как: цеолиты, катализаторы на углеродной основе, металлические катализаторы, нанесенные на оксиды металлов/смешанные оксиды. Однако, согласно проведенным учеными исследованиям, каталитические системы на основе благородных и переходных металлов позволяют достичь лучшей конверсии субстрата и максимальной селективности к ароматическим углеводородам. Именно поэтому их использование в ГДО бионефти и ее модельных соединений более целесообразно, чем с катализаторами других типов.

2 МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

2.1 Используемые реактивы

В работе для определения термодинамических параметров смеси и каталитических экспериментов использовались реактивы, представленные в таблице 5.

Таблица 5 – Перечень реактивов для экспериментов по деоксигенации анизола

Название	Формула	Производитель	Чистота
Анизол (метоксибензол)	$C_6H_5-O-CH_3$	Acros Ogranics, Бельгия	99,0 %
н-Гексан	C_6H_{14}	Реахим, Россия	99,0 %
Пропанол-2	$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Реахим, Россия	99,0 %
Азот	N_2	ТверьГазСервис	99,0 %
Водород	H_2	ТверьГазСервис	99,0 %

Для синтеза каталитически активных систем использовались реактивы, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Перечень реактивов для приготовления каталитически активных систем

Название	Формула	Производитель	Чистота
1	2	3	4
Сверхсшитый полистирол MN-270	-	Purolight Ltd., Великобритания	-
Вода дистиллированная	H_2O	-	-
Палладия (II) ацетат дигидрат	$Pd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	Аурат, Россия	х.ч.
Рутения (IV) гидроксохлорид тригидрат	$RuOHCl_3 \cdot 3H_2O$	Аурат, Россия	х.ч.

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
Кобальта (II) нитрат гексагидрат	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реахим, Россия	х.ч.
Никеля (II) нитрат гексагидрат	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Реахим, Россия	х.ч.
Натрия гидрокарбонат	NaHCO_3	Реахим, Россия	х.ч.
Азот	N_2	ТверьГазСервис	99,0 %
Водород	H_2	ТверьГазСервис	99,0 %

2.2 Исследование фазового равновесия в системах анизол-смесь растворителей в до-, суб- и сверхкритических условиях

Для изучения фазового равновесия и расчета термодинамических параметров реакционной смеси проводили эксперименты по регистрации давления внутри реактора при увеличении температуры. Эксперименты проводили в мультиреакторной системе Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) (Рисунок 7). В колбу реактора объемом 50 мл помещали 30 мл смеси, состоящей из пропанола-2, н-гексана, анизола в разных соотношениях. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. Далее проводили нагрев реактора в диапазоне температур 30-300 °С с регистрацией давления в реакторе с шагом 10 °С. При определении термодинамических параметров парожидкостного равновесия учитывалось изменение давления азота в реакторе по мере нагрева. Рост давления азота при изменении температуры рассчитывался по уравнению Ван-дер-Ваальса.

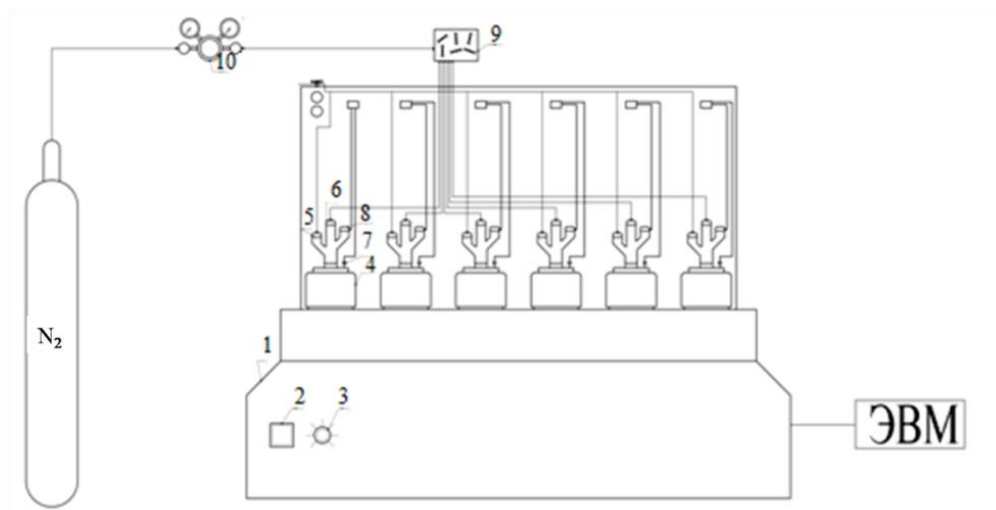


Рисунок 7 – Схема установки Parr Series 5000 Multiple Reactor System

1 – основной блок, 2 – тумблер питания, 3 – ручка регулирования частоты оборотов магнитной мешалки, 4 – стальной термостатируемый реактор, 5 – штуцеры для продувки, 6 – штуцеры отбора проб, 7 – термопара, 8 – датчик давления, 9 – клапан подачи азота, 10 – манометр

2.3 Методика синтеза каталитически активных композитов

Синтез каталитически активных композитов для деоксигенации анизола проводился методом гидротермального осаждения металлосодержащих частиц в порах полимерного носителя в среде субкритической воды [160, 161, 162([A1]), 163]. Термическая устойчивость полимерного носителя в условиях синтеза катализаторов была показана ранее в работах [163-165]. Для синтеза использовался реактор высокого давления Parr-4307 (Parr Instrument, США) (Рисунок 8).

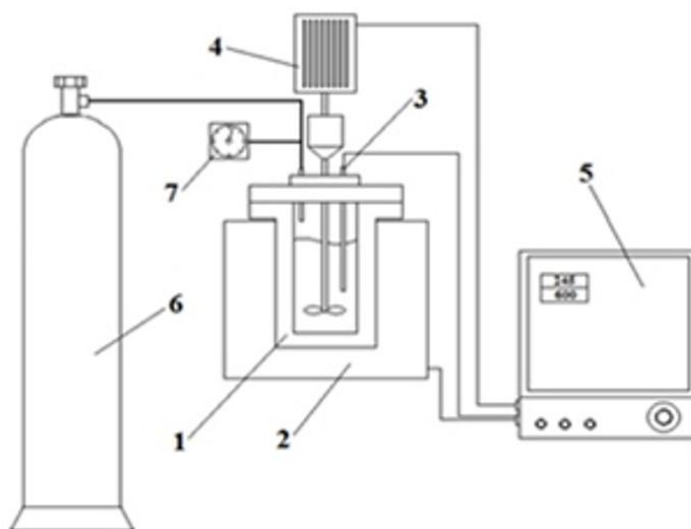


Рисунок 8 - Установка для синтеза катализаторов в реакторе высокого давления Parr-4307: 1 – реактор, 2 – электрический колбонагреватель, 3 – термопара, 4 – мотор мешалки, 5 – контроллер, 6 – баллон с азотом, 7 – манометр

В качестве носителя использовался нефункционализированный сверхсшитый полистирол (СПС) марки MN 270. СПС промывали ацетоном для удаления загрязнений и остаточного растворителя, используемого в синтезе полимера. Промытый полимер сушили на воздухе при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Высушенный носитель измельчали и отбирали фракцию частиц с размером 60-80 мкм. В колбу реактора объемом 25 мл вносили 1,0000 г промытого и измельченного полимера, точно рассчитанное количество соли-предшественника металла, 0,1000 г гидрокарбоната натрия в качестве минерализатора и 15 мл дистиллированной воды. Реактор герметизировали и продували азотом для удаления кислорода воздуха. Рабочее давление азота устанавливали $6,0 \pm 0,5\text{ МПа}$, реактор нагревали до температуры $200 \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживали 15 минут при постоянном перемешивании со скоростью 700 оборотов мешалки в минуту. После окончания синтеза производили сброс давления, смесь охлаждали до комнатной температуры. Металлсодержащий композит отфильтровывали на складчатом фильтре, промывали дистиллированной водой до полного удаления анионов солей, а также ионов натрия.

Были синтезированы следующие металлсодержащие системы: Pd-MN-270, Ru-MN-270, Ni-MN-270, Co-MN-270. Содержание металла в композите выбирали на основании литературных данных и варьировали от 0,5 до 5 масс. %. Полученные композиты восстанавливали в токе водорода в трубчатом стеклянном реакторе при температуре 300 ± 10 °C в течение 3 часов.

2.4 Методы и методики характеристики полученных композитов

2.4.1 Определение удельной площади поверхности и пористости методом низкотемпературной десорбции азота

Определение удельной площади поверхности и пористости композитов проводили с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам Beckman Coulter SA 3100 (Coulter Corporation, США) и прибора подготовки образцов: Beckman Coulter SA-PREP (Coulter Corporation, США).

Образец помещали в кварцевую предварительно взвешенную кювету, которую устанавливали в прибор подготовки образца SA-PREP. Параметры пробоподготовки: температура – 120°C; газ – азот; время подготовки – 60 мин. После завершения пробоподготовки кювету охлаждали и взвешивали, а затем переносили в аналитический порт прибора SA 3100. Для обработки данных применяли следующие модели: Ленгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, t-график, Баррета-Джойнера-Халенду. Для расчета распределения пор было использовано уравнение Харкинса-Юра.

2.4.2 Определение размера частиц активной фазы методом просвечивающей электронной микроскопии

Микрофотографии композитов были получены с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris (FEI Company, США), работающего при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для микроскопирования готовили путем помещения

катализатора в эпоксидную смолу с последующим микротомированием (толщина среза 50 нм) при комнатной температуре. Микрофотографии были проанализированы с помощью пакета программного обеспечения Adobe Photoshop и Scion Image Processing Toolkit.

2.4.3 Определение состава поверхности композитов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Для установления качественного состава поверхности и определения валентного состояния металла была проведена РФЭС образцов. РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН оснащенного анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD (Specs, Германия) и источника рентгеновских лучей XR-50 (Specs, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое Mg K α излучение ($h\nu = 1253,6$ эВ). Мощность источника излучения 250 Вт. Спектры записывали при давлении не выше $2 \cdot 10^{-6}$ Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов. В качестве референтного пика был использован пик C 1s (285,0 эВ). Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 0,5 эВ при энергии пропускания анализатора 80 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с шагом по энергии 0,05 эВ при энергии пропускания анализатора 7 эВ, что соответствует ПШПВ Ag 3d $_{5/2}$ (0,85 эВ).

2.5 Методика процесса деоксигенации анизол

Анизол был выбран в качестве модельного соединения бионефти, как один из простейших представителей фенольных эфиров. Эксперименты по деоксигенации анизол были проведены в мультиреакторной системе Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) (Рисунок 7). При проведении опыта точно взвешенное количество анизол растворяли в 30 мл растворителя. Раствор переносили в колбу реактора объемом 50 мл. К реакционной смеси

добавляли рассчитанное количество полимерсодержащего композита. Массу каталитической системы рассчитывали, исходя из заданного соотношения субстрат – металл катализатор. Реактор герметизировали и трижды продували азотом для удаления воздуха. Далее азот в реакторе заменяли смесью азот-водород или чистым водородом и реакционную смесь нагревали до рабочей температуры при постоянном перемешивании со скоростью 2000 оборотов мешалки в минуту. После достижения температуры реакции давление в реакторе повышалось в зависимости от температуры. Деоксигенацию анизола проводили, варьируя следующие условия: температура процесса – 240-300 °С, давление газовой смеси – 1,0-5,0 МПа, состав газовой смеси H_2-N_2 (об. % H_2) – 0-100, масса каталитической системы – 0,0500-0,2000 г, концентрация анизола – 0,1-0,6 моль/л, растворитель – гексан-пропанол-2 с объемной концентрацией пропанола-2 0-50 %.

2.6 Хроматографический анализ реакционной смеси

Анализ жидкой фазы продуктов реакции был осуществлен при помощи газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония) с хроматографической колонкой HP-1MS длиной 100 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Программирование температуры было осуществлено следующим образом: исходная температура 120°C выдерживалась в течение 5 мин, затем колонка была нагрета до 250°C со скоростью 5°C/мин, конечная температура колонки 250°C выдерживалась в течение 5 мин. Гелий (линейная скорость подачи – 20,8 см/с, давление – 253,5 кПа) был использован как газ-носитель. Температура инжектора – 280°C, температура источника ионов – 260°C; температура интерфейса – 280°C.

Для количественного определения концентраций компонентов реакционной смеси были построены калибровочные зависимости для анизола и основных продуктов деоксигенации (бензола, толуола, циклогексана, фенола).

На рисунке 9 представлена типичная хроматограмма и масс-спектры реагента и основных продуктов деоксигенации.

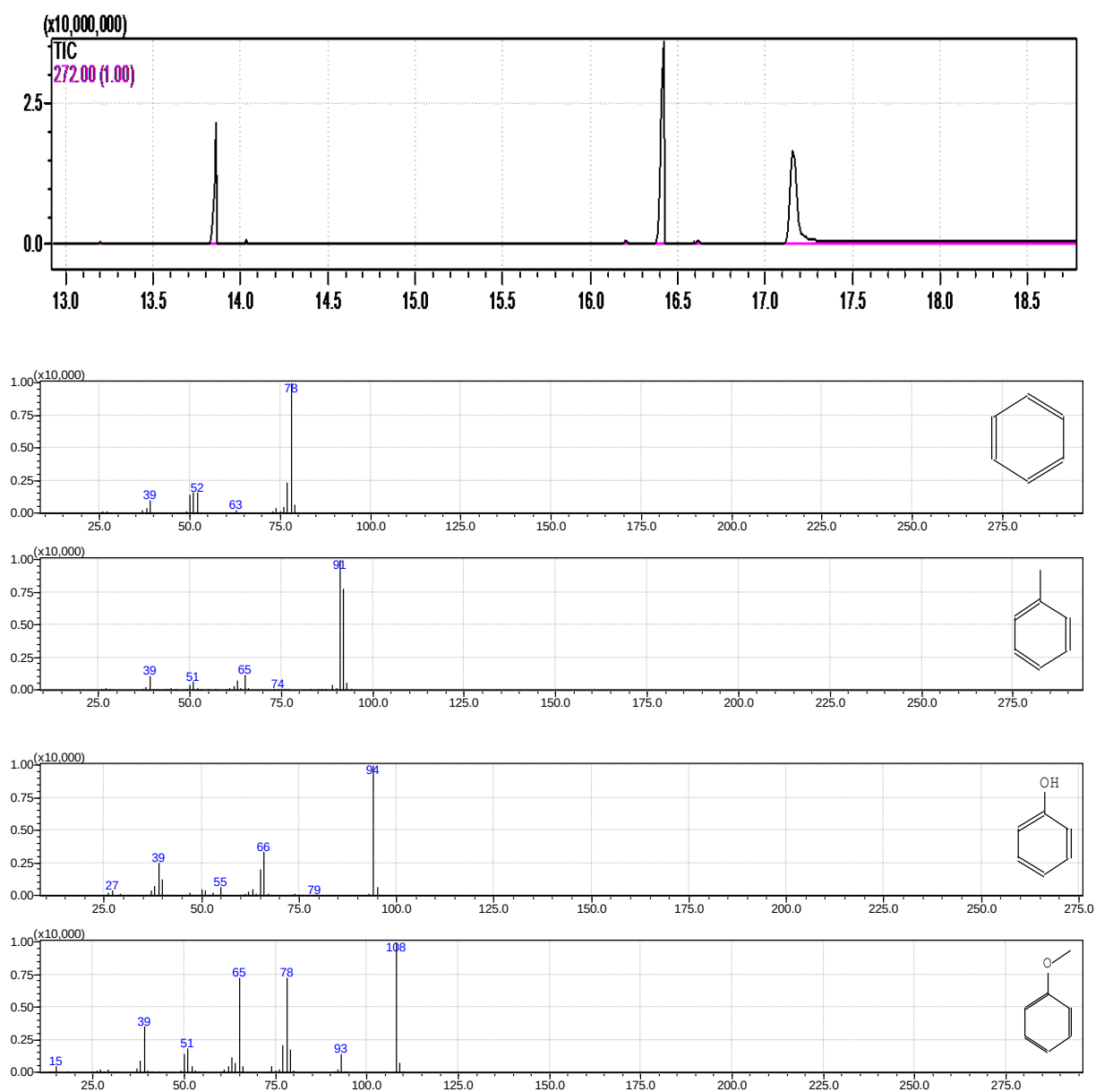


Рисунок 9 – Хроматограмма и масс-спектры компонентов реакционной смеси деоксигенации анизола

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Термодинамические параметры реакционной смеси в до-, суб- и сверхкритических условиях

3.1.1 Исследование парожидкостного равновесия в смесях н-гексан-пропанол-2 и анизол-н-гексан-пропанол-2

Знание данных по фазовому равновесию реакционных смесей важно как для понимания процессов, имеющих место в ходе протекания химических реакций, так и для последующего расчета тепловых балансов при проектировании оборудования и масштабировании процесса. В работе проведено экспериментальное исследование зависимости давления насыщенного пара реакционной смеси в зависимости от температуры и содержания компонентов. Несмотря на то, что процесс деоксигенации анизола в работе проводился при температурах и давлениях, превышающих параметры критической точки отдельных растворителей (Таблица 7), использование смеси компонентов может оказывать существенное влияние на переход системы в сверхкритическую область. Поэтому исследование фазового равновесия в процессе нагрева реакционной смеси также представляет интерес. В работе рассмотрены диапазоны температур 30-100 °С (вблизи температур кипения компонентов), 100-150 °С (докритическая область), 150-230 °С (субкритическая область) и 230-300 °С (около- и сверхкритическая область) [166([A4])].

Таблица 7 – Физические свойства компонентов реакционной смеси

Компонент	ρ_{20} , г/см ³	$T_{\text{кип}}$, °С	$T_{\text{кр}}$, °С	$P_{\text{кр}}$, атм
н-гексан	0,6600	68,0	234,7	29,61
пропанол-2	0,7851	82,4	235,6	50,01
анизол	0,9954	153,0	369,0	39,88

На рисунке 10 представлены зависимости давления насыщенного пара от температуры над чистыми растворителями [167]. Эти данные необходимы для последующего расчета энтальпий испарения и смешения при исследовании реакционной смеси, состоящей из анизол, н-гексана и пропанола-2.

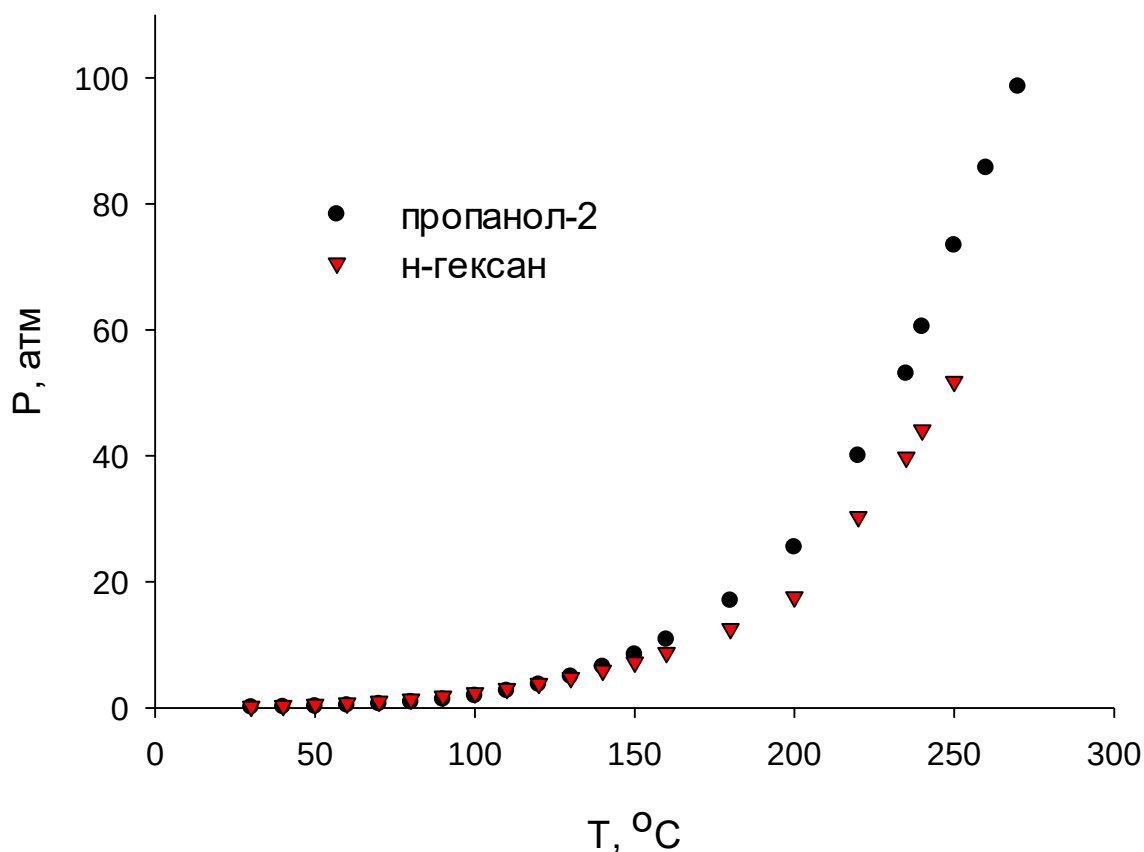


Рисунок 10 – Зависимость давления насыщенного пара над чистыми растворителями [167]

Исследование парожидкостного равновесия проводилось для смеси растворителей (н-гексан-пропанол-2) и для реакционной смеси, включающей модельное соединение бионефти (анизол). На рисунке 11 представлены зависимости давления насыщенного пара для смеси растворителей от температуры для смесей с различной мольной долей н-гексана.

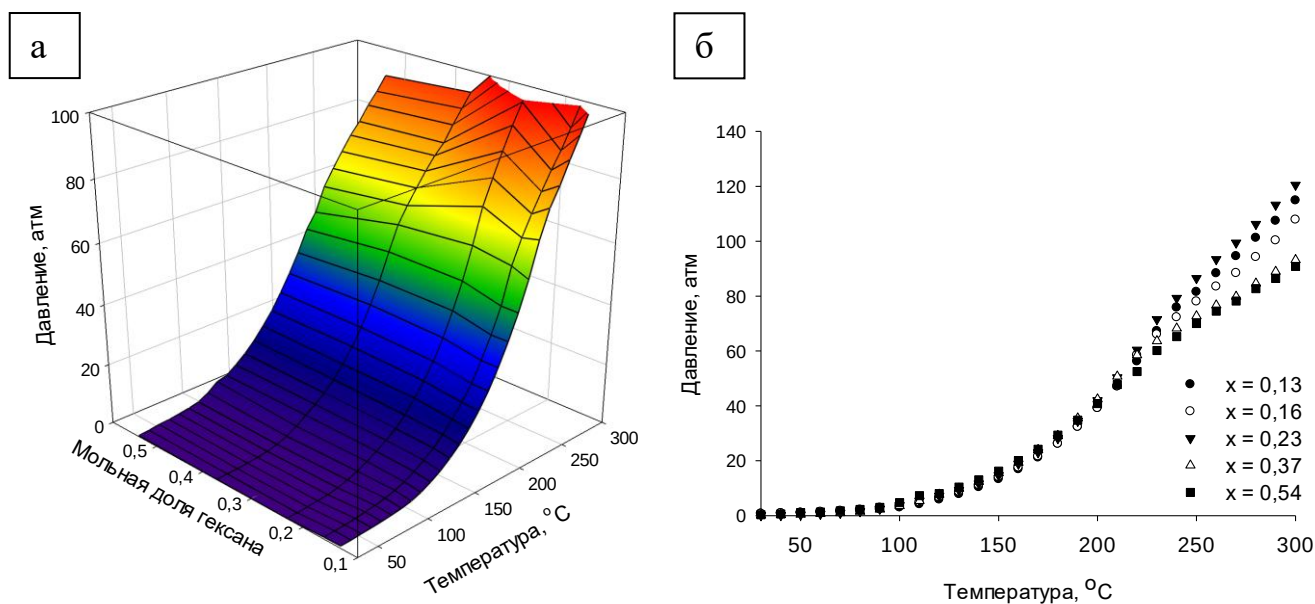


Рисунок 11 – Трехмерный (а) и двухмерные (б) графики зависимости давления насыщенного пара в смеси н-гексан-пропанол-2 при различном содержании н-гексана

Кривые Р-Т для смеси растворителей характеризуются положительным наклоном, что характерно для большинства соединений при переходе жидкость-пар. Давление насыщенного пара характеризуется наличием минимумов и максимумов в зависимости от состава смеси (положительных и отрицательных отклонений от закона Рауля), что хорошо видно на изотермах и изобарах (Рисунки 12, 13). Можно отметить, что с ростом содержания легкокипящего компонента (н-гексана) давление насыщенного пара увеличивается в диапазоне температур 30-200 °С. В сверхкритической области, наоборот, отмечено уменьшение давления насыщенного пара при увеличении содержания н-гексана. Для смеси, содержащей 23 мол. % н-гексана, в области температур 200-300 °С давление насыщенного пара характеризуется резким увеличением (Рисунок 12г) [166([A4])].

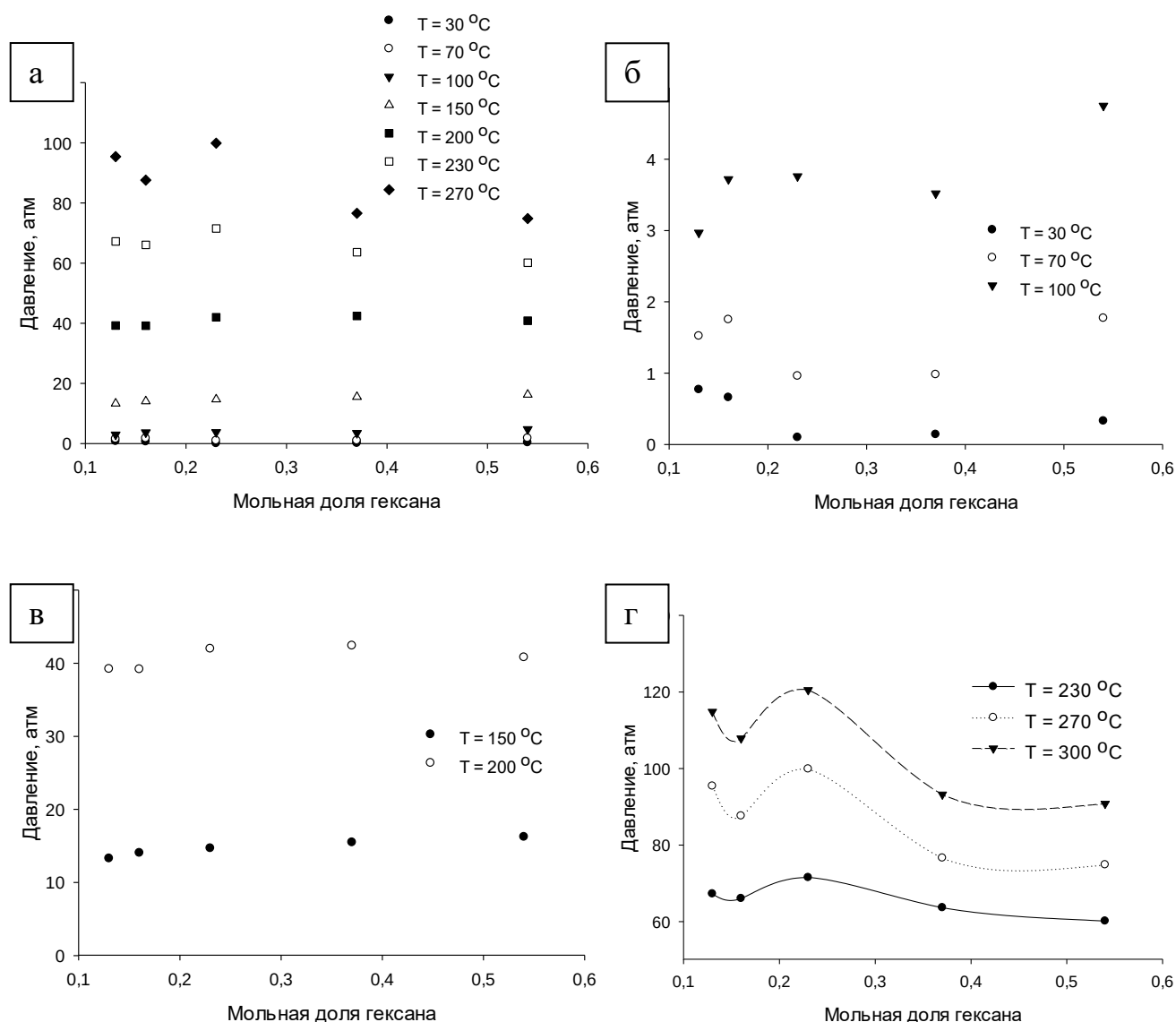


Рисунок 12 – Изотермы парожидкостного равновесия смесей н-гексан-пропанол-2: а – во всем диапазоне температур, б – в диапазоне 30-100 °С, в – в субкритической области, г – в около- и сверхкритической области

При температурах близких к температурам кипения компонентов (Рисунок 12б) зависимость давления насыщенного пара в целом подчиняется закону Рауля для реальных жидкостей. Наблюдаемые на рисунке 12г отклонения также показывают резкое возрастание давления насыщенного пара над раствором с мольной долей н-гексана 23 мол. % в около- и сверхкритическом диапазоне температур. При этом в субкритической области (Рисунок 12в) давление насыщенного пара практически не зависит от состава смеси [166([A4])].

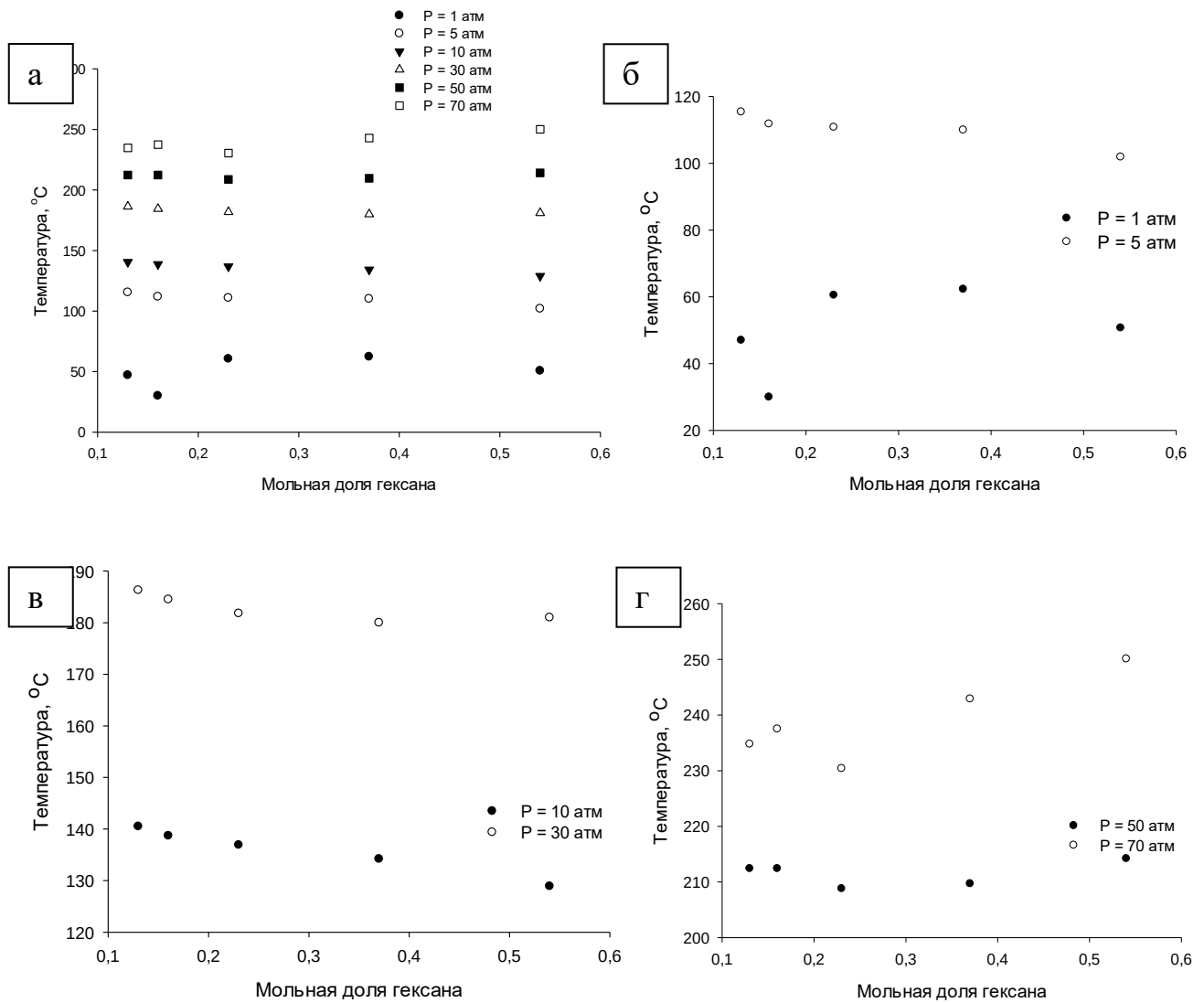


Рисунок 13 – Изобары парожидкостного равновесия смеси н-гексан-пропанол-2: а – во всем диапазоне давлений, б – при низких давлениях, в – при 10-30 атм, г – при 50-70 атм

Изобары исследуемых смесей также характеризуются наличием минимумов и максимумов, что особенно хорошо видно при атмосферном (Рисунок 13б) и высоких (Рисунок 13г) давлениях. При давлениях 5-30 атм (Рисунок 13в) зависимость более пологая и характеризуется снижением температуры кипения смеси при увеличении содержания легкокипящего компонента [166([A4])].

Аналогичные зависимости были получены для реакционной смеси, состоящей из н-гексана, пропанола-2 (в объемном соотношении 1:2) и анизола с различным содержанием последнего компонента (Рисунок 14).

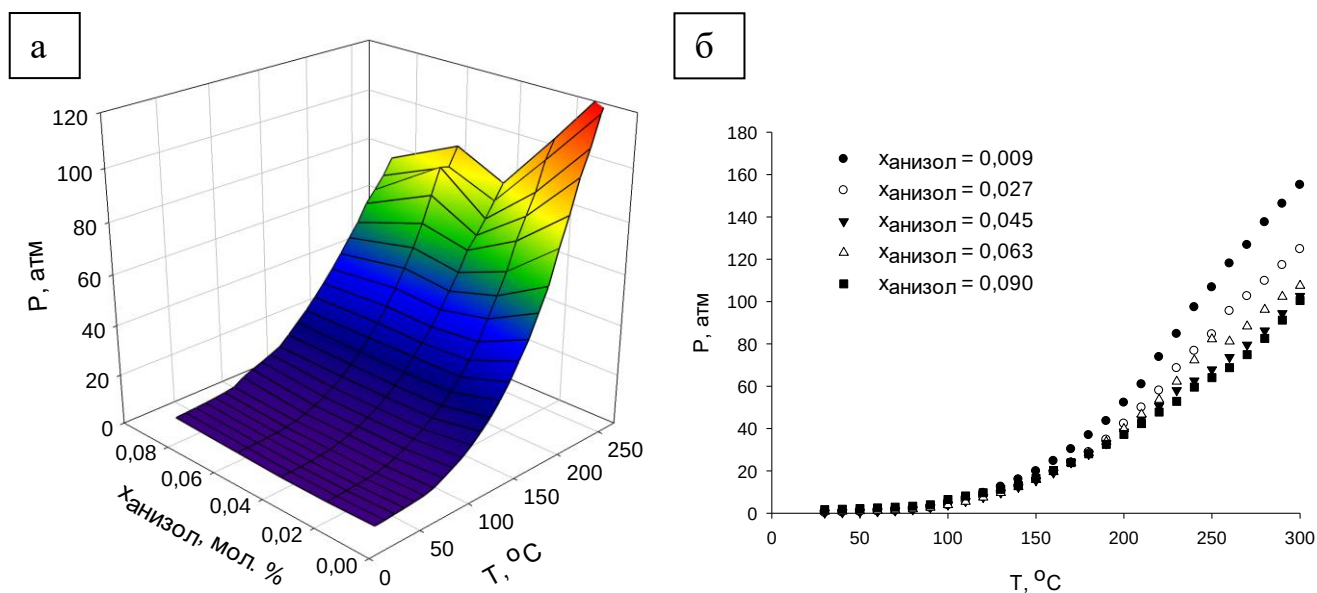


Рисунок 14 – Трехмерный (а) и двухмерные (б) графики зависимости давления насыщенного пара в смеси н-гексан-пропанол-2-анизол при различном содержании анизола

Давление насыщенного пара закономерно снижается с ростом содержания анизола в системе (Рисунок 14). При этом можно отметить, что для смеси с содержанием анизола 6,3 мол. % давление насыщенного пара оказалось выше, чем для системы с меньшим содержанием анизола (4,5 мол. %). При анализе изотерм полученных зависимостей (Рисунок 15) найдено, что при низких температурах (в области температур кипения компонентов смеси) зависимость давления насыщенного пара носит экстремальный характер с минимумом при содержании анизола 2,7-6,3 мол. %. В субкритической области эта зависимость частично сохраняется. В около- и сверхкритическом диапазоне температур отмечены явные минимум давления насыщенного пара при содержании анизола 4,5 мол. % и максимум при содержании анизола 6,3 мол. %. Максимум на кривых давления насыщенного пара может указывать на частичное расслоение системы. Таким образом для эффективного перехода реакционной смеси в сверхкритическую область содержание анизола не должно превышать 4,5 мол. %. При этом анализ парожидкостного равновесия позволяет заключить, что при температурах выше 240 °C (выше критической температуры растворителей)

давление пара в системе превышает критическое давление обоих растворителей. То есть можно заключить, что процесс проводится в сверхкритических условиях.

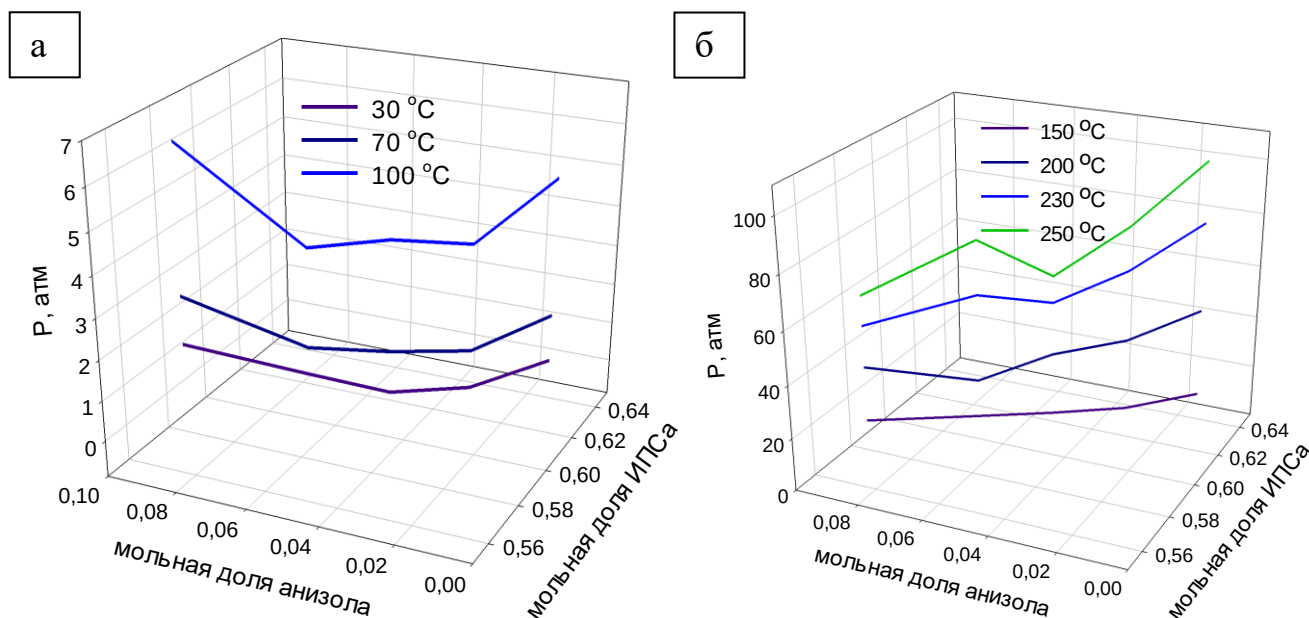


Рисунок 15 – Изотермы парожидкостного равновесия смеси н-гексан-пропанол-2-анизол: а – в диапазоне 30-100 °С, б – в суб-, около- и сверхкритической области

3.1.2 Расчет термодинамических параметров реакционной смеси

При расчете энтальпий испарения реакционной смеси использовался упрощенный способ, описанный в работах [168-170]. На основании уравнения 1 был рассчитан коэффициент сжимаемости паровой фазы как для чистого растворителя, так и для изучаемой смеси. Коэффициенты сжимаемости паровой фазы смесей н-гексан-пропанол-2 представлены в таблице 8. Коэффициенты сжимаемости паровой фазы смесей н-гексан-пропанол-2-анизол представлены в таблице 9.

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (1)$$

где Z – коэффициент сжимаемости паровой смеси; P – давление, атм; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 0,082 атм·л/(моль·К); V – объем паровой фазы, 0,05 л; n – количество вещества, моль.

Таблица 8 – Коэффициенты сжимаемости паровой фазы для смеси н-гексан-пропанол-2

$X_{\text{гексан}}, \text{ мол. \%}$	Диапазон температур, °С			
	30-100	100-150	150-230	230-300
0	0,049	0,202	0,759	2,093
13	0,065	0,344	1,026	1,162
16	0,095	0,354	1,064	1,182
23	0,136	0,384	1,156	1,307
37	0,142	0,458	1,208	0,849
54	0,167	0,468	1,140	1,025
100	0,109	0,259	0,475	1,735

Таблица 9 – Коэффициенты сжимаемости паровой фазы для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол

$X_{\text{анизол}}, \text{ мол. \%}$	Диапазон температур, °С			
	30-100	100-150	150-230	230-300
0,9	0,2	0,5	1,4	1,7
2,7	0,2	0,4	1,1	1,4
4,5	0,2	0,4	1,0	1,1
6,3	0,2	0,4	1,0	0,9
9,0	0,3	0,3	0,8	0,9

Коэффициент сжимаемости увеличивается с ростом температуры как для индивидуального компонента, так и для смеси растворителей. Снижение коэффициента сжимаемости в сверхкритическом диапазоне температур наблюдается для смеси, содержащей 37 мол. % н-гексана. Так как для большинства веществ в сверхкритическом состоянии коэффициент сжимаемости принимает высокие значения (>1) [171-172], можно заключить, что указанная

смесь не переходит в сверхкритическое состояние при температурах выше критических. Таким образом, увеличение содержания н-гексана в смеси выше 37 мол. %, что соответствует объемному соотношению компонентов 1:1, нецелесообразно для проведения процесса деоксигенации.

Аналогично, увеличение содержания н-гексана в смеси приводит к увеличению коэффициента сжимаемости в диапазоне температур 30-100, 100-150 °С. В около- и сверхкритической области отмечено уменьшение Z при содержании н-гексана 37 мол. %, что позволяет заключить ограниченность перехода смесей в сверхкритическое состояние.

Для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол отмечено увеличение коэффициента сжимаемости с ростом температуры и незначительное его снижение с ростом содержания анизола в определенном диапазоне температур. В сверхкритической области значение коэффициента сжимаемости выше 1 для смесей с содержанием анизола до 4,5 мол. %. При увеличении содержания анизола коэффициент сжимаемости уменьшается, что может указывать на ограниченную возможность перехода системы в сверхкритическое состояние. Последнее также согласуется с данными, представленными по исследованию парожидкостного равновесия в п. 3.1.1.

На основании полученных зависимостей давления насыщенного пара реакционной смеси от состава и температуры были рассчитаны энтальпии испарения и смешения компонентов в температурных регионах 30-100, 100-150, 150-230, 230-300 °С. Расчет энтальпий испарения проводился на основании уравнения Клаузиуса-Клапейрона при построении графиков зависимости $\ln P = f(1/T)$. Энтальпия испарения рассчитывалась по уравнению 2.

$$\Delta H_{\text{исп}} = R \cdot Z \cdot \frac{\partial \ln P}{\partial T} \quad (2)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпия испарения, кДж/моль; $\partial \ln P / dT$ – тангенс угла наклона зависимости $\ln P = f(1/T)$; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); Z – коэффициент сжимаемости паровой смеси.

Расчет энтальпии смешения проводился на основании уравнения 3 и рассчитанных энтальпий испарения чистых компонентов, полученных при анализе рисунка 10 [173]. Для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол при расчете энтальпии смешения энтальпия испарения анизола не принималась во внимание ввиду низкого содержания этого компонента.

$$\Delta H_{\text{исп смеси}} = \sum \Delta H_{\text{исп } i} \cdot x_i - \Delta H_{\text{см}} \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{исп смеси}}$ – энтальпия испарения смеси, кДж/моль; $\Delta H_{\text{исп } i}$ – энтальпия испарения чистого компонента, кДж/моль; x_i – мольная доля i -го компонента%; $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, кДж/моль.

Полученные значения энтальпий испарения и смешения для смеси н-гексан-пропанол-2 представлены в таблице 10. Значения энтальпии испарения смеси характеризуются увеличением при переходе в около- и сверхкритический диапазон температур для всех исследуемых систем. Однако отмечено снижение энтальпии испарения в сверхкритическом регионе. В диапазоне температур около температур кипения компонентов и в субкритической области энтальпия испарения для смесей с содержанием н-гексана выше 37 мол. % перестает зависеть от состава. Аналогичная зависимость наблюдается в околокритическом регионе для смесей с содержанием н-гексана выше 23 мол. %. Энтальпия смешения, в свою очередь, резко возрастает при переходе в сверхкритический регион, что хорошо согласуется с литературными данными [171, 172].

Таблица 10 – Энтальпии испарения и энтальпии смешения для смеси н-гексан-пропанол-2

X _{гексан} , мол. %	Диапазон температур, °С							
	30-100		100-150		150-230		230-300	
	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{см}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{см}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{см}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{см}}$, кДж/моль
0	2,1	-	7,9	-	28,6	-	89,5	-
13	1,1	1,1	14,1	-6,2	37,2	-10,4	21,1	65,1
16	2,1	0,0	12,8	-5,0	37,6	-11,3	16,7	68,7
23	6,9	-4,5	13,9	-5,1	40,6	-15,3	23,4	60,3
37	5,4	-2,9	18,0	-10,2	40,5	-17,2	11,3	68,8
54	5,4	-2,6	14,6	-6,9	34,1	-13,1	14,7	61,1
100	3,3	-	7,5	-	14,5	-	64,2	-

Исходя из значений энтальпии смешения были также рассчитаны энергия Гиббса смешения и термодинамические коэффициенты активности н-гексана и пропанола-2 в смеси. Энтропия смешения рассчитывалась, исходя из предположения образования регулярного раствора. Формулы для расчетов представлены ниже (4-7). Результаты расчетов представлены в таблицах 11 и 12.

$$\Delta S_{\text{см}} = -(R \cdot \ln(x_{\text{гекс}})) \cdot x_{\text{гекс}} + (R \cdot \ln(1 - x_{\text{гекс}})) \cdot (1 - x_{\text{гекс}}) \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \cdot \Delta S_{\text{см}} \quad (5)$$

$$\gamma_{\text{гекс}} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_{\text{см}}}{RT}\right)}{x_{\text{гекс}}} \quad (6)$$

$$\gamma_{\text{ипс}} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_{\text{см}}}{RT}\right)}{x_{\text{ипс}}} \quad (7)$$

где $\Delta S_{\text{см}}$ – энтропия смешения, Дж/моль·К; $\Delta H_{\text{см}}$ – энтальпия смешения, кДж/моль; $\Delta G_{\text{см}}$ – энергия Гиббса смешения, кДж/моль; R – универсальная

газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); Т – температура, К; $x_{\text{гекс}}$ – мольная доля н-гексана; $x_{\text{ИПС}}$ – мольная доля пропанола-2; $\gamma_{\text{гекс}}$ – термодинамический коэффициент активности н-гексана; $\gamma_{\text{ИПС}}$ – термодинамический коэффициент активности пропанола-2.

Таблица 11 – Энтропия и энергия Гиббса смешения для смеси н-гексан-пропанол-2

$x_{\text{гексан}}, \text{ мол. \%}$	$\Delta S_{\text{см}}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$	$\Delta G_{\text{см}}, \text{ кДж/моль}$			
		30-100 °С	100-150 °С	150-230 °С	230-300 °С
13	1,2	0,8	-6,7	-11,0	64,3
16	1,2	-0,2	-5,5	-11,9	68,0
23	1,1	-4,8	-6,6	-15,8	59,6
37	0,6	-3,1	-10,5	-17,5	68,5
54	-0,2	-2,5	-6,8	-12,9	61,3

Таблица 12 – Термодинамические коэффициенты активности н-гексана и пропанола-2 в смеси

$x_{\text{гексан}}, \text{ мол. \%}$	Диапазон температур, °С							
	30-100		100-150		150-230		230-300	
	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$
13	10,5	1,6	1,1	0,2	0,6	0,1	$5,7 \cdot 10^6$	$8,5 \cdot 10^5$
16	5,8	1,1	1,3	0,2	0,4	0,1	$9,9 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$
23	0,6	0,2	0,7	0,2	0,1	0,1	$1,2 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^5$
37	0,8	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	$4,7 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$
54	0,7	0,8	0,3	0,3	0,1	0,1	$7,1 \cdot 10^5$	$8,3 \cdot 10^5$

Исходя из полученных данных, можно отметить, что образование растворов н-гексан-пропанол-2 термодинамически не затруднено в диапазоне температур 30-230 °С. В сверхкритической области (230-300 °С) значения избыточной энергии Гиббса (энергии Гиббса смешения) и термодинамического коэффициента активности резко возрастают, что указывает на переход системы в состояние сверхкритического флюида.

Аналогичные расчеты были проведены для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол. Полученные значения термодинамических параметров представлены в таблицах 13-15.

Таблица 13 – Энтальпии испарения и энтальпии смешения для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол

X _{анизол} , мол. %	Диапазон температур, °С							
	30-100		100-150		150-230		230-300	
	$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{см}$, кДж/моль	$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{см}$, кДж/моль	$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{см}$, кДж/моль	$\Delta H_{исп}$, кДж/моль	$\Delta H_{см}$, кДж/моль
0,9	5,1	-2,9	17,5	-9,8	44,0	-19,0	35,4	49,2
2,7	6,6	-4,4	15,5	-7,8	37,1	-11,4	28,8	54,5
4,5	7,5	-5,3	14,2	-6,7	26,8	-11,5	21,8	60,1
6,3	2,9	-0,8	15,4	-8,0	30,6	-5,8	17,0	63,6
9,0	3,3	-1,2	7,8	-0,6	20,8	3,4	21,2	57,3

Таблица 14 – Энтропия и энергия Гиббса смешения для смеси н-гексан-пропанол-2-анизол

X _{анизол} , мол. %	$\Delta S_{см}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{см}$, кДж/моль			
		30-100 °С	100-150 °С	150-230 °С	230-300 °С
0,9	-1,5	-2,3	-9,1	-18,1	50,1
2,7	-1,8	-3,7	-7,1	-10,5	55,5
4,5	-2,0	-4,5	-5,8	-10,5	61,2
6,3	-2,1	0,0	-7,0	-4,7	64,8
9,0	-2,4	-0,3	0,4	4,6	58,6

Как и в случае смеси растворителей при переходе в сверхкритическую область наблюдается резкое возрастание энтальпии смешения (Таблица 13), что указывает на переход системы в сверхкритическое состояние. При этом отмечено понижение энтальпии смешения при содержании анизола выше 4,5 мол. %. Анализ энергии Гиббса смешения (Таблица 14) и термодинамических

коэффициентов активности (Таблица 14) также показывает резкий рост в диапазоне температур выше критических точек растворителей. При более низких температурах также можно отметить положительное значение энергии Гиббса смешения для системы с содержанием анизола 9,0 мол. %. Последнее указывает на невозможность образования гомогенного раствора в суб- и окологкритическом диапазоне температур.

Таблица 15 – Термодинамические коэффициенты активности н-гексана, пропанола-2 и анизола в смеси

X _{анизол} , мол. %	Диапазон температур, °C											
	30-100			100-150			150-230			230-300		
	$\gamma_{\text{анизол}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{анизол}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{анизол}}$	$\gamma_{\text{гекс}}$	$\gamma_{\text{ИПС}}$	$\gamma_{\text{анизол}} \cdot 10^6$	$\gamma_{\text{гекс}} \cdot 10^5$	$\gamma_{\text{ИПС}} \cdot 10^5$
0,9	60,2	2,9	0,6	9,4	0,5	0,1	1,6	0,1	0,1	4,6	2,2	0,4
2,7	12,7	1,9	0,4	5,6	0,8	0,2	3,4	0,5	0,1	4,9	7,2	1,4
4,5	5,9	1,5	0,3	4,8	1,2	0,2	2,0	0,5	0,1	9,6	24,4	4,8
6,3	18,2	6,6	1,3	2,4	0,9	0,2	5,8	2,1	0,4	14,4	52,5	10,3
9,0	11,2	6,0	1,2	14,1	7,6	1,4	37,1	19,9	3,9	2,8	14,8	2,9

При анализе парожидкостного равновесия смесей н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол не только были рассчитаны термодинамические параметры исследуемых систем, но и найдены ограничения по их составу. Для эффективного перехода системы в сверхкритическое состояние соотношение н-гексан-пропанол-2 не должно превышать 1:2 по объему, а содержание анизола не должно превышать 4,5 мол. %.

3.2 Тестирование композитов в деоксигенации анизола в сверхкритических условиях

Согласно литературным данным, анизол в деоксигенации может подвергаться превращениям, схема которых указана на рисунке 16.

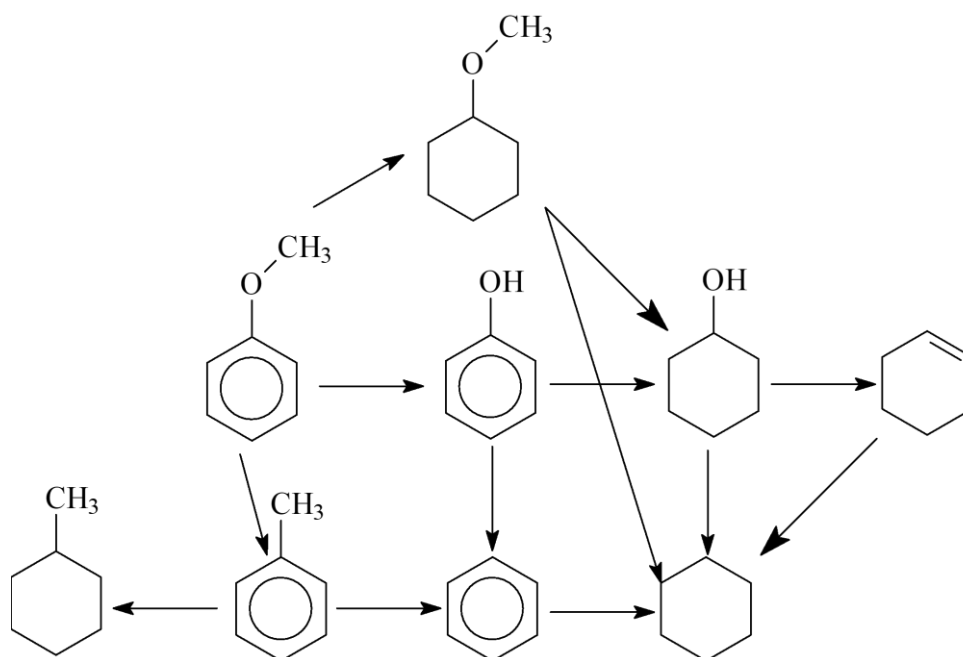


Рисунок 16 – Возможные пути превращения анизола в деоксигенации

Эксперименты по деоксигенации анизола в сверхкритических условиях проводились в реакторе высокого давления мультиреакторной системы Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) (Рисунок 7). Объем ячейки реактора составлял 50 мл. Для обеспечения эффективного перемешивания реакционной смеси в процессе нагрева и предотвращения образования зон локального перегрева скорость перемешивания в процессе деоксигенации устанавливалась равной 1200 об/мин. Деоксигенация анизола проводилась в присутствии каталитических систем, содержащих никель, кобальт, палладий и рутений [174([Б2])], нанесенных на сверхсшитый полистирол марки MN-270. Активный металл композита был выбран на основании литературных данных.

Тестирование композитов в деоксигенации анизола проводилось при условиях, выбранных на основании литературных данных и данных

парожидкостного равновесия: температура 250 °С, начальное давление смеси азот-водород 1,5 МПа, содержание водорода в газовой смеси 20 об. %. Концентрация анизола в растворителе составляла 0,31 моль/л или 2,7 мол. %. В качестве растворителя использовалась смесь н-гексан-пропанол-2 в объемном соотношении 1:2 (23 мол. % н-гексана). Масса катализатора подбиралась таким образом, чтобы обеспечить соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора. Сравнение каталитической активности композитов проводилось на основании приведенной скорости расходования анизола (8), а также селективности к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу) (9, 10), которые были выбраны в качестве целевых продуктов деоксигенации.

$$W_{\Pi} = \frac{(C_0 - C) \cdot V_{\text{см}}}{m_{\text{Ме}} \cdot \tau} \quad (8)$$

где W_{Π} – приведенная скорость расходования анизола, моль_{анизола}/Г_{металла}·мин; C_0 – начальная концентрация анизола, моль/л; C – концентрация анизола в момент времени τ , моль/л; $V_{\text{см}}$ – объем реакционной смеси, л; $m_{\text{Ме}}$ – масса металла в катализаторе, г; τ – время, мин.

$$S_{\text{Б}} = \frac{C_{\text{Б}}}{\sum C_i} \cdot 100\% \quad (9)$$

$$S_{\text{Т}} = \frac{C_{\text{Т}}}{\sum C_i} \cdot 100\% \quad (10)$$

где $S_{\text{Б}}$ – селективность к бензолу, %; $S_{\text{Т}}$ – селективность к толуолу, %; $C_{\text{Б}}$ – концентрация бензола в пробе, моль/л; $C_{\text{Т}}$ – концентрация толуола в пробе, моль/л; $\sum C_i$ – сумма концентраций продуктов деоксигенации в пробе, моль/л [175([АЗ])].

Для сравнения также были проведены эксперименты по некаталитической деоксигенации и деоксигенации в присутствии промышленной каталитической системы 2%Pd/C, а также композита, приготовленного методом пропитки

(2%Pd/MN-270-проп). Результаты экспериментов представлены в таблице 16 и на рисунке 17.

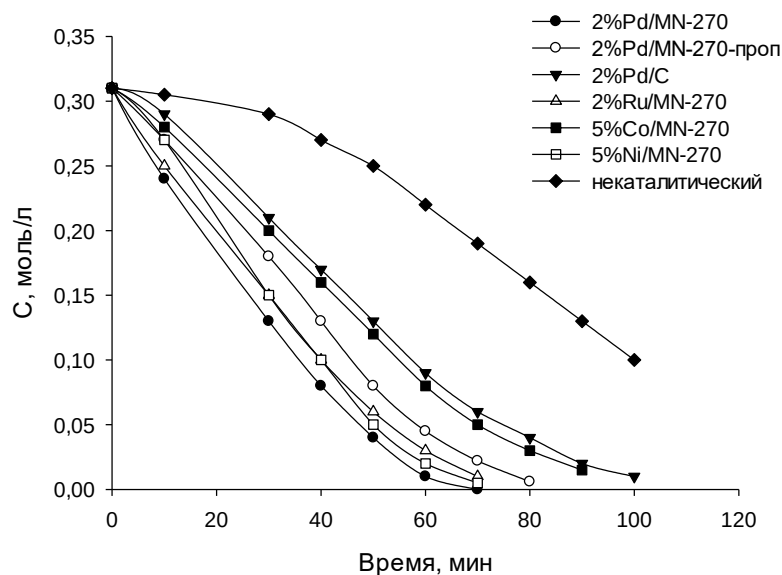


Рисунок 17 – Кривые расходования анизола во времени в присутствии синтезированных композитов

Таблица 16 – Активность композитов в деоксигенации анизола

Образец	W_{Π}^* , моль _{анизола} /г _{металла} ·мин	X^{**} , %	S_B^{***} , %	S_T^{***} , %
-	$1 \cdot 10^{-5}$	38,7	86,2	0,0
2%Pd/MN-270	0,055	96,8	59,3	33,0
2%Pd/MN-270-проп	0,019	92,9	59,6	27,4
2%Pd/C	0,012	80,6	57,0	34,1
2%Ru/MN-270	0,028	96,8	18,6	15,0
5%Co/MN-270	0,014	83,9	63,0	16,6
5%Ni/MN-270	0,021	98,4	16,2	13,4

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

Наиболее активными в деоксигенации анизола оказались композиты, содержащие палладий и рутений, синтезированные в субкритической воде. Никель- и кобальтсодержащие системы также проявляют довольно высокую активность, позволяя достичь более 80-90 % конверсии за 60 минут [162([A1])]. Палладийсодержащий композит, приготовленный методом пропитки по влагоемкости, и промышленный Pd/C проявляют более низкую активность по сравнению с аналогичной системой, полученной в среде субкритической воды.

Анализ расходования анизола во времени (Рисунок 17) показал, что для образцов 2%Pd/MN-270-проп, 2%Pd/C, 5%Co/MN-270, 5%Ni/MN-270 в начале процесса наблюдается участок с замедленной скоростью (так называемый индукционный период), что может быть связано с дополнительной активацией каталитической системы (в частности, с насыщением активных центров водородом).

Наиболее высокую селективность к образованию ароматических углеводородов проявили композиты, содержащие палладий в качестве активной фазы [176([B1])]. При этом селективность практически не зависит от метода приготовления композита и используемого носителя. Таким образом, носитель и метод синтеза оказывают влияние только на активность каталитической системы.

Чтобы проследить влияние металла на процесс деоксигенации анизола, были построены кривые накопления продуктов во времени, представленные на рисунках 18 и 19.

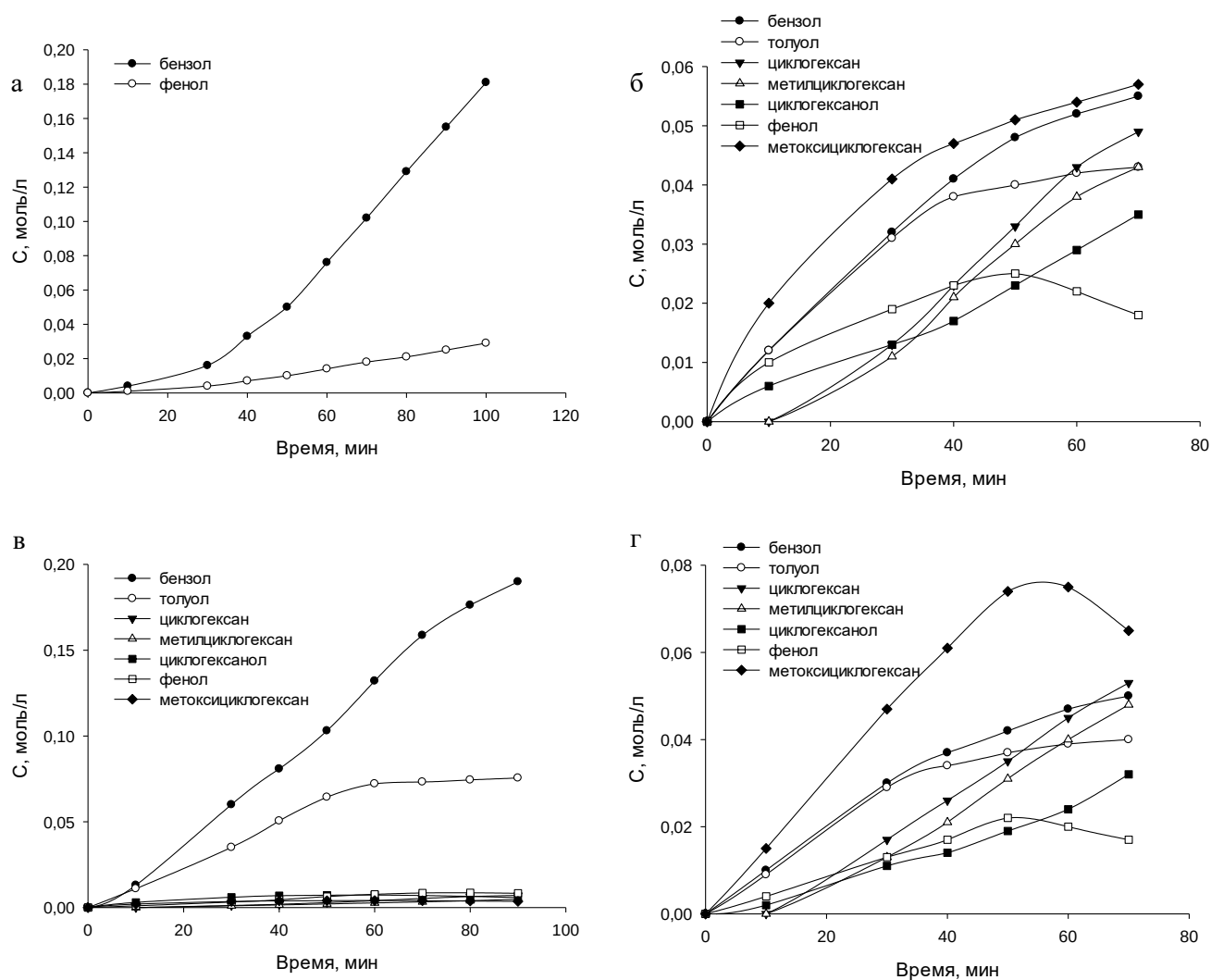


Рисунок 18 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизольа во времени: (а) некаталитический процесс; в присутствии композитов: (б) 2%Ru/MN-270; (в) 5%Co/MN-270; (г) 5%Ni/MN-270

Основными продуктами деоксигенации являются бензол, толуол, циклогексан, метилциклогексан. Также в жидкой фазе реакционной смеси присутствуют фенол, циклогексанол и вода. Анализ газовой фазы показал присутствие метана. При этом накопление метана коррелирует с образованием бензола и фенола, что указывает на протекание процессов гидрогенолиза С-О связей в анизольа (Рисунок 20а). Кроме того, в реакционной смеси обнаружен ацетон, образующийся в результате дегидрирования пропанола-2, используемого в качестве растворителя (Рисунок 20б).

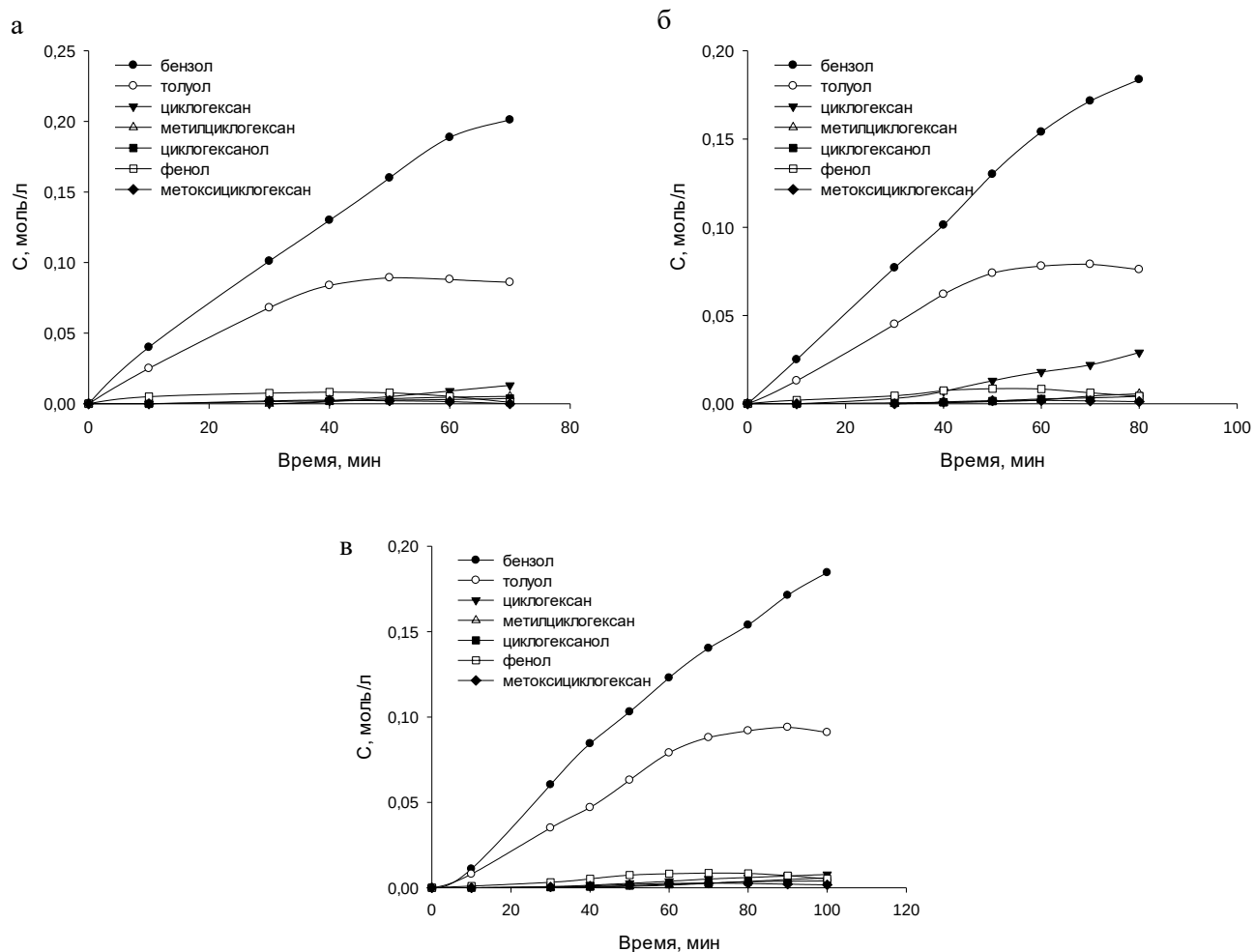


Рисунок 19 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизола во времени в присутствии палладийсодержащих композитов: (а) 2%Pd/MN-270; (б) 2%Pd/MN-270-проп; (в) 2%Pd/C

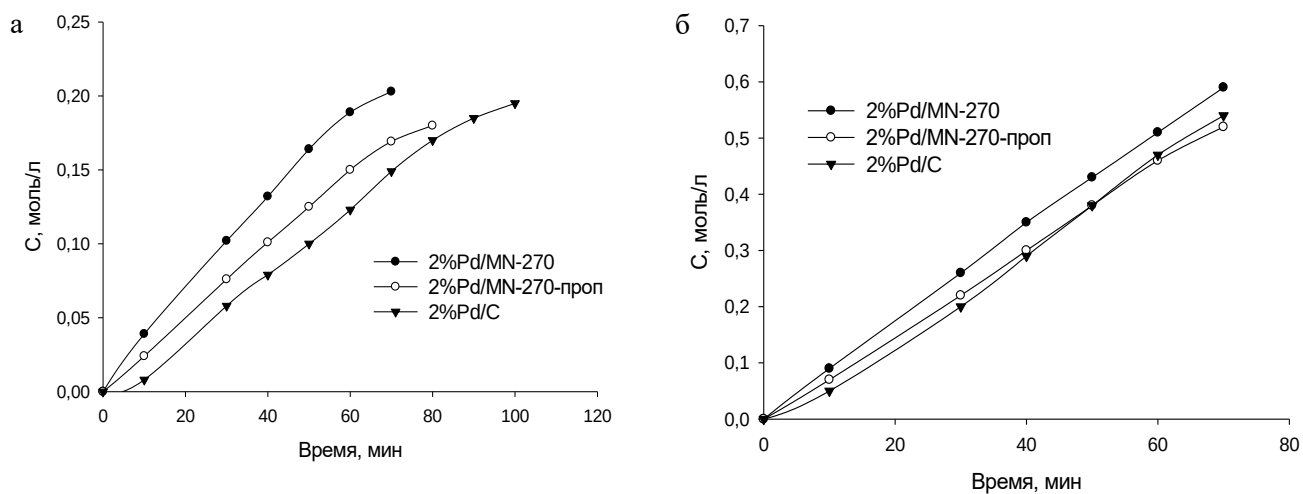


Рисунок 20 – Кривые накопления метана (а) и ацетона (б) во времени в присутствии палладийсодержащих композитов

Целевые продукты в случае данного исследования – бензол и толуол. При некаталитическом процессе в составе продуктов обнаружены только бензол и фенол, что указывает на протекание реакций деметоксилирования и деметилирования. Pd- и Co-содержащие композиты проявили высокую селективность к ароматическим углеводородам [176([B1])]. В этом случае основными реакциями являются деоксигенация и трансметилирование. Также наблюдается частичное деметилирование с образованием фенола, и гидрирование бензольного кольца, которое приводит к появлению в составе продуктов метоксициклогексана (прямое гидрирование), циклогексанола, циклогексана и метилциклогексана (гидрирование ароматических продуктов и фенола). При этом можно отметить, что в независимости от метода приготовления и типа носителя, основные пути реакции одинаковы для палладийсодержащих композитов (Рисунок 20). В присутствии Ru- и Ni-содержащих систем наблюдается более высокая селективность к циклическим продуктам. Это указывает на преимущественное протекание процессов гидрирования бензольного кольца, что можно объяснить высокой гидрирующей активностью Ru и Ni.

Также было исследовано влияние содержания палладия на процесс деоксигенации анизола в сверхкритических условиях. Полученные результаты представлены в таблице 17 и на рисунке 21.

Таблица 17 – Активность палладийсодержащих композитов в деоксигенации анизола

Образец	W_{Π}^* , МОЛЬ _{анизола} /Г _{металла} ·МИН	X^{**} , %	S_B^{***} , %	S_T^{***} , %
1%Pd/MN-270	0,049	96,5	61,2	33,4
2%Pd/MN-270	0,055	96,8	59,3	33,0
3%Pd/MN-270	0,059	100,0	56,0	31,2
4%Pd/MN-270	0,066	100,0	55,3	29,3
5%Pd/MN-270	0,075	100,0	49,8	29,0

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

Можно отметить, что увеличение содержания палладия в композите ведет к увеличению скорости расходования анизола, однако снижает селективность к ароматическим углеводородам за счет гидрирования ароматического кольца [177([Б6])]. При этом на рисунке 21 видно, что в первую очередь ускоряется реакция прямого гидрирования с образованием метоксициклогексанола. Вторичные реакции гидрирования, приводящие к накоплению циклогексана и метилциклогексана, также ускоряются.

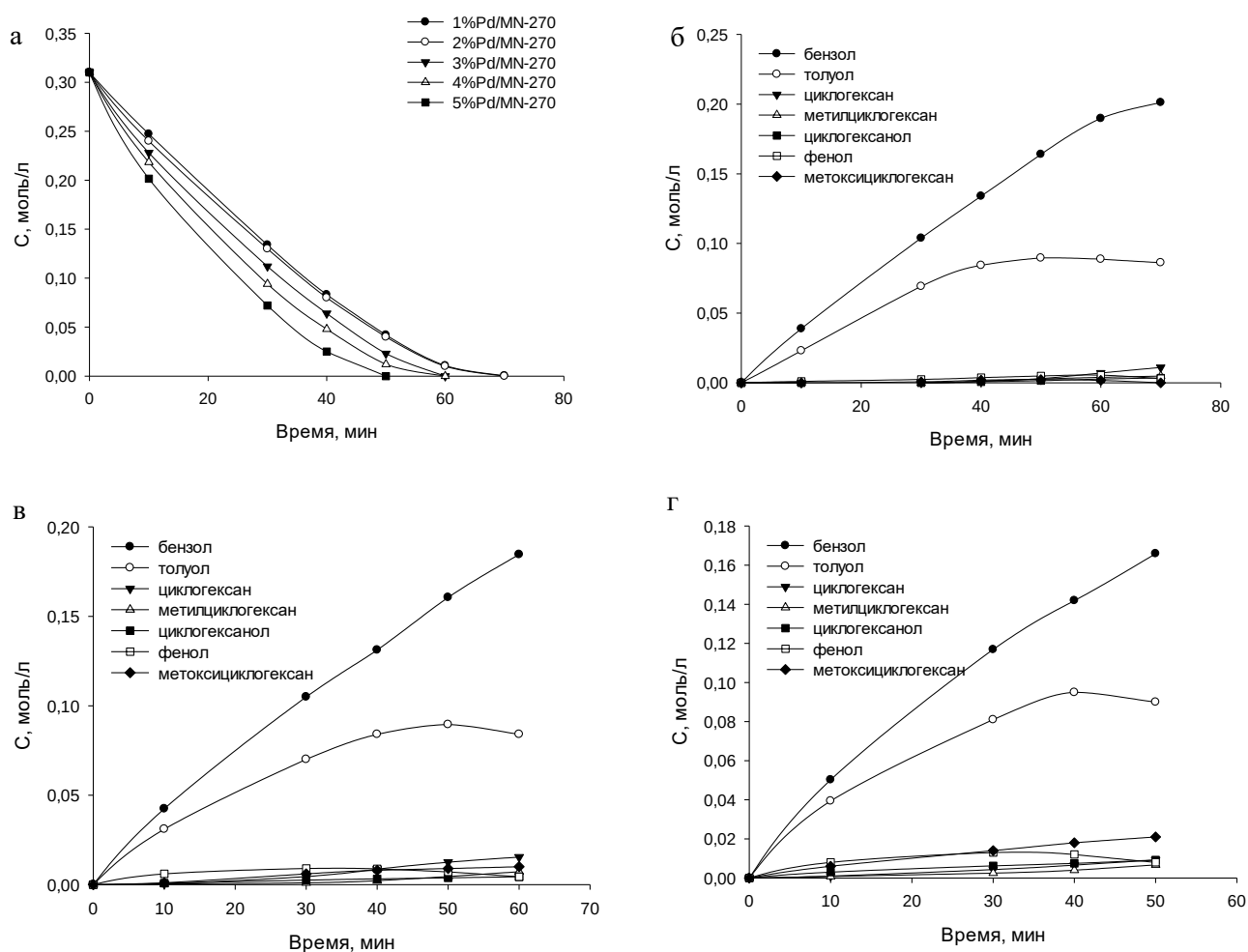


Рисунок 21 – Кривые расходования анизола (а) и накопления продуктов деоксигенации во времени в присутствии композитов с разным содержанием палладия: (б) 1%Pd/MN-270; (в) 3%Pd/MN-270; (г) 5%Pd/MN-270

На основании полученных данных для дальнейших исследований по влиянию условий на процесс деоксигенации был выбран образец 1%Pd/MN-270, в

присутствии которого наблюдалась наибольшая селективность к ароматическим соединениям (94,6 %).

3.3 Термодинамические расчеты процесса деоксигенации анизола

Основываясь на составе продуктов деоксигенации анизола, основными путями процесса являются следующие реакции:

1) деметоксилирование субстрата с получением бензола (схема 1);

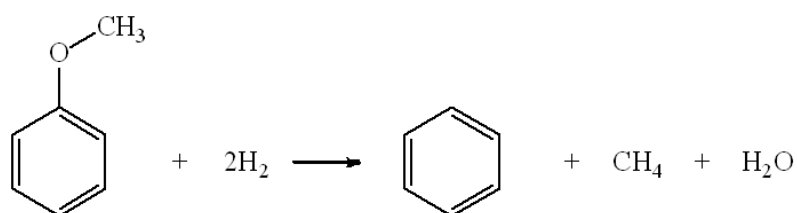


Схема 1 – Деметоксилирование анизола

2) трансметилирование анизола с последующей деоксигенацией с образованием толуола (схема 2);

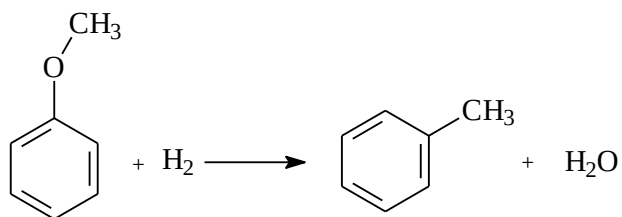


Схема 2 - Реакция образования толуола

3) деметилирование субстрата с получением фенола (схема 3);

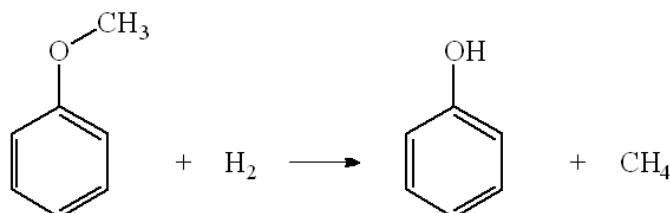


Схема 3 – Деметилирование анизола

4) гидрирование гидроксильной группы (деоксигенация) фенола с получением бензола (схема 4);

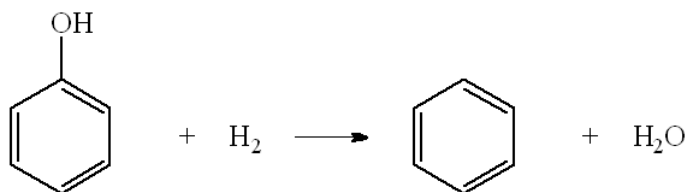


Схема 4 – Деоксигенация фенола с образованием бензола

5) гидрирование ароматического кольца бензола (схема 5);

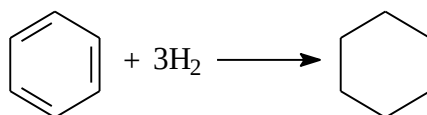


Схема 5 – Гидрирование бензола

6) гидрирование ароматического кольца толуола (схема 6);

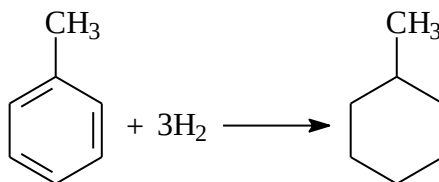


Схема 6 – Гидрирование толуола

7) гидрирование ароматического кольца фенола (схема 7);

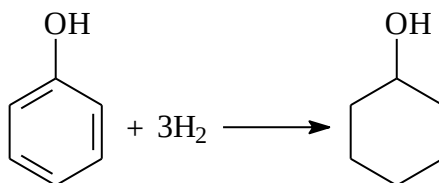


Схема 7 – Гидрирование фенола

8) гидрирование ароматического кольца субстрата с получением метоксициклогексана (схема 8).

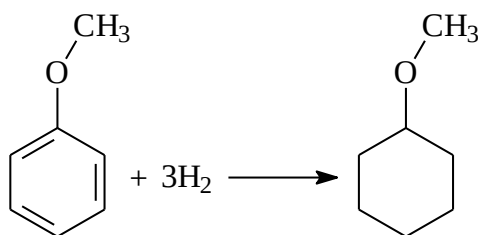


Схема 8 – Гидрирование анизола

Вычисление термодинамических параметров включает в себя определение ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T рассматриваемых реакций для каждого значения температуры в условиях заданного в исследовании диапазона.

3.3.1 Расчет ΔC_p основных путей реакции

Зависимость теплоемкости от температуры описывается полиномами следующего вида (уравнения 11, 12) [178]:

$$C_p = a + bT + cT^2, \quad (11)$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (12)$$

где a , b , c – коэффициенты, определяемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов; C_p – теплоемкость веществ, Дж/(моль·К); Δa , Δb , Δc – изменение коэффициентов в уравнении теплоемкости для реакции; ΔC_p – изменение теплоемкости реакции, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Значения коэффициентов a , b , c уравнения 11 для вычисления C_p для анизола, водорода, бензола, метана, воды, толуола представлены в таблице 18. [178, 179].

Таблица 18 – Коэффициенты уравнения C_p реагентов и продуктов деоксигенации анизола, находящихся в состоянии идеального газа

Вещество	Коэффициенты уравнения C_p		
	a	b	c
Анизол [179]	-39,6592	0,55080	-0,00030000
Водород [178]	29,0800	-0,00084	0,00000200
Бензол [178]	-33,9000	0,47187	-0,00029834
Метан [178]	17,4500	0,06046	0,00000112
Вода [178]	30,1200	0,01130	–
Толуол [178]	-33,8800	0,55705	-0,00034237

Общие формулы нахождения Δa , Δb , Δc показаны в уравнениях 13-15 [178].

$$\Delta a = \sum v_i a(\text{продукты}) - \sum v_i a(\text{исх. в} - \text{ва}) \quad (13)$$

$$\Delta b = \sum v_i b(\text{продукты}) - \sum v_i b(\text{исх. в} - \text{ва}) \quad (14)$$

$$\Delta c = \sum v_i c(\text{продукты}) - \sum v_i c(\text{исх. в} - \text{ва}) \quad (15)$$

где v_i – стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении химической реакции.

Результаты расчета Δa , Δb , Δc для реакций получения бензола и толуола, согласно схемам 1 и 2 представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Коэффициенты Δa , Δb , Δc для реакций образования бензола и толуола в ходе деоксигенации анизола

Реакция	Δa	Δb	Δc
Получение бензола	-4,8308	-0,00549	-0,00000122
Получение толуола	6,8192	0,01839	-0,00004437

Результаты вычисления ΔC_p согласно уравнению 12 в случае реакций, отраженных на схемах 1 и 2, для каждого значения температуры в сверхкритической области (240-300 °C) отражены в таблице 20.

Таблица 20 – Значения ΔC_p для реакций образования бензола и толуола в ходе деоксигенации анизола

Реакция	Температура, °C	ΔC_p , Дж/(моль · К)
Получение бензола	240	-7,97
	250	-8,04
	260	-8,10
	270	-8,17
	280	-8,24
	290	-8,31
	300	-8,38
Получение толуола	240	4,58
	250	4,30
	260	4,02
	270	3,72
	280	4,42
	290	3,11
	300	2,79

Анализ полученных значений ΔC_p показал, что для обоих случаев с увеличением температуры ΔC_p реакции уменьшается. При этом для реакции образования бензола изменение теплоемкости отрицательно, что указывает на то, что с ростом температуры тепловой эффект реакции снижается. Для процесса образования толуола ΔC_p , наоборот, положительно. То есть тепловой эффект реакции образования толуола с ростом температуры увеличивается.

3.3.2 Расчет ΔH_T основных путей реакции

Изменение энтальпии в ходе процесса при температуре, отличной от стандартной, рассчитывают по уравнению 16 [178].

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \Delta b \frac{T^2 - 298^2}{2} + \Delta c \frac{T^3 - 298^3}{3} \quad (16)$$

где ΔH_T^0 – тепловой эффект реакции при температуре Т, кДж/моль; ΔH_{298}^0 – стандартный тепловой эффект реакции, кДж/моль; Δa , Δb , Δc – изменение коэффициентов в уравнении теплоемкости для реакции; Т – температура, К.

Формула нахождения ΔH_{298}^0 представлена в виде уравнения 17 [178].

$$\Delta H_{298}^0 = \sum v_i \cdot \Delta H_{\text{обр},298}^0 (\text{продукты}) - \sum v_i \cdot \Delta H_{\text{обр},298}^0 (\text{исх. в} - \text{ва}) \quad (17)$$

где $\Delta H_{\text{обр},298}^0$ – стандартный тепловой эффект образования вещества, кДж/моль; v_i – стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении химической реакции.

Стандартные теплоты образования реагентов и продуктов $\Delta H_{\text{обр},298}^0$ реакций, представленных на схемах 1 и 2, приведены в таблице 21 [178, 180].

В соответствии с формулой 17 и данными таблицы 21 ΔH_{298}^0 (получения бензола) = -163,43 кДж/моль, ΔH_{298}^0 (получения толуола) = -121,51 кДж/моль. Результаты вычисления ΔH_T для каждого значения температуры в диапазоне 240-300 °С – отражены в таблице 22.

Таблица 21 – Стандартные теплоты образования реагентов и продуктов образования бензола и толуола

Вещество	$\Delta H_{\text{обр.,298}}^0$, кДж/моль
Анизол [180]	-70,30
Водород [178]	0,00
Бензол [178]	82,93
Метан [178]	-74,85
Вода [178]	-241,81
Толуол [178]	50,00

Таблица 22 – Значения ΔH_T для реакций образования бензола и толуола в ходе деоксигенации анизола

Реакция	Температура, °C	ΔH_T , кДж/моль
Получение бензола	240	-164,99
	250	-165,07
	260	-165,15
	270	-165,23
	280	-165,32
	290	-165,40
	300	-165,48
Получение толуола	240	-120,05
	250	-120,00
	260	-119,96
	270	-119,92
	280	-119,89
	290	-119,85
	300	-119,82

Полученные данные согласуются с рассчитанными значениями ΔC_p реакций. При этом можно отметить, что изменение температуры не вносит значительного вклада в изменение энтальпии реакций.

3.3.3 Расчет ΔS_T основных путей реакции

Изменение энтропии в ходе процесса при температуре, отличной от стандартной, рассчитывают по уравнению 18 [178].

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \Delta c \frac{T^2 - 298^2}{2} \quad (18)$$

где ΔS_T^0 – изменение энтропии реакции при температуре T , Дж/(моль·К); ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К); Δa , Δb , Δc – изменение коэффициентов в уравнении теплоемкости для реакции; T – температура, К.

Формула нахождения ΔS_{298}^0 представлена в виде уравнения 19 [178].

$$\Delta S_{298}^0 = \sum v_i \cdot S_{298}^0(\text{продукты}) - \sum v_i \cdot S_{298}^0(\text{исх. в} - \text{ва}) \quad (19)$$

где S_{298}^0 – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К); v_i – стехиометрические коэффициенты компонентов в уравнении химической реакции.

Стандартные энтропии реагентов и продуктов S_{298}^0 реакций на схемах 1 и 2 представлены в таблице 23 [178, 181]. В соответствии с формулой 19 и данными таблицы 23, ΔS_{298}^0 (получения бензола) = 38,46 Дж/(моль·К), ΔS_{298}^0 (получения толуола) = 33,39 Дж/(моль·К). Результаты вычисления ΔS_T для каждого значения температуры в диапазоне 240-300°C отражены в таблице 24.

Таблица 23 – Стандартные энтропии реагентов и продуктов образования бензола и толуола

Вещество	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Анизол [181]	344,49
Водород [178]	130,58
Бензол [178]	269,20
Метан [178]	186,19
Вода [178]	188,72
Толуол [178]	319,74

Таблица 24 – Значения ΔS_T для реакций образования бензола и толуола в ходе деоксигенации анизола

Реакция	Температура, °С	ΔS_T , Дж/(моль · К)
Получение бензола	240	34,55
	250	34,39
	260	34,24
	270	34,09
	280	33,94
	290	33,79
	300	33,64
Получение толуола	240	37,18
	250	37,27
	260	37,34
	270	37,42
	280	37,48
	290	37,54
	300	37,59

С повышением температуры ΔS_T реакции образования бензола уменьшается, тогда как ΔS_T реакции образования толуола увеличивается.

3.3.4 Расчет ΔG_T основных путей реакции

Для вычисления ΔG_T актуально уравнение 20 (Шварцмана-Темкина) [178].

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2) \quad (20)$$

где ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса реакции при температуре Т, кДж/моль; ΔH_{298}^0 – стандартный тепловой эффект реакции, кДж/моль; ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии реакции, Дж/(моль·К); Δa , Δb , Δc – изменение коэффициентов в уравнении теплоемкости для реакции; M_0 , M_1 , M_2 – коэффициенты, зависящие от температуры и не зависящие от природы веществ; Т – температура, К.

Формулы нахождения величин M_0 , M_1 , M_2 отражены в уравнениях 21-23 [178].

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \quad (21)$$

$$M_1 = \frac{T}{2} + \frac{298^2}{2T} - 298 \quad (22)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2} \quad (23)$$

где Т – температура, К.

Рассчитанные коэффициенты M_0 , M_1 , M_2 для каждого значения температуры приведены в таблице 25.

Рассчитанные по формуле 20, при использовании данных таблицы 25 и значений ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 при различных температурах, величины ΔG_T представлены в таблице 26.

Таблица 25 – Значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 в зависимости от температуры исследования

Температура, °C	M_0	M_1	M_2
240	0,1241	45,05	16654,82
250	0,1323	48,40	18052,70
260	0,1405	51,81	19496,26
270	0,1488	55,27	20984,80
280	0,1571	58,79	22517,70
290	0,1655	62,37	24094,37
300	0,1739	65,99	25714,26

Таблица 26 – Значения ΔG_T для реакций образования бензола и толуола в ходе деоксигенации анизола

Реакция	Температура, °C	ΔG_T , кДж/моль
Получение бензола	240	-182,71
	250	-183,06
	260	-183,40
	270	-183,74
	280	-184,08
	290	-184,42
	300	-184,76
Получение толуола	240	-138,64
	250	-139,49
	260	-139,86
	270	-140,24
	280	-140,61
	290	-140,99
	300	-140,14

Из приведенных данных видно, что при увеличении температуры значения изменения энергии Гиббса реакций образования бензола и толуола уменьшаются. При этом ΔG для образования бензола оказалось гораздо ниже, чем ΔG для образования толуола. Последнее указывает на то, что процесс образования

бензола из анизола более энергетически выгоден, что согласуется с более высокой селективностью деоксигенации по бензолу.

3.4 Результаты характеристики палладийсодержащих систем деоксигенации

Композиты, содержащие палладий, нанесенный на СПС методом пропитки по влагеомкости и осаждением в субкритической воде, были проанализированы методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО. Для характеристики были выбраны каталитические системы с одинаковым содержанием палладия 2%Pd/MN-270 и 2%Pd/MN-270-проп с целью изучения влияния метода синтеза на формирование активной фазы.

Текстуальные свойства палладийсодержащих композитов была изучена методом низкотемпературной адсорбции азота. Сверхсшитый полистирол представляет собой мезопористый материал с узким распределением пор по размерам (менее 6 нм). На рисунке 22а представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для исходного полимера и палладийсодержащих композитов. Все кривые относятся к IV типу изотерм характерных для микромезопористых материалов. Для палладийсодержащих образцов наблюдается более яркая выраженность петли гистерезиса типа H4, которая характеризует полимолекулярную адсорбцию азота в порах бутылочного типа. При этом для композита, полученного методом пропитки по влагеомкости, петля гистерезиса более выражена, чем для композита, синтезированного в субкритической воде.

В работах [163-165] было показано, что воздействие воды в субкритических условиях (температура 200 °С, давление 6,0 МПа) приводит к увеличению содержания пор с размером 10-20 нм по сравнению с исходным полимером, при этом значительного уменьшения удельной площади поверхности полимера не наблюдается. В случае 2%Pd/MN-270 были получены аналогичные данные, как это можно отметить из рисунка 22б. Для композита, синтезированного методом

пропитки по влагоемкости увеличение содержания этих пор отмечено в меньшей степени. Последнее скорее всего связано с закупоркой устьев пор образующимися в них частицами палладийсодержащей фазы.

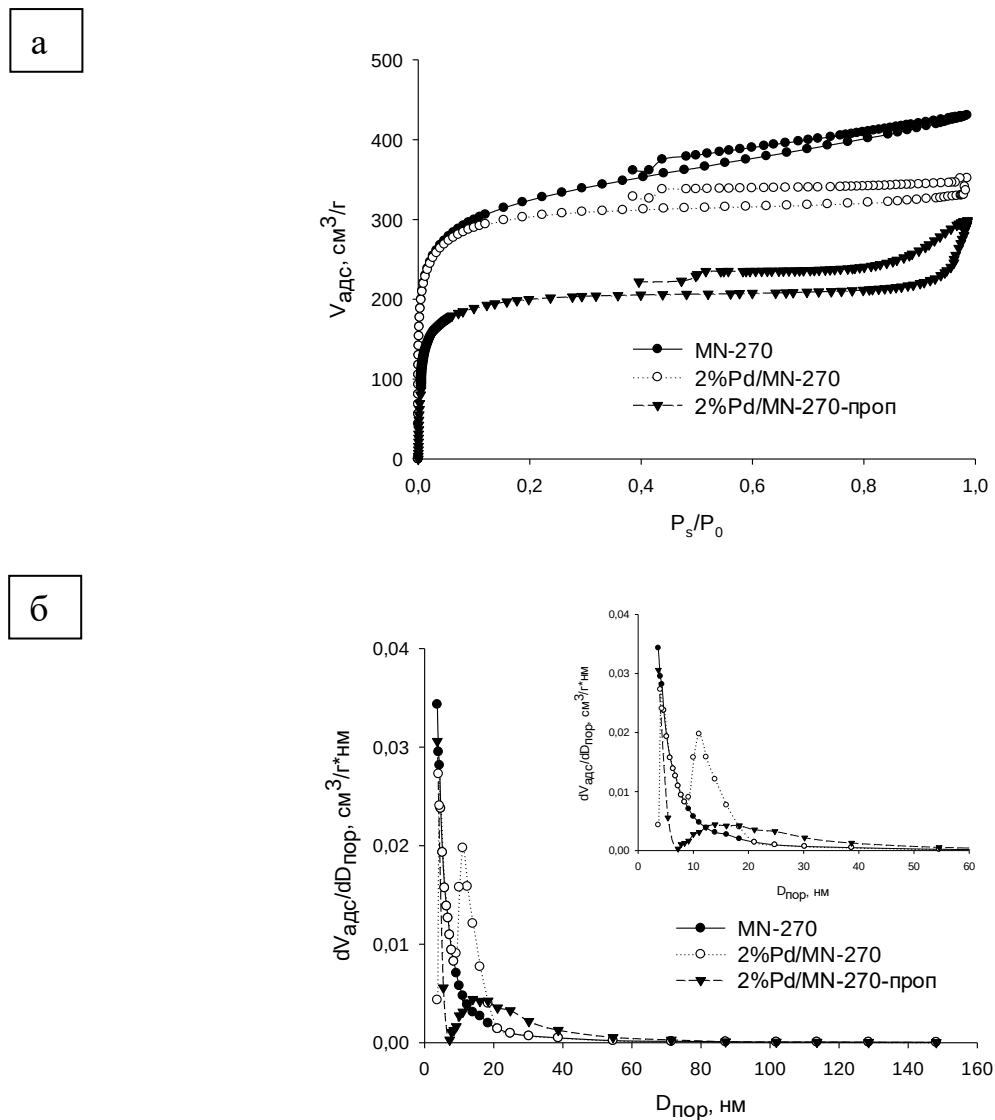


Рисунок 22 – Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для палладийсодержащих композитов

Удельная площадь поверхности композита 2%Pd/MN-270 изменяется незначительно при нанесении палладия (Таблица 27). Такая закономерность отличает образцы, полученные нанесением в среде субкритической воды, от аналогичных по составу композитов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости. При этом наблюдается резкое снижение площади поверхности

микропор, что согласуется с данными по распределению пор по размерам. Для композита 2%Pd/MN-270-проп, отмечено значительно меньшее снижение площади поверхности микропор, что указывает на образование палладийсодержащих частиц преимущественно в мезопорах.

Таблица 27 – Удельная площадь поверхности и объем пор палладийсодержащих композитов

№	Образец	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{Ленгмюр}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{t-график}}, \text{м}^2/\text{г}$
1	MN-270	0,89	1491	1373	288* 1121**
2	2%Pd/MN-270	0,84	1276	1164	515* 645**
3	2%Pd/MN-270-отр	0,72	1032	984	486* 522**
4	2%Pd/MN-270-проп	0,68	816	705	72* 630**
5	2%Pd/MN-270-проп-отр	0,51	417	392	58* 327**

* площадь поверхности по модели t-график

** площадь поверхности микропор

Для образцов композита после деоксигенации (2%Pd/MN-270-отр и 2%Pd/MN-270-проп-отр) площадь поверхности несколько снижается по сравнению со свежеприготовленными (строки 3 и 5), что объясняется присутствием адсорбированных компонентов реакционной смеси. При этом можно отметить, что в отличие от классического процесса деоксигенации, приводящего к значительному снижению удельной площади поверхности [182-186], в сверхкритической деоксигенации подобная тенденция не наблюдается.

Сравнение морфологии и размеров палладийсодержащих частиц проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 23а представлены электронные микрофотографии для образца композита,

полученного методом пропитки по влагоемкости. Можно отметить неравномерное распределение частиц и образование достаточно крупных (до 15 нм) агрегатов. На рисунке 23б представлены микрофотографии композита, полученного в среде субкритической воды. Отмечено равномерное распределение частиц палладийсодержащей фазы с размером 1,5-2 нм. При этом необходимо отметить более равномерное распределение частиц по размерам по сравнению с образцом 2%Pd/MN-270-проп.

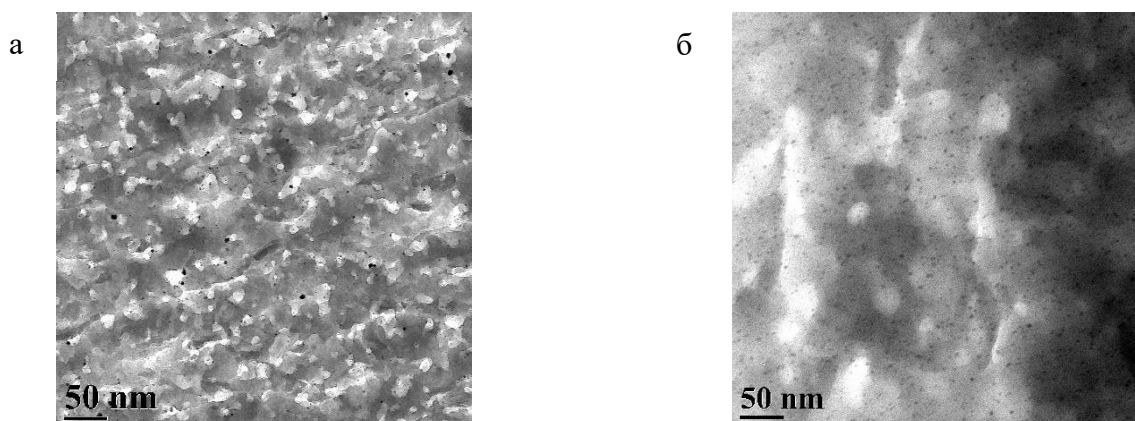


Рисунок 23 – Микрофотографии образцов 2%Pd/MN-270-проп (а) и 2%Pd/MN-270 (б)

Состав поверхности и состояние палладия на поверхности для синтезированных композитов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 24). Поверхность образцов содержит углерод, кислород, палладий и в следовых количествах – хлор, азот и кремний, которые являются типичными контаминантами поверхности (Таблица 28) [187([A2])].

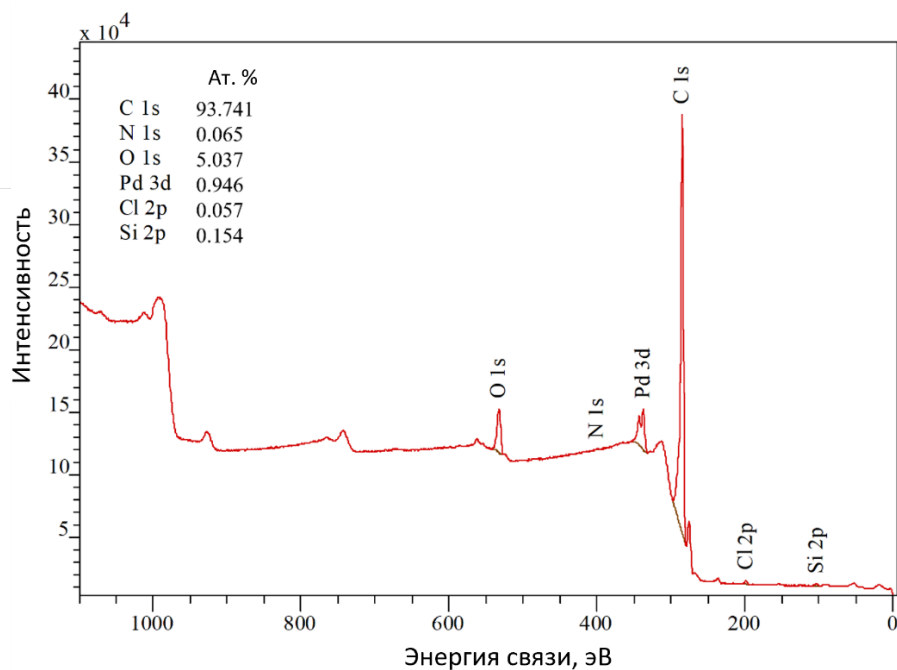
Таблица 28 – Состав поверхности палладийсодержащих композитов

Элемент	Содержание на поверхности, масс. %	
	2%Pd/MN-270	2%Pd/MN-270-проп
1	2	3
C	85,65	80,30
O	6,14	6,40

Продолжение таблицы 28

1	2	3
N	0,07	0,11
Pd	7,66	12,18
Cl	0,15	0,21
Si	0,33	0,81

а



б

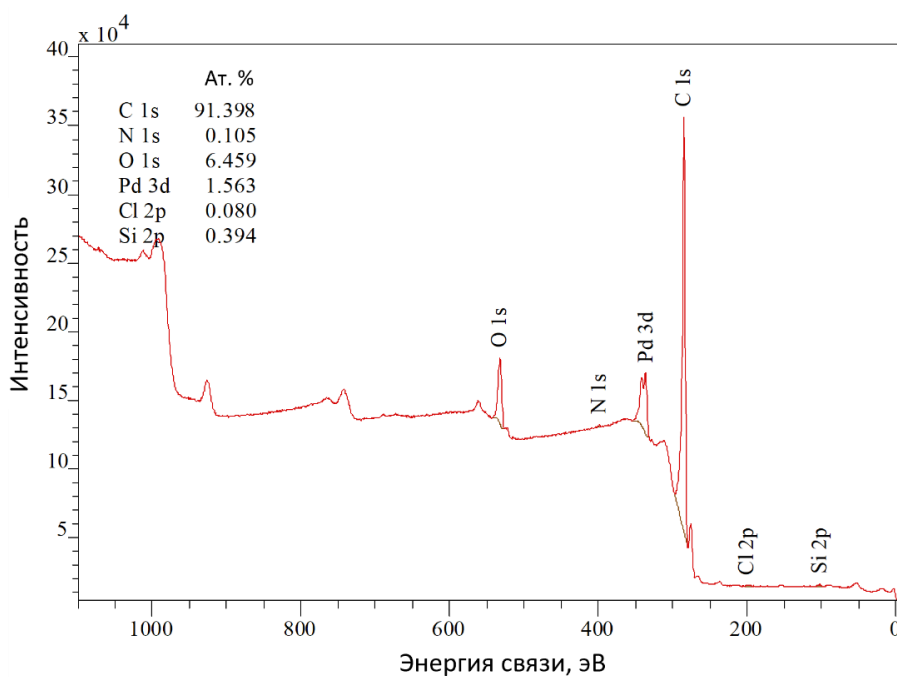


Рисунок 24 – Обзорные фотоэлектронные спектры палладийсодержащих композитов: а) 2%Pd/MN-270, б) 2%Pd/MN-270-проп

Полимер изначально содержит некоторое количество хлора на поверхности в связи с тем, что при его синтезе используются хлорсодержащие вещества [187([A2])].

Нужно отметить, что для образца, синтезированного в субкритической воде, содержание элементов-загрязнителей на поверхности ниже, чем для композита, полученного методом пропитки по влагоемкости. Это указывает на частичное вымывание загрязняющих компонентов с поверхности в условиях синтеза композита. Также можно отметить более высокое содержание палладия на поверхности 2%Pd/MN-270, что указывает на то, что при пропитке металлсодержащая фаза концентрируется на внешней поверхности полимера в большей степени. При синтезе композита в субкритической воде металл концентрируется как на поверхности, так и в порах носителя.

На рисунке 25 представлены спектры высокого разрешения подуровня Pd 3d для анализируемых композитов. После восстановления в токе водорода на поверхности композитов содержатся как окисленная, так и восстановленная формы палладия. Для образца 2%Pd/MN-270 содержание восстановленной формы Pd(0) гораздо выше, чем для образца 2%Pd/MN-270-проп. Это связано с тем, что синтез в субкритической воде формирует частицы палладийсодержащий фазы с меньшим размером, чем при пропитке. Последнее приводит к более легкому восстановлению металла. В образце 2%Pd/MN-270 палладий представлен металлическим Pd(0) и оксидом палладия (II) в соотношении 6,5:1 соответственно. В композите 2%Pd/MN-270-проп палладий находится в форме Pd(0), PdO, PdO₂, а также сплава PdO/Pd в соотношении 2,7:1:3,8:9,5.

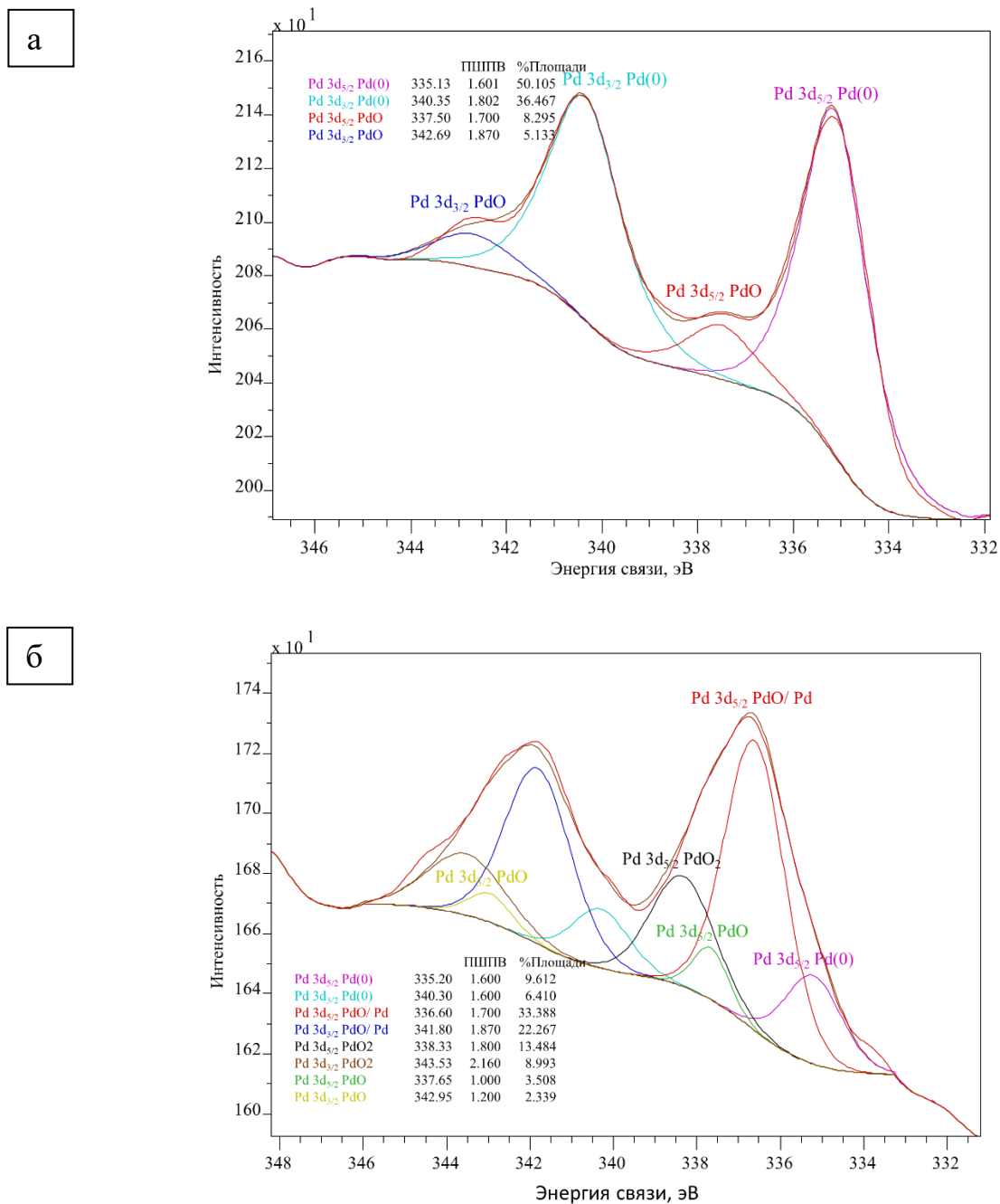
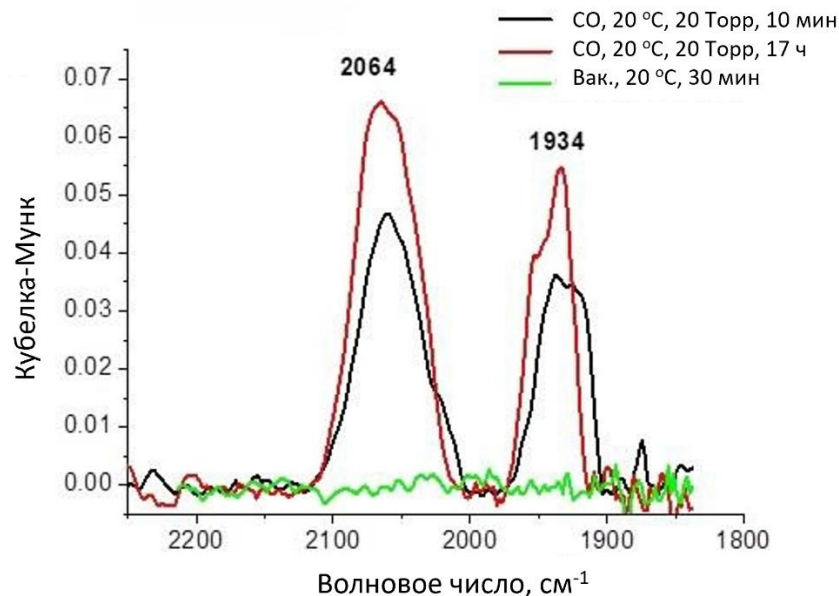


Рисунок 25 – Спектры высокого разрешения подуровня Pd 3d для палладийсодержащих композитов: а) 2%Pd/MN-270, б) 2%Pd/MN-270-проп

Для изучения строения активных центров композитов был проведен анализ методом ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного СО. На рисунке 26 представлены ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для восстановленных образцов.

а



б

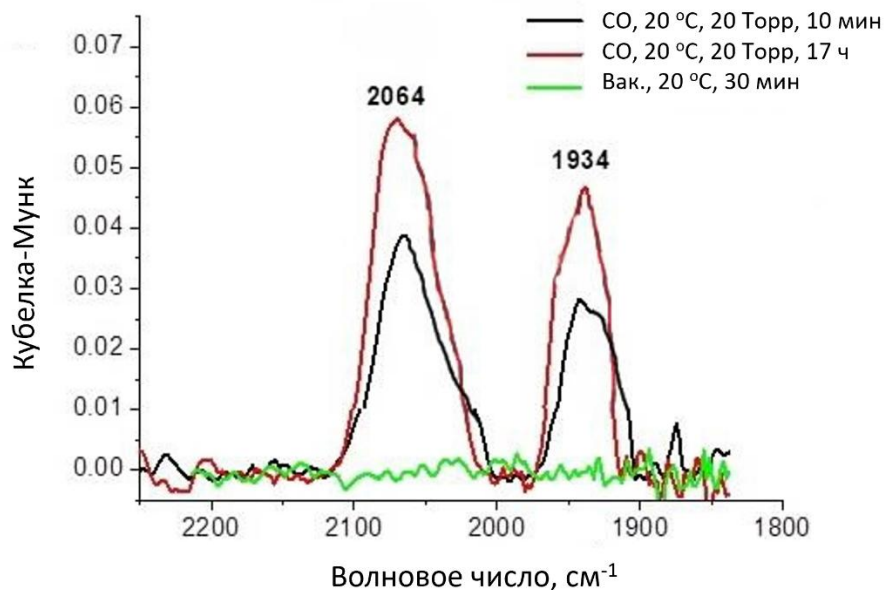


Рисунок 26 – ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО для палладийсодержащих композитов: а) 2%Pd/MN-270, б) 2%Pd/MN-270-проп

После адсорбции СО при комнатной температуре в спектрах палладийсодержащих композитов наблюдается две полосы поглощения СО при 2064 см^{-1} и при 1934 см^{-1} . При этом интенсивность первой полосы выше. Первая полоса поглощения принадлежит валентным колебаниям молекул СО,

адсорбированным в линейной форме на Pd(0). Вторая принадлежит мостиковой форме адсорбции CO на Pd/PdO. Можно отметить более высокую интенсивность полос поглощения CO для образца 2%Pd/MN-270, что согласуется с его более высокой активностью. При десорбции CO в вакуум при комнатной температуре в течение 30 мин из спектра исчезает обе формы адсорбции CO.

3.5 Подбор оптимальных условий проведения деоксигенации анизола

Оценка влияния условий проведения каталитической деоксигенации анизола осуществлялась на основании приведенной скорости расходования анизола при 50% конверсии, а также по селективности к ароматическим углеводородам (бензолу и толуолу). Эксперименты проводились в присутствии палладийсодержащего композита, синтезированного в субкритической воде 1%Pd/MN-270.

3.5.1 Подбор растворителя

Для оценки влияния состава растворителя на процесс деоксигенации анизола проводились эксперименты при температуре 250 °С, начальном давлении 1,5 МПа, содержании водорода в газовой смеси 20 об. %. Концентрации анизола в растворителе составляла 0,31 моль/л, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора. В качестве растворителя использовались н-гексан, пропанол-2 [177([Б6]), 188([Б3]), 189([Б5])] и смесь н-гексан-пропанол-2 с варьированием объемного соотношения 2:1, 1:1 и 1:2. Состав растворителя был выбран на основании данных, представленных в п. 3.1.

В таблице 29 представлено влияние растворителя на конверсию анизола и селективность к ароматическим углеводородам. Можно отметить, что при использовании чистого н-гексана процесс деоксигенации протекает медленнее, хотя селективность к бензолу оказалась высокой. Увеличение содержания пропанола-2 приводит к увеличению скорости конверсии анизола, что может

объясняться вовлечением растворителя в процесс.

Таблица 29 – Влияние растворителя на деоксигенацию анизола

Соотношение н-гексан:пропанол-2, об.	W_{Π}^* , МОЛЬ _{анизола} /Г _{металла} ·МИН	X^{**} , %	$S_{\text{Б}}^{***}$, %	$S_{\text{Т}}^{***}$, %
1:0	0,008	41,9	93,2	4,3
2:1	0,013	76,8	91,7	4,2
1:1	0,021	92,9	91,8	4,1
1:2	0,049	96,5	61,2	33,4
0:1	0,051	100,0	50,6	28,4

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

Известно, что пропанол-2 и другие низкомолекулярные спирты могут выступать донорами атомарного водорода. Включение изопропилового спирта в реакцию подтверждается присутствием ацетона в реакционной смеси. В этом случае оправданным является использование газовой атмосферы с невысокой концентрацией молекулярного водорода. Снижение потребления газообразного водорода при деоксигенации позволяет снизить себестоимость финального продукта. При использовании чистого пропанола-2 в качестве растворителя полная конверсия субстрата была достигнута за меньшее время, однако селективность к образованию ароматических углеводородов оказалась довольно низкой. В этом случае основными продуктами были циклогексанол и метоксициклогексан (Рисунок 27).

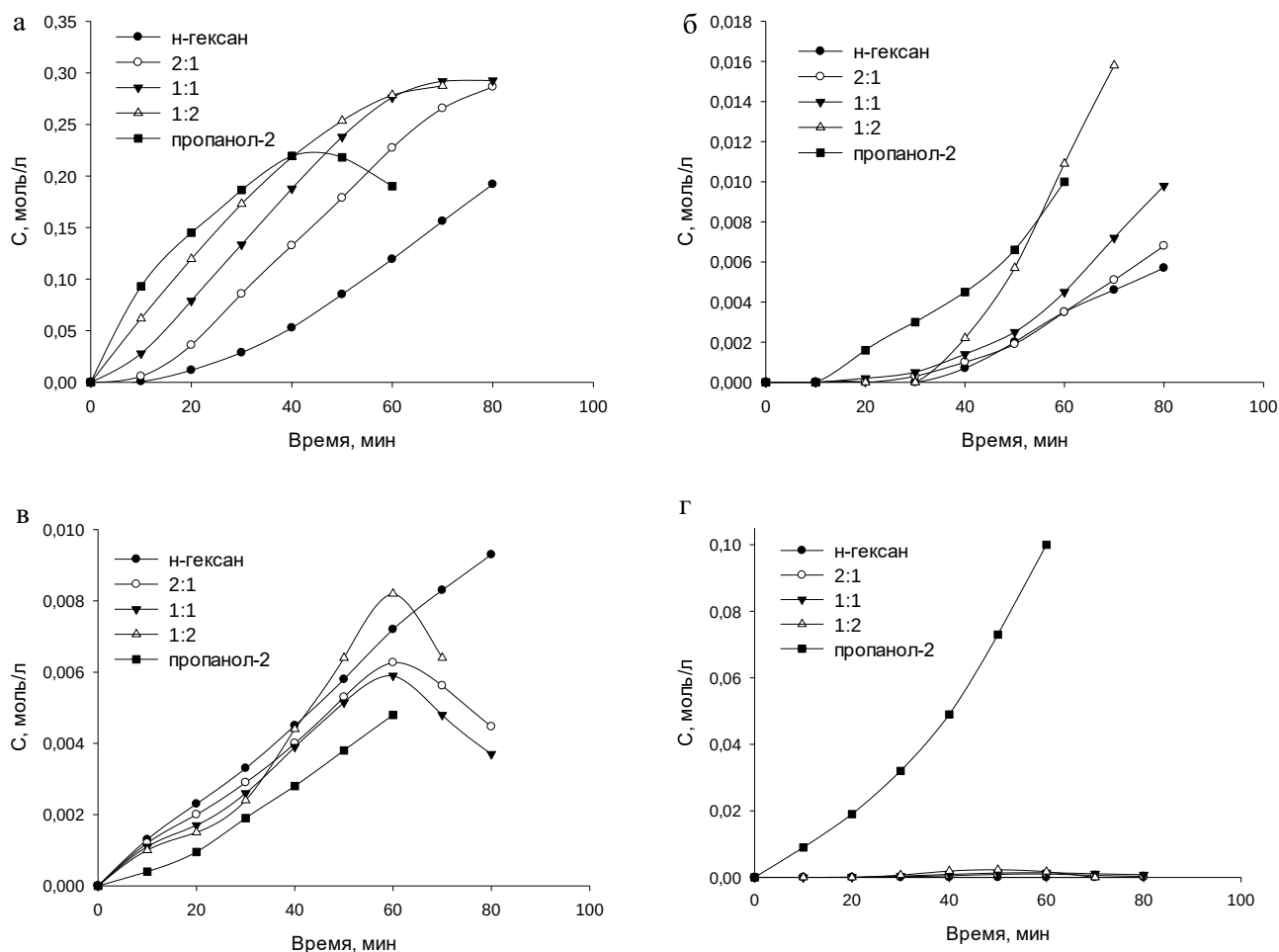


Рисунок 27 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизоль во времени при варьировании состава растворителя: а) бензол+толуол, б) циклогексан+метилциклогексан, в) фенол+циклогексанол, г) метоксициклогексан

3.5.2 Влияние скорости перемешивания и размера гранул каталитической системы

С целью устранения внутри- и внешнедиффузионных ограничений, которые возникают в гетерогенно-каталитических процессах, было изучено влияние скорости перемешивания реакционной смеси и размера гранул 1%Pd/MN-270 на скорость деоксигенации анизоль. Процесс проводился при температуре 250 °С, начальном давлении 1,5 МПа, содержании водорода в газовой смеси 20 об. %. Концентрации анизоль в растворителе составляла 0,31 моль/л, соотношение анизоль:металл 9,3 моль анизоль /г металла-катализатора. В качестве растворителя

использовалась смесь н-гексан-пропанол-2 с объемным соотношением 1:2. Полученные зависимости приведенной скорости расходования анизола от скорости перемешивания реакционной смеси и размера гранул 1%Pd/MN-270 представлены на рисунке 28.

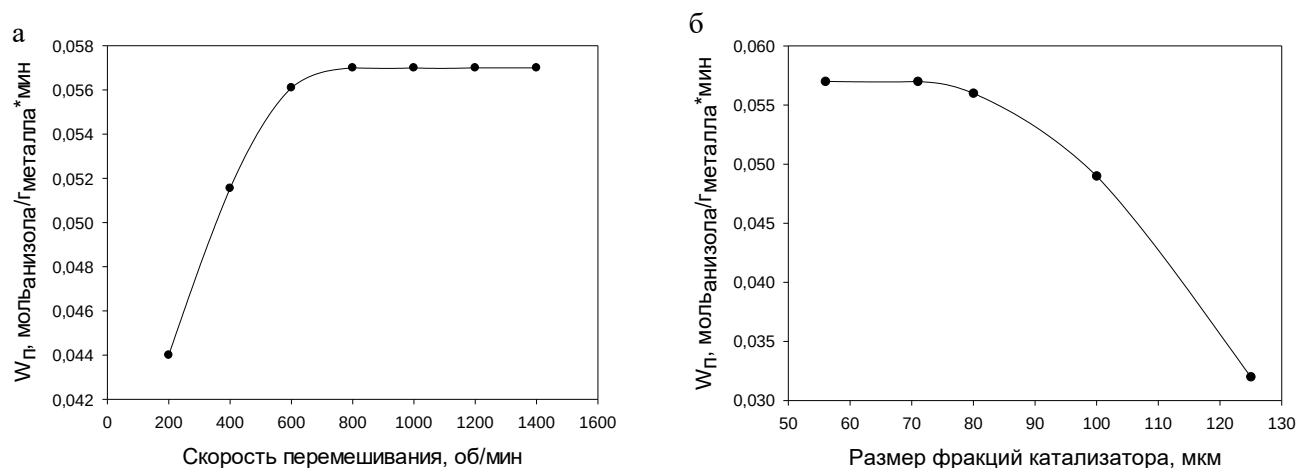


Рисунок 28 – Влияние скорости перемешивания реакционной смеси (а) и размера гранул 1%Pd/MN-270 (б) на скорость расходования анизола

Из рисунка 28 видно, что при скорости перемешивания выше 700 об/мин и размере фракций гранул каталитической системы менее 80 мкм скорость процесса перестает зависеть от исследуемых параметров, то есть устраняются внутри- и внешнEDIFFУЗИОННЫЕ ограничения.

3.5.3 Влияние температуры

Оценка влияния температуры на процесс деоксигенации анизола проводилась в диапазоне температур 240-300°C. Растворитель – смесь н-гексан-пропанол-2 (1:2 об), начальное давление – 1,5 МПа, содержании водорода в газовой смеси 20 об. %. Концентрации анизола в растворителе составляла 0,31 моль/л, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора. Увеличение температуры приводит к ожидаемому росту скорости конверсии анизола (Таблица 30). При этом наблюдается ускорение как процессов

деоксигенации, так и гидрирования.

Таблица 30 – Влияние температуры на деоксигенацию анизола

Температура, °C	W_{Π}^* , МОЛЬ _{анизола} /Г _{металла} ·МИН	X^{**} , %	$S_{\text{Б}}^{***}$, %	$S_{\text{Т}}^{***}$, %
240	0,041	89,7	60,4	29,1
250	0,049	96,5	61,2	33,4
260	0,057	99,5	62,9	31,6
270	0,069	100,0	60,4	32,2
280	0,088	100,0	58,7	30,4
290	0,115	100,0	51,6	28,8
300	0,151	100,0	47,3	23,5

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

Увеличение температуры от 240 до 260 °C приводит к росту селективности к бензолу и толуолу [177([Б6])]. Дальнейшее увеличение температуры снижает селективность к ароматическим углеводородам за счет ускорения как процессов гидрирования бензольного кольца анизола и фенола с образованием метоксициклогексана и циклогексанола, так и гидрирования бензола и толуола [175([А3])]. При этом наибольшее увеличение селективности наблюдается для циклических алканов (в частности, циклогексана). Таким образом при увеличении температуры процесс конверсии анизола протекает в основном через деметоксилирование и последующее гидрирование (Рисунок 29).

Для оценки влияния температуры на скорость расходования анизола и определения кажущейся энергии активации (для субстрата, а также для образования основных продуктов) были определены приведенные скорости процессов и построены графики в координатах $\ln(W_{\Pi}) = f(1/T)$ (Рисунок 30). Рассчитанные энергии активации, а также кажущиеся энтальпии и энтропии активации представлены в таблице 31.

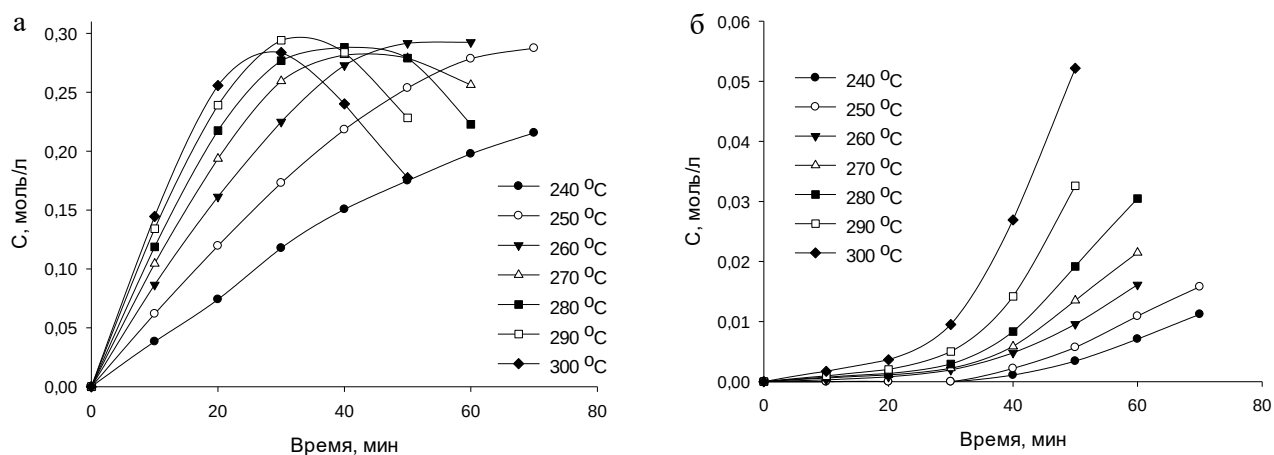


Рисунок 29 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизола во времени при варьировании температуры: а) бензол+толуол, б) циклогексан+метилциклогексан

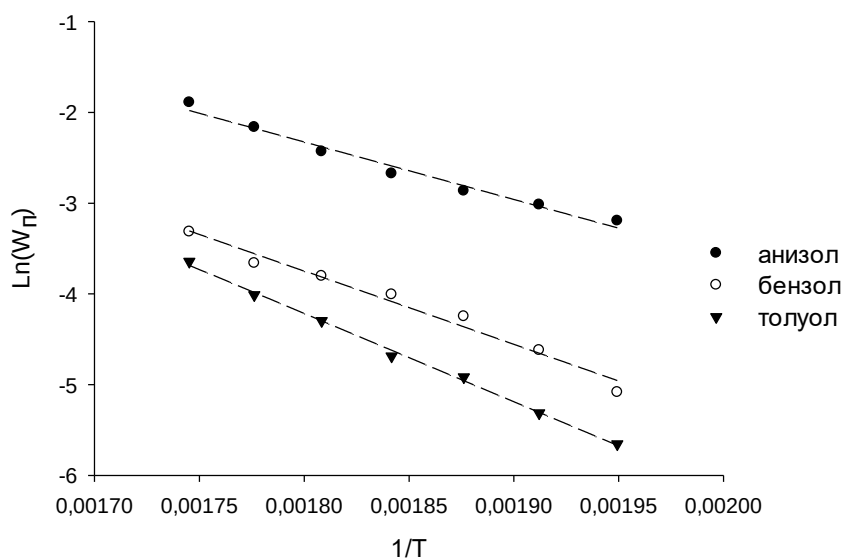


Рисунок 30 – Зависимости $\ln(W_{\text{п}}) = f(1/T)$

Таблица 31 – Энергия, энтальпия и энтропия активации деоксигенации анизола

	E_a , кДж/моль	A	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
Анизол	52,6	$8,1 \cdot 10^4$	48,2	-43,8
Бензол	67,2	$4,6 \cdot 10^4$	62,8	-40,3
Толуол	80,8	$5,3 \cdot 10^3$	76,4	-35,5

Анализ данных таблицы 31 показывает, что наиболее энергетически выгодными являются процессы деметоксилирования и гидрирования, что согласуется с увеличением селективности по бензолу и циклогексану при повышении температуры.

3.5.4 Влияние парциального давления водорода

Влияние парциального давления водорода на деоксигенацию анизола изучалось путем варьирования начального давления (0,5-3,0 МПа) и содержания водорода в газовой смеси (0-100 об. %). Эксперименты проводились при температуре 260 °С. Растворитель – смесь н-гексан пропанол-2 (1:2 об), концентрации анизола в растворителе составляла 0,31 моль/л, соотношение анизол:металл 9,3 моль анизола /г металла-катализатора.

Результаты влияния начального давления при использовании смеси, содержащей 20 об. % водорода представлены в таблице 32. На рисунке 31 представлены кривые накопления ароматических и циклических углеводородов. Можно отметить, что увеличение начального давления газовой смеси, а следовательно, парциального давления водорода, приводит к снижению селективности к образующимся ароматическим продуктам и к увеличению содержания циклоалканов и циклоалканолов (циклогексанола и метоксициклогексана). Скорость процесса деоксигенации также увеличивается при увеличении начального давления [175([А3]), 177([Б6])].

Таблица 32 – Влияние начального давления на деоксигенацию анизола

Давление, МПа	$W_{п}^*$, МОЛЬ _{анизола} /Г _{металла} ·МИН	X^{**} , %	$S_{б}^{***}$, %	$S_{т}^{***}$, %
1	2	3	4	5
0,5	0,032	92,6	69,2	28,2
1,0	0,046	97,1	65,7	30,1
1,5	0,057	99,5	62,9	31,6
2,0	0,067	100,0	59,4	31,2

Продолжение таблицы 32

1	2	3	4	5
2,5	0,075	100,0	56,5	30,7
3,0	0,082	100,0	54,4	28,8

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

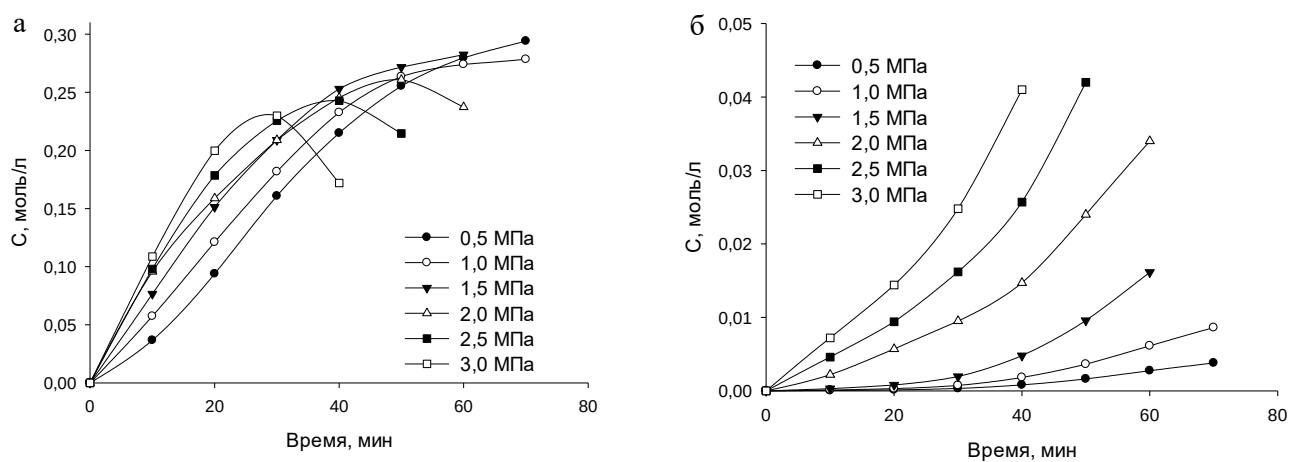


Рисунок 31 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизольа во времени при варьировании начального давления: а) бензол+толуол, б) циклогексан+метилциклогексан

Эксперименты по варьированию состава газа проводились при начальном давлении 1,5 МПа. Полученные результаты представлены в таблице 33 и на рисунке 32.

Увеличение содержания водорода, как и в случае с начальным давлением газа, приводит к росту скорости расходования анизольа, а также к снижению селективности к ароматическим углеводородам [177([Б6])]. При этом значительно ускоряются процессы гидрирования бензольного кольца аренов и самого анизольа (с образованием метоксициклогексана). В отсутствии водорода конверсия анизольа протекает в основном по пути деметоксилирования с образованием бензола.

Таблица 33 – Влияние содержания водорода на деоксигенацию анизола

Концентрация водорода, об. %	$W_{\text{п}}^*$, моль _{анизола} /г _{металла} ·мин	X^{**} , %	$S_{\text{б}}^{***}$, %	$S_{\text{т}}^{***}$, %
0	0,011	86,8	87,7	6,7
20	0,057	99,5	62,9	31,6
40	0,082	100,0	54,4	28,8
60	0,103	100,0	28,3	11,6
80	0,120	100,0	27,9	10,3
100	0,134	100,0	16,5	7,3

* при 50 % конверсии

** на 60 минутах

*** при 90 % конверсии

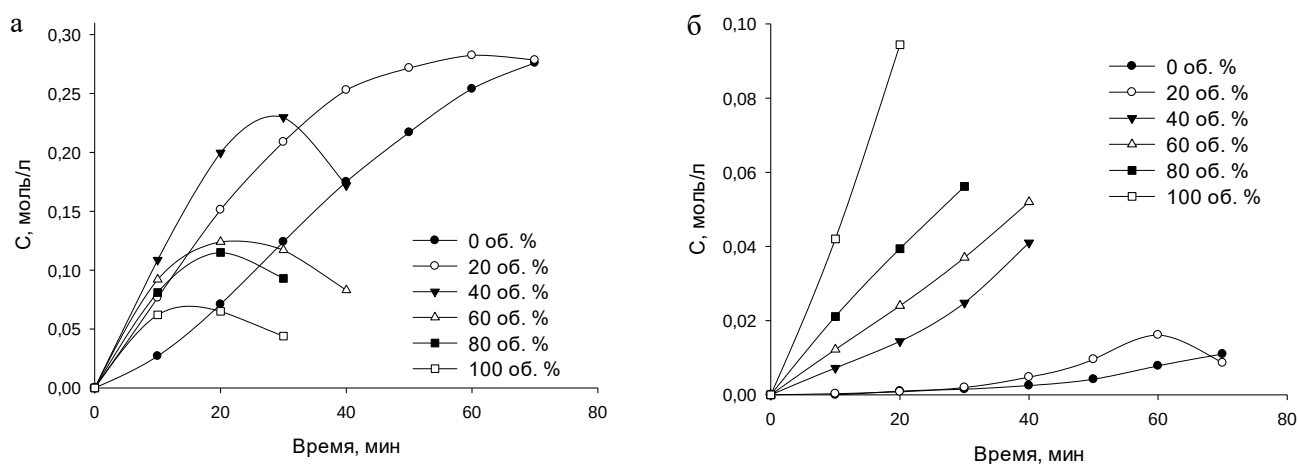


Рисунок 32 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизола во времени при варьировании содержания водорода: а) бензол+толуол, б) циклогексан+метилциклогексан

По рассчитанным значениям приведенной скорости конверсии анизола был рассчитан частный порядок процесса по водороду [190([Б4])] на основании зависимости $\text{Ln}(W_{\text{п}}) = f(\text{Ln}(P_{\text{H}_2}))$ (Рисунок 33). Значение порядка составило 0,5 как в случае варьирования давления, так и при варьировании содержания водорода.

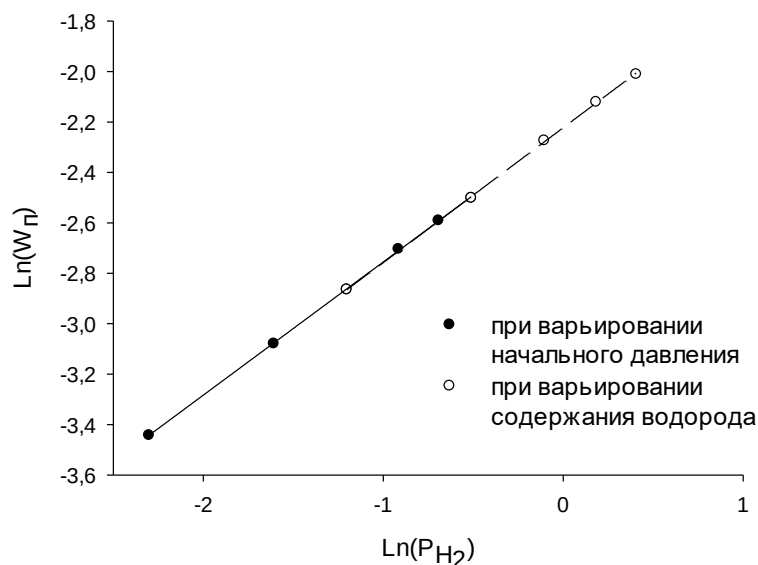


Рисунок 33 – Зависимости $\ln(W_p) = f(\ln(P_{H_2}))$

3.5.5 Влияние соотношения анизол-катализатор

Влияние соотношения анизол-палладий изучалось при варьировании начальной концентрации анизола. Выбор диапазона концентраций основывался на данных, представленных в п. 3.1. Эксперименты проводились при температуре 260 °С, начальном давлении 1,5 МПа. Газовая смесь содержала 20 об. % водорода. Растворитель – смесь н-гексан пропанол-2 (1:2 об), масса катализатора 0,1000 г. Концентрация анизола в растворителе варьировалась от 0,10 до 0,51 моль/л, что соответствует диапазону 0,9-4,5 мольн. %. Соотношение анизол:металл варьировалось от 3,1 до 15,5 моль анизола /г металла-катализатора.

Увеличение концентрации анизола закономерно приводит к увеличению скорости его расходования (Таблица 34). При этом селективность к ароматическим углеводородам снижается с уменьшением соотношения анизол-металл, что связано увеличением скорости гидрирования реадсорбирующихся продуктов деоксигенации, что хорошо видно из рисунка 34.

Таблица 34 – Влияние соотношения анизол-металл на деоксигенацию анизола

Соотношение анизол-металл, моль/г	W_{Π}^* , моль _{анизола} /г _{металла} ·мин	X^{**} , %	$S_{\text{Б}}^{***}$, %	$S_{\text{Т}}^{***}$, %
3,1	0,020	100,0	51,9	21,2
6,2	0,043	100,0	55,7	26,4
9,3	0,057	99,5	62,9	31,6
15,5	0,102	90,2	63,2	32,3

* при 50 % конверсии

** на 60-й минуте

*** при 90 % конверсии

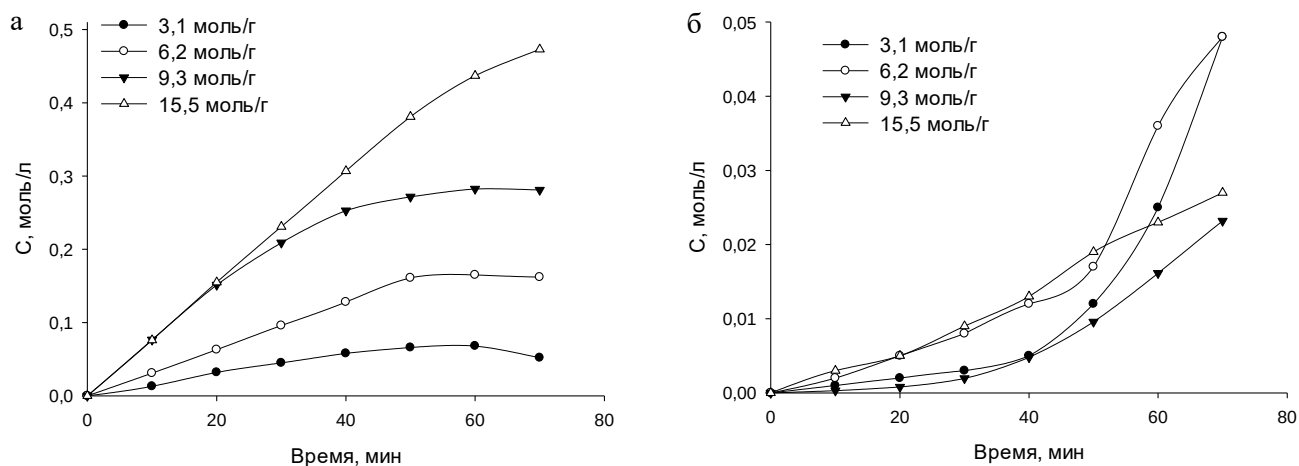


Рисунок 34 – Кривые накопления продуктов деоксигенации анизола во времени при варьировании соотношения анизол-металл: а) бензол+толуол, б) циклогексан+метилциклогексан

По рассчитанным значениям приведенной скорости конверсии анизола был рассчитан частный порядок процесса по анизолу [190([Б4])] на основании зависимости $\text{Ln}(W_{\Pi}) = f(\text{Ln}(C_0))$ (Рисунок 35). Значение порядка составило 1.

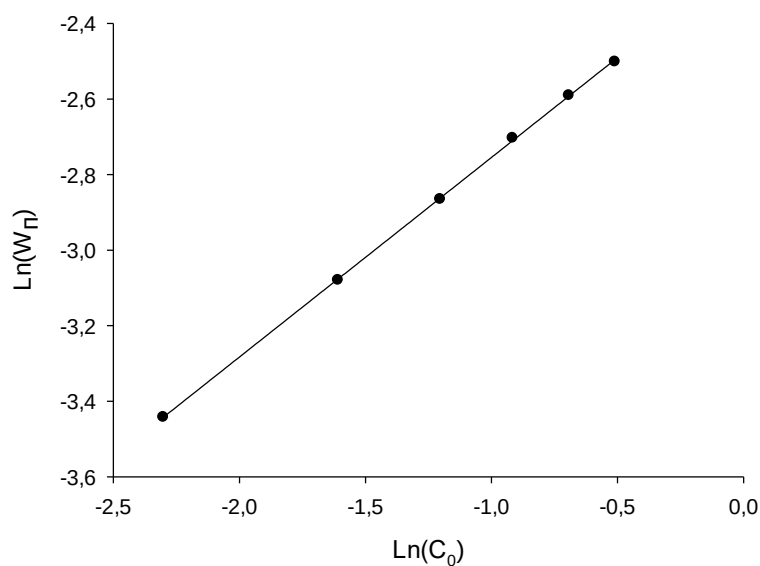


Рисунок 35 – Зависимости $\ln(W_{\text{п}}) = f(\ln(C_0))$

3.6 Гипотеза о механизме процесса деоксигенации анизола

Экспериментальные данные, полученные при выполнении работы позволили предположить наиболее вероятный механизм деоксигенации анизола на поверхности палладийсодержащих композитов в сверхкритических условиях (Рисунок 36), который включает следующие стадии:

- 1) конкурентная адсорбция анизола на активных центрах каталитической палладийсодержащей системы;
- 2) конкурентная адсорбция пропанола-2 на активных центрах каталитической палладийсодержащей системы;
- 3) дегидрирование пропанола-2 с образованием атомарного водорода и его последующим трансфером к субстрату;
- 4) диссоциативная адсорбция водорода на активных центрах композита (предположение основано на известных литературных данных [191-194]);

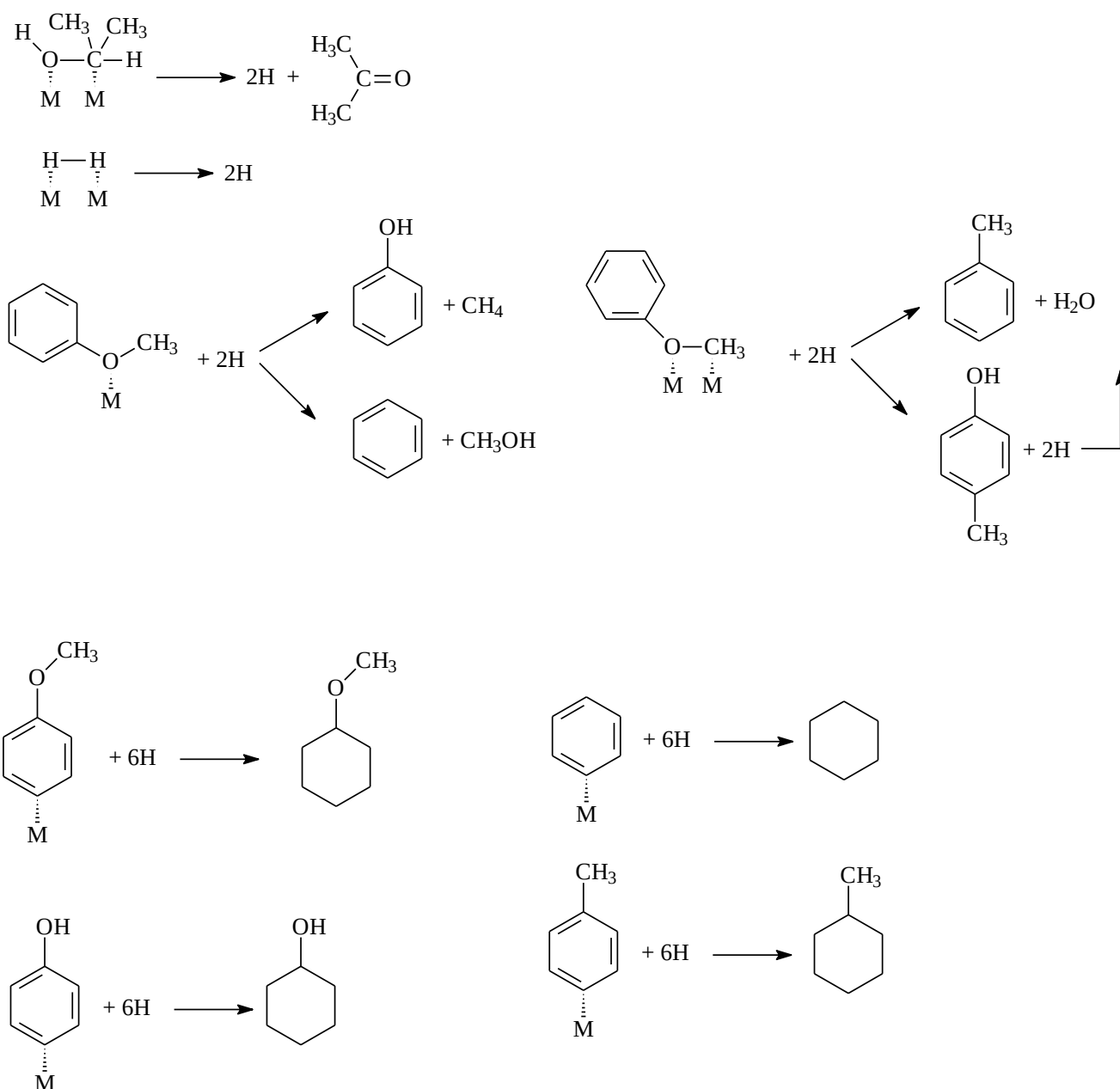


Рисунок 36 – Вероятная схема деоксигенации анизола (М – центры адсорбции участников реакции)

5) превращение анизола на активных центрах композита: адсорбированный анизол может подвергаться:

- деметоксилированию;
- деметилированию;
- трансметилированию;
- деоксигенации;
- гидрированию;

- б) повторная адсорбция продуктов на активных центрах композита;
- в) гидрирование ароматических углеводородов.

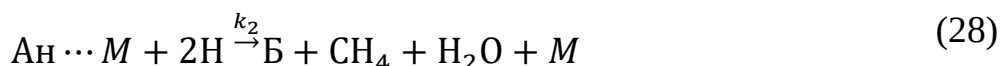
Описанный механизм может быть представлен в виде схемы (Рисунок 38).

3.7 Формально-кинетическое описание процесса деоксигенации анизола

Для формально-кинетического описания процесса деоксигенации анизола были вынесены следующие основные положения:

- а) пропанол-2 принимает участие в процессе путем донирования атомарного водорода;
- б) водород адсорбируется диссоциативно;
- в) адсорбция анизола, водорода и пропанола-2 осуществляется на различных активных центрах;
- г) продукты превращения анизола реадсорбируются на тех же активных центрах и вступают в дальнейшие превращения;
- д) частные порядки процесса: по анизолу – 1, по водороду – 0,5.

На основании вынесенных положений и вероятных путей процесса деоксигенации (уравнения 24-39) были выведены следующие кинетические уравнения процесса (40-47).





где М – центры адсорбции участников реакции; K_i – константа адсорбции субстратов; k_i – константы скорости элементарных стадий; ИПС – пропанол-2; Ац – ацетон; Ан – анизол; Б – бензол; Ф – фенол; Т – толуол; МеОН – метанол; МеОЦГ – метоксициклогексан; ЦГ – циклогексан; МеЦГ – метилциклогексан; ЦГол – циклогексанол.

$$-\frac{d[\text{Ан}]}{d\tau} = \frac{(k_2 + k_5 + k_4 + k_5) \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (40)$$

$$\frac{d[\text{Б}]}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \quad (41)$$

$$-\frac{k_6 \cdot K_4[\text{Б}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]}$$

$$\frac{d[\text{Т}]}{d\tau} = \frac{k_4 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \quad (42)$$

$$-\frac{k_7 \cdot K_5[\text{Т}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]}$$

$$\frac{d[\Phi]}{d\tau} = \frac{k_3 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2\sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2\sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} - \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{k_8 \cdot K_6[\Phi] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \\
\frac{d[\text{ЦГ}]}{d\tau} = & \frac{k_6 \cdot K_4[\text{Б}] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} + \quad (44)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{k_9 \cdot K_7[\text{МеОЦГ}] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \\
\frac{d[\text{МеЦГ}]}{d\tau} = & \frac{k_7 \cdot K_5[\text{Т}] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (45)
\end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{ЦГол}]}{d\tau} = \frac{k_8 \cdot K_6[\Phi] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (46)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{МеОЦГ}]}{d\tau} = & \frac{k_5 \cdot K_3[\text{Ан}] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]} \quad (47) \\
& - \frac{k_9 \cdot K_7[\text{МеОЦГ}] \cdot K_2 \sqrt{P_{H_2}} \cdot k_1 K_1[\text{ИПС}]}{1 + K_3[\text{Ан}] + K_1[\text{ИПС}] + K_2 \sqrt{P_{H_2}} + K_4[\text{Б}] + K_5[\text{Т}] + K_6[\Phi] + K_7[\text{МеОЦГ}]}
\end{aligned}$$

Рассчитанные значения констант для композита 1%Pd/MN-270 представлены в таблице 35. На основании полученных уравнений были построены расчетные кривые расходования анизола и накопления основных продуктов, а также проведено их сравнение с экспериментальными данными (Рисунок 37). Расчетные кривые имеют высокую сходимость с экспериментальными точками, что говорит об адекватности предложенного механизма и верном выборе формально-кинетических моделей.

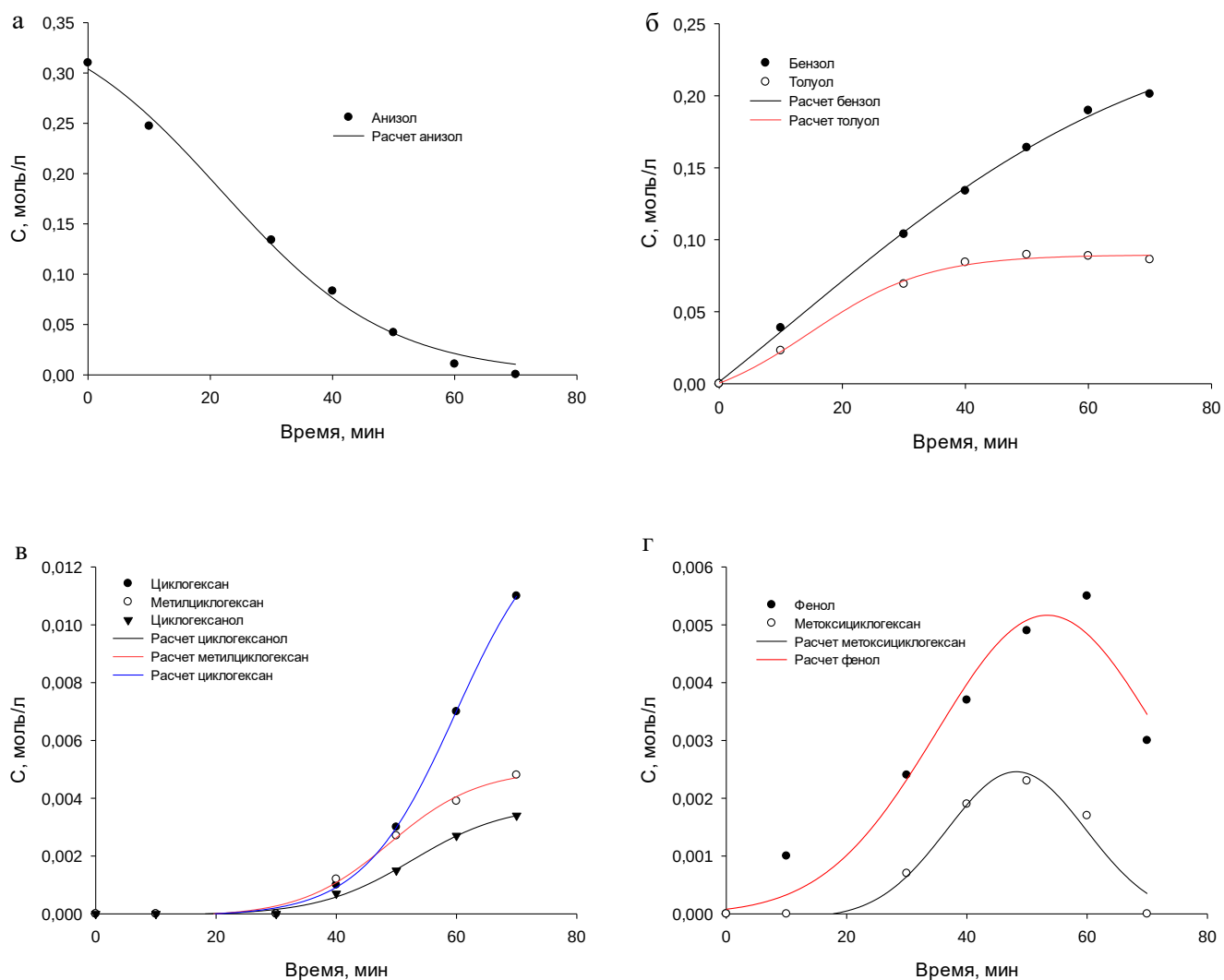


Рисунок 37 – Экспериментальные точки и расчетные кривые деоксигенации анизола: а) анизол, б) бензол и толуол, в) циклогексан, метилциклогексан и циклогексанол, г) фенол и метоксициклогексан

Таблица 35 – Значения констант уравнений 40-47

К		k	
1	2	3	4
K_1	0,8	k_1	0,08
K_2	0,7	k_2	0,052
K_3	1,1	k_3	0,0018
K_4	2,2	k_4	0,029
K_5	3,3	k_5	0,00095

Продолжение таблицы 35

1	2	3	4
K ₆	2,7	k ₆	0,00115
K ₇	1,2	k ₇	0,001
		k ₈	0,01
		k ₉	0,03

На основании разработанной формально-кинетической модели были рассчитаны константы скорости расходования анизола, а также накопления бензола, толуола, циклогексана и метоксициклогексана при различных температурах. По полученным константам скоростей были рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (Таблица 36). Можно отметить, что полученные данные близки к соответствующим значениям, рассчитанным на основании результатов кинетических экспериментов (Таблица 31), что указывает на верный выбор формально-кинетической модели.

Таблица 36 – Энергия активации и предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса, рассчитанные на основании формально-кинетической модели

	Еа, кДж/моль	А
Анизол	51,8	$8,3 \cdot 10^4$
Бензол	66,5	$4,8 \cdot 10^4$
Толуол	81,0	$5,1 \cdot 10^3$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно поставленной цели данной работы проведено исследование термодинамических и кинетических закономерностей каталитической деоксигенации анизол в сверхкритических условиях.

По результатам работы сделаны следующие **выводы**:

1. На основании экспериментальных данных парожидкостного равновесия систем н-гексан-пропанол-2 и н-гексан-пропанол-2-анизол и расчета основных термодинамических параметров систем (коэффициент сжимаемости, энтальпии испарения и смешения, энтропия и энергия Гиббса смешения, термодинамические коэффициенты активности) в диапазонах температур 30-100, 100-150, 150-230, 230-270 °С в зависимости от состава найдено, что для эффективного перехода реакционной системы в сверхкритическое состояние соотношение н-гексан-пропанол-2 не должно превышать 1:2 по объему, а содержание анизол не должно превышать 4,5 мол. %.

2. Наибольшую активность в деоксигенации анизол в сверхкритических условиях проявляют палладийсодержащие системы, синтезированные методом осаждения в среде субкритической воды. В присутствии 1%Pd/MN-270 конверсия анизол на 60-й минуте достигала 96,5%, а селективность к ароматическим углеводородам при 90% конверсии составила 94,6%. На основании данных по составу продуктов найдено, что процесс деоксигенации включает реакции деметоксилирования, деметилирования, трансметилирования, гидрирования ароматического кольца субстрата и продуктов деоксигенации.

Для целевых путей процесса (образование бензола и толуола) рассчитаны основные термодинамические величины (ΔC_p , ΔH_T , ΔS_T , ΔG_T). Отмечено, что среднее значение ΔG_T реакции образования бензола в диапазоне температур 240-300 °С составило -183,7 кДж/моль, ΔG_T реакции образования толуола – -140,2 кДж/моль. Найденные значения изменения энергии Гиббса согласуются с экспериментальными значениями селективности по бензолу и толуолу.

3. Синтез композитов методом осаждения в субкритической воде позволяет получать палладий-полимерные системы с высокой удельной площадью поверхности ($1276 \text{ м}^2/\text{г}$), узким распределением частиц по размеру (средний диаметр частиц – 1,5-2 нм). Палладий в восстановленных системах представлен в основном в форме Pd(0) и PdO в соотношении 6,5:1.

4. Оптимальные условия проведения процесса деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии палладийсодержащего композита 1%Pd/MN-270: состав смеси н-гексан-пропанол-2 – 1:2 об.; температура – 260°C ; состав газовой атмосферы – 20 об. % H_2 , 80 об. % N_2 ; начальное давление газа – 1,5 МПа; начальная концентрация анизола – 0,31 моль/л; соотношение анизол-палладий – 9,3 моль/г. При выбранных условиях приведенная скорость расходования анизола при 50%-ной конверсии равна 0,0057 моль анизола/(г палладия · мин), конверсия анизола на 60-й минуте достигает 99,5 %, селективность по бензолу при 90%-ной конверсии – 62,9%, селективность по толуолу при 90%-ной конверсии – 31,6%.

5. Процесс деоксигенации анизола в среде сверхкритического растворителя в присутствии 1%Pd/MN-270 протекает через стадии деметоксилирования, деметилирования, трансметилирования и деоксигенации, с последующим гидрированием образующихся продуктов. Пропанол-2 частично подвергается дегидрированию и служит донором атомарного водорода для деоксигенации анизола. Кажущаяся энергия активации, определенная по аррениусовским зависимостям, составляет 52,6 кДж/моль, формальные частные порядки процесса по анизолу и водороду составляют 1 и 0,5 соответственно. Полученные на основании предложенного механизма уравнения скорости расходования анизола и образования основных продуктов реакции, с высокой сходимостью описывают экспериментальные кривые «концентрация-время».

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с исследованием деоксигенации других модельных соединений бионефти, а также изучением деоксигенации бионефти, полученной методом быстрого пиролиза биомассы.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

А. Работы, включенные в международные реферативные базы данных Scopus, Web of Science и работы, опубликованные в научных журналах из рекомендованного перечня ВАК Минобрнауки РФ

1. **Дмитриева А.А.** Каталитическая конверсия био-нефти в ароматические соединения в среде сверхкритического пропанола-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.А. Монжаренко, Ю.Ю. Косивцов, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15, № 3. – С. 21-26.

Dmitrieva A.A. Catalytic Conversion of Bio-Oil into Aromatic Compounds in Supercritical Propanol-2 / A.A. Dmitrieva, V.G. Matveeva, A.A. Stepacheva, M.A. Monzharenko, Y.Y. Kosivtsov, A.I. Sidorov, M.G. Sulman // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2021. – Vol. 15, No. 7. – P. 1103-1106.

2. **Дмитриева А.А.** Функционализация поверхности сверхсшитого полистирола для создания катализаторов / А.А. Дмитриева, Е.О. Щипанская, А.А. Степачева, М.А. Монжаренко, М.Е. Маркова, М.Г. Сульман. В.Г. Матвеева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2021. – № 3(45). – С. 49-57.

3. **Дмитриева А.А.** Влияние условий на процесс деоксигенации анизол в сверхкритическом гексане в присутствии палладиевого катализатора / А.А. Дмитриева, С.Д. Емельянова, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17, № 3. – С. 51-59.

Dmitrieva A.A. Effect of Conditions on Anisole Deoxygenation in Supercritical n-Hexane in the Presence of a Palladium Catalyst / A.A. Dmitrieva, S.D. Emelyanova, A.A. Stepacheva, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 17, No. 7. – P. 1453-1457.

4. **Соколов И.В.** Фазовые равновесия в системе гексан-изопропанол в до-, суб-, около- и сверхкритической области / И.В. Соколов, **А.А. Дмитриева**, А.А.

Степачева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – № 4(58). – С. 35-41.

Б. Публикации в других изданиях

1. **Дмитриева А.А.** Сверхкритический подход к деоксигенированию био-нефти / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем : материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых, Архангельск, 29 июня – 01 июля 2020 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2020. – С. 45-49.

2. **Дмитриева А.А.** Облагораживание жидких продуктов пиролиза в присутствии катализаторов на полимерном носителе / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы : Тезисы докладов Пятой школы молодых ученых, Красноярск, 29 сентября – 02 октября 2021 года. – Красноярск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2021. – С. 24-25.

3. **Дмитриева А.А.** Конверсия био-нефти, полученной из древесных отходов, в среде сверхкритического растворителя / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем : Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года. – Архангельск: Издательский центр САФУ, 2022. – С. 44-48.

4. **Дмитриева А.А.** Определение кинетических параметров деоксигенирования анизол в сверхкритических условиях / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // Химическая термодинамика и кинетика : Сборник научных трудов XIII Международной научной конференции, г.Великий Новгород, 15–19 мая 2023 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2023. – С. 98-100.

5. **Дмитриева А.А.** Дезоксигенация смеси фенольных соединений в сверхкритическом пропанол-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации : XII Научно-практическая конференция с международным участием: тезисы докладов, Тверь, 03–08 июля 2023 года. – Тверь: Без издательства, 2023. – С. 360-363.

6. Патент № 2823286 С1 Российская Федерация, МПК С07С 1/20, С07С 7/184, С07С 15/04, С07С 15/06. Способ получения бензола и толуола каталитической деоксигенацией органической фракции жидких продуктов пиролиза растительной биомассы: № 2023132423 : заявл. 08.12.2023: опубл. 22.07.2024 / **А.А. Дмитриева**, А.А. Степачёва, Б.Б. Тихонов, М.Е. Маркова, В.С. Носаева, С.Д. Емельянова, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ashokkumar V. Advancements in lignocellulosic biomass: A critical appraisal of fourth-generation biofuels and value-added bioproduct / V. Ashokkumar, V.P. Chandramughi, G. Kumar, C. Ngamcharussrivichai, G. Piechota, B. Igliński, R. Kothari, W.-H. Chen // *Fuel*. – 2024. – Vol. 365. – P. 130751.
2. Bansod S.P. Advanced pretreatment processes for lignocellulosic biomass to biofuels production: Path towards circular bioeconomy / S.P. Bansod, K. Makwana, P.K. Sarangi, J.K. Parikh // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. – 2024. – Vol. 39. – P. 101514.
3. Nanda S. An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining / S. Nanda, R. Azargohar, A.K. Dalai, J.A. Kozinski // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 50. – P. 925-941.
4. Lobato-Peralta D.R. Optimizing capacitance performance: Solar pyrolysis of lignocellulosic biomass for homogeneous porosity in carbon production / D.R. Lobato-Peralta, C.E. Arreola-Ramos, A. Ayala-Cortés, D.E. Pacheco-Catalán, M. Robles, A. Guillén-López, J. Muñiz, P.U. Okoye, H.I. Villafán-Vidales, C.A. Arancibia-Bulnes, A.K. Cuentas-Gallegos // *Journal of Cleaner Production*. – 2024. – Vol. 448. – P. 141622.
5. Li J. Increasing extracellular cellulase activity of the recombinant *Saccharomyces cerevisiae* by engineering cell wall-related proteins for improved consolidated processing of carbon neutral lignocellulosic biomass / J. Li, Y. Zeng, W.-B. Wang, Q.-Q. Wan, C.-G. Liu, R. den Haan, W.H. van Zyl, X.-Q. Zhao // *Bioresource Technology*. – 2022. – Vol. 365. – P. 128132.
6. Guo S. Comprehensive analysis of combustion behavior, kinetics, and gas emissions of fungus bran biofuel through torrefaction pretreatment and polypropylene addition / S. Guo, X. Deng, L. Liu, L. Ge, G. Lisak // *Fuel*. – 2024. – Vol. 364. – P. 131014.
7. Ameh V.I. Bio-oil production from waste plant seeds biomass as pyrolytic lignocellulosic feedstock and its improvement for energy potential: A review / V.I.

Ameh, O.O. Ayeleru, P.N. Nomngongo, I.M. Ramatsa // Waste Management Bulletin. – 2024. – Vol. 2. – P. 32-48.

8. Silva T.A.L. Lignocellulosic Biomass / T.A.L. Silva, L.H.R. Varão, D. Pasquini // Handbook of Biomass. – 2023. – P. 1-39.

9. Velvizhi G. Emerging trends and advances in valorization of lignocellulosic biomass to biofuels / G. Velvizhi, P. Jennita Jacqueline, N.P. Shetti, L. K, G. Mohanakrishna, T.M. Aminabhavi // Journal of Environmental Management. – 2023. – Vol. 345. – P. 118527.

10. Fan M. An optimum biomass fractionation strategy into maximum carbohydrates conversion and lignin valorization from poplar / M. Fan, Z. Liu, J. Xie, Y. Chen // Bioresource Technology. – 2023. – Vol. 385. – P. 129344.

11. Shorey R. Valorization of lignin for advanced material applications: a review / R. Shorey, A. Salaghi, P. Fatehi, T.H. Mekonnen // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2. – P. 804-831.

12. Rana R. A Review of Lignin Chemistry and its Biorefining Conversion Technologies / R. Rana, S. Nanda, V. Meda, A.K. Dalai, J.A. Kozinski // Journal of Biochemical Engineering & Bioprocess Technology. – 2018. – Vol. 1. – P. 1-14.

13. Kim K.-H. Effect of lignocellulosic composition on biomass grindability for carbon-free power generation role of hemicellulose variation via pretreatment / K.-H. Kim, J.-S. Kim, T.-Y. Kim, S.-M. Kim, B.-H. Lee, C.-H. Jeon // Journal of the Energy Institute. – 2025. – Vol. 119. – P. 101982.

14. Aguilar-Aguilar F.A. Thermal, structural, and compositional evaluation of coyol shell pretreatments for enhanced lignocellulosic biomass utilization / F.A. Aguilar-Aguilar, V.Y. Mena-Cervantes, C. Romero-Hernández, F.S. Mederos-Nieto, A. Ramírez-Estada, R. Hernández-Altamirano // Biomass and Bioenergy. – 2025. – Vol. 193. – P. 107518.

15. Wang C. Hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass towards low-carbon development: Production of high-value-added bioproducts / C. Wang, W. Zhang, X. Qiu, C. Xu // EnergyChem. – 2024. – Vol. 6. – P. 100133.

16. Khodayari A. Advancing plant cell wall modelling: Atomistic insights into cellulose, disordered cellulose, and hemicelluloses – A review / A. Khodayari, U. Hirn, S. Spirk, Y. Ogawa, D. Seveno, W. Thielemans // Carbohydrate Polymers. – 2024. – Vol. 343. – P. 1-36.

17. Cosgrove D.J. How Many Glucan Chains Form Plant Cellulose Microfibrils? A Mini Review / D.J. Cosgrove, P. Dupree, E.D. Gomez, C.H. Haigler, J.D. Kubicki, J. Zimmer // Biomacromolecules. – 2024. – In Press.

18. Pei W. Research trends of bio-application of major components in lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) in orthopedics fields based on the bibliometric analysis: A review / W. Pei, Y. Yu, P. Wang, L. Zheng, K. Lan, Y. Jin, Q. Yong, C. Huang // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 267. – P. 131505.

19. Segers B. Lignocellulosic biomass valorisation: a review of feedstocks, processes and potential value chains and their implications for the decision-making process / B. Segers, P. Nimmegeers, M. Spiller, G. Tofani, E. Jasiukaitytė-Grojddek, E. Dace, T. Kikas, J.M. Marchetti, M. Rajić, G. Yildiz, P. Billen // RSC Sustainability. – 2024. – Vol. 2. – P. 3730-3749.

20. Abolore R.S. Green and sustainable pretreatment methods for cellulose extraction from lignocellulosic biomass and its applications: A review / R.S. Abolore, S. Jaiswal, A.K. Jaiswal // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2024. – Vol. 7. – P. 1-28.

21. He Z.-J. Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products / Z.-J. He, K. Chen, Z.-H. Liu, B.-Z. Li, Y.-J. Yuan // Journal of Cleaner Production. – 2023. – Vol. 414. – P. 137708.

22. Liu J. Synthesis and mechanistic modeling of pva-based crosslinked films from wood alkaline hemicellulose extracts for enhanced water vapor barrier / J. Liu, Z. Li, J. Gao, Q. Li // Journal of Membrane Science. – 2025. – Vol. 720. – P. 123772.

23. Feng A. Characterization of hemicellulose in sacred lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) petiole during xylogenesis / A. Feng, Y. Guan, H. Yang, B. Zheng, W. Zeng, P.

Hao, A. Basic, S.-Y. Ding, A.-M. Wu // Carbohydrate Polymers. – 2025. – Vol. 349. – P. 122940.

24. Marrocchi A. A review of lignin as a precursor for macromonomers: Challenges and opportunities in utilizing agri-food waste / A. Marrocchi // International Journal of Biological Macromolecules. – 2025. – Vol. 300. – P. 1-23.

25. Lauberts M. Characterization of Physico-Chemical Changes of Lignin Obtained under Different Conditions of Enzymatic Hydrolysis on an Industrial Scale / M. Lauberts, J. Rizikovs, M. Pals, K. Pebo // Journal of Renewable Materials. – 2025. – Vol. 13. – P. 115-126.

26. Zhu J. Interaction between lignin and cellulose during the pyrolysis process / J. Zhu, C. Du // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 265. – P. 131093.

27. Wang F. Promoting transfer of endogenous electrons well increases the carbon and energy efficiency of lignocellulosic biomass conversion to fuels and chemicals / F. Wang, D. Ouyang, B. Li, T. Liu, X. Zhao // Energy Conversion and Management. – 2022. – Vol. 258. – P. 115552.

28. Sampaio T.Q.S. Influence of extractives on the composition of bio-oil from biomass pyrolysis – A review / T.Q.S. Sampaio, S.B. Lima, C.A.M. Pires // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – Vol. 186. – P. 106919.

29. Nielsen H.K. Chapter 9 – Biomass production, storage, and pretreatment for the production of solid biofuels / H.K. Nielsen, T.S. Vehus, S. Rudra, N.R. Kristiansen // Biofuels and Biorefining. – 2022. – P. 339-380.

30. Fanourakis S. Economic and environmental implications of carbon capture in an olive pruning tree biomass biorefinery / S. Fanourakis, J.M. Romero-García, E. Castro, L. Jiménez-Esteller, Á. Galán-Martín // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 456. – P. 142361.

31. Hossain M.S. Chapter 4 – Biochemical conversion of woody biomass to liquid biofuels / M.S. Hossain, O. Therasme, K. Rajendran, T.A. Volk, V. Kumar, D. Kumar // Sustainable Biorefining of Woody Biomass to Biofuels and Biochemicals. – 2024. – P. 81-101.

32. Saravanan A. Techno-economic and environmental sustainability prospects on biochemical conversion of agricultural and algal biomass to biofuels / A. Saravanan, P.R. Yaashikaa, P. Senthil Kumar, A.S. Vickram, S. Karishma, R. Kamalesh, G. Rangasamy // *Journal of Cleaner Production*. – 2023. – Vol. 414. – P. 137749.

33. Poornima S. Biofuel and biochemical production through biomass transformation using advanced thermochemical and biochemical processes – A review / S. Poornima, S. Manikandan, R. Prakash, S.R. Deena, R. Subbaiya, N. Karmegam, W. Kim, M. Govarthanam // *Fuel*. – 2024. – Vol. 372. – P. 132204.

34. Rai P. Chapter 7 – Chemical, biochemical, and thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuel generation / P. Rai, A. Pandey // *Microalgal Biomass for Bioenergy Applications*. – 2024. – P. 145-164.

35. Joshi N.C. A concise review on waste biomass valorization through thermochemical conversion / N.C. Joshi, S. Sinha, P. Bhatnagar, Y. Nath, B. Negi, V. Kumar, P. Gururani // *Current Research in Microbial Sciences*. – 2024. – Vol. 6. – P. 100237.

36. Abderrezag N. Optimization of supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Ammodaucus leucotrichus* fruits by using multivariate response surface methodology / N. Abderrezag, F.S. Bragagnolo, O. Louaer, A.H. Meniai, A. Cifuentes, E. Ibáñez, J.A. Mendiola // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2024. – Vol. 207. – P. 106211.

37. Wongsirichot P. Development and future potential of Computation Fluid Dynamics for improved biomass hydrolysis / P. Wongsirichot // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 482. – P. 149032.

38. Song G. Dual assistance of surfactants in glycerol organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production / G. Song, C. Sun, M. Madadi, S. Dou, J. Yan, H. Huan, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, F. Sun, A. Ashori // *Bioresource Technology*. – 2024. – Vol. 395. – P. 130358.

39. Fujimoto S. Unprecedented glucose production using auto-catalytic hydrothermal hydrolysis of lignocellulosic biomass with no catalyst addition / S.

Fujimoto, M. Aoyagi, H. Kihara, M. Yoshida // Biomass and Bioenergy. – 2024. – Vol. 181. – P. 107028.

40. Jain J. Alkaline hydrolysis of spent aromatic biomass for production of phenolic aldehydes, lignin, and cellulose / J. Jain, P. Dwivedi, P. Negi, R. Chauhan, S.W. Gosavi, B.B. Mishra // Bioresource Technology. – 2023. – Vol. 387. – P. 129659.

41. Rojo E.M. Assisted-enzymatic hydrolysis vs chemical hydrolysis for fractional valorization of microalgae biomass / E.M. Rojo, A.A. Filipigh, S. Bolado // Process Safety and Environmental Protection. – 2023. – Vol. 174. – P. 276-285.

42. Liu J. Enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose for efficient and economic production of astragalin in metabolic engineering of Escherichia coli / J. Liu, S. Liu, L. Zhao, J. Pei // Process Biochemistry. – 2024. – Vol. 137. – P. 62-70.

43. Yamaguchi D. Cellulose hydrolysis reactor incorporating stirring apparatus for use with carbon-based solid acid catalyst / D. Yamaguchi // Heliyon. – 2023. – Vol. 9. – P. e22723.

44. Chen X. The alleviation of lignin inhibition on enzymatic hydrolysis of cellulose by changing its ultrastructure / X. Chen, H. Li, S. Yao, C. Wang, X. Chen, H. Guo, L. Xiong, H. Zhang, X. Chen // Industrial Crops and Products. – 2022. – Vol. 185. – P. 115108.

45. Rodríguez-Sanz A. Direct enzymatic hydrolysis of solid wheat straw with *endo*-xylanases: Effect of the temperature on the hemicellulose release and the product profile modulation / A. Rodríguez-Sanz, C. Fuciños, M. Míguez, M.L. Rúa, A.M. Torrado // International Journal of Biological Macromolecules. – 2024. – Vol. 270. – P. 132211.

46. Xu C. Cellulase immobilization to enhance enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: An all-inclusive review / C. Xu, S. Tong, L. Sun, X. Gu // Carbohydrate Polymers. – 2023. – Vol. 321. – P. 121319.

47. Xu C. Cellulase immobilization on zeolitic imidazolate frameworks for boosting cellulose hydrolysis at high solids loading / C. Xu, L. Sun, S. Tong, J. Ouyang, X. Gu // Industrial Crops and Products. – 2023. – Vol. 206. – P. 117693.

48. Dayton D.C. Chapter Three – Biomass Conversion / D.C. Dayton, T.D. Foust // *Analytical Methods for Biomass Characterization and Conversion*. – 2020. – P. 37-61.
49. Malik K. Lignocellulosic biomass for bioethanol: Insight into the advanced pretreatment and fermentation approaches / K. Malik, P. Sharma, Y. Yang, P. Zhang, L. Zhang, X. Xing, J. Yue, Z. Song, L. Nan, S. Yujun, M.M. El-Dalatony, E.-S. Salama, X. Li // *Industrial Crops and Products*. – 2022. – Vol. 188. – P. 115569.
50. Li Z. Research advances on the consolidated bioprocessing of lignocellulosic biomass / Z. Li, P.R. Waghmare, L. Dijkhuizen, X. Meng, W. Liu // *Engineering Microbiology*. – 2024. – Vol. 4. – P. 100139.
51. Tran T.T.A. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass / T.T.A. Tran, T.K.P. Le, T.P. Mai, D.Q. Nguyen // *Alcohol Fuels - Current Technologies and Future Prospect*. – Edited by Yongseung Yun. – 2020. – P. 1-13.
52. Broda M. Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass—Challenges and Solutions / M. Broda, D.J. Yelle, K. Serwańska // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27. – P. 1-27.
53. Tatla H.K. Coupling hydrothermal liquefaction and anaerobic digestion for waste biomass valorization: A review in context of circular economy / H.K. Tatla, S. Ismail, M.A. Khan, B.R. Dhar, R. Gupta // *Chemosphere*. – 2024. – Vol. 361. – P. 142419.
54. Archana K. A review on recent technological breakthroughs in anaerobic digestion of organic biowaste for biogas generation: Challenges towards sustainable development goals / K. Archana, A.S. Visckram, P.S. Kumar, S. Manikandan, A. Saravanan, L. Natrayan // *Fuel*. – 2024. – Vol. 358. – P. 130298.
55. Su B. Using photovoltaic thermal technology to enhance biomethane generation via biogas upgrading in anaerobic digestion / B. Su, H. Wang, X. Zhang, H. He, J. Zheng // *Energy Conversion and Management*. – 2021. – Vol. 235. – P. 113965.
56. Saravanakumar A. Biomethane production as a green energy source from anaerobic digestion of municipal solid waste: A state-of-the-art review / A. Saravanakumar, M.R. Sudha, W.-H. Chen, V. Pradeshwaran, V. Ashokkumar, A.

Selvarajoo // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2023. – Vol. 53. – P. 102866.

57. Yang Y. A review on the modified red mud for biomass catalytic pyrolysis: Preparation, mechanisms and perspectives / Y. Yang, P. Xiao, M. Wen, T. Liu, J. Yang, S. Dai, Y. Zhao, Q. Huang, Z. Liu, B. Li // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – Vol. 178. – P. 106430.

58. Cai J. Research on the application of catalytic materials in biomass pyrolysis / J. Cai, N. Lin, Y. Li, J. Xue, F. Li, L. Wei, M. Yu, X. Zha, W. Li // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – Vol. 177. – P. 106321.

59. Fernandez E. Exploring the potential of fast pyrolysis of invasive biomass species for the production of chemicals / E. Fernandez, M. Amutio, M. Artetxe, G. Lopez, L. Santamaria, J.E. Lopez, M. Olazar, J.F. Saldarriaga // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2024. – Vol. 183. – P. 106817.

60. Zhang S. Mechanisms in CO₂ gasification and co-gasification of combustible solid waste: A critical review / S. Zhang, Y. Xu, X. Bie, Q. Li, Y. Zhang, H. Zhou // Gas Science and Engineering. – 2024. – Vol. 128. – P. 205368.

61. Medina P. Combustion efficiency and CO/NO_x emissions for a biomass plancha-type stove: Effect of the air excess ratio / P. Medina, A. Mora, A. Beltrán // Thermal Science and Engineering Progress. – 2024. – Vol. 48. – P. 102411.

62. Yan B. Application of optical diagnosis technology in biomass combustion / B. Yan, J. Lv, J. Lv, S. Zhou, B. Yan, Z. Wu, X. Liu, B. Li, B. Li, Q. Gao, W. Wu, G. Chen // Biomass and Bioenergy. – 2024. – Vol. 184. – P. 107198.

63. Mörtenkötter H. Potassium release and mitigation by additives in different biomass combustion systems / H. Mörtenkötter, F. Kerscher, M. Schönsteiner, S. DeYoung, S. Fendt, H. Spliethoff // Fuel. – 2024. – Vol. 369. – P. 131800.

64. Современная теплоэнергетика: перспективные ТЭС с минимальным углеродным следом [Электронный ресурс]. Адрес доступа: <https://www.chsu.ru/upload/medialibrary/275/8ofhr3g2sm5dzm7iep5woawdpsr280g9/%D0%A1%D0%BE%D0%B2%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%B0%D1%8F%20%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%BB%D0%BE%D1%>

8D%D0%BD%D0%B5%D1%80%D0%B3%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BA%D0%B0.pdf. Дата обращения 23.02.2025.

65. Tirumareddy P. Co-hydrothermal liquefaction of waste biomass: Comparison of various feedstocks and process optimization / P. Tirumareddy, B.R. Patra, V.B. Borugadda, A.K. Dalai // *Bioresource Technology Reports*. – 2024. – Vol. 27. – P. 101898.

66. Hao B. Mathematical models application in optimization of hydrothermal liquefaction of biomass / B. Hao, D. Xu, Y. Wei, Y. Diao, L. Yang, L. Fan, Y. Guo // *Fuel Processing Technology*. – 2023. – Vol. 243. – P. 107673.

67. Qiu B. Construction of hydrothermal liquefaction system for efficient production of biomass-derived furfural: Solvents, catalysts and mechanisms / B. Qiu, J. Shi, W. Hu, J. Gao, S. Li, H. Chu // *Fuel*. – 2023. – Vol. 354. – P. 129278.

68. Genel S. Hydrothermal liquefaction of biomass with molybdenum, aluminum, cobalt metal powder catalysts and evaluation of wastewater by fungus cultivation / S. Genel, H. Durak, E.D. Durak, H. Güneş, Y. Genel // *Renewable Energy*. – 2023. – Vol. 203. – P. 20-32.

69. Lane M.K.M. Elucidating supercritical fluid extraction of fucoxanthin from algae to enable the integrated biorefinery / M.K.M. Lane, E.B. Gilcher, M.M. AhrensViquez, R.S. Pontious, N.E. Wyrzten, J.B. Zimmerman // *Bioresource Technology*. – 2024. – Vol. 406. – P. 131036.

70. Ibarra-Gonzalez P. A review of the current state of biofuels production from lignocellulosic biomass using thermochemical conversion routes / P. Ibarra-Gonzalez, B.-G. Rong // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 27. – P. 1523-1535.

71. Panwar N.L. An overview of recent development in bio-oil upgrading and separation techniques / N.L. Panwar, A.S. Paul // *Environmental Engineering Research*. – 2021. – Vol. 26. – P. 1-17.

72. Wang X. Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed. Product cleaning by in-situ filtration: PhD Thesis / X. Wang; supervisor W.P.M. van Swaaij; University of Twente. – Enschede, 2006. – 200 p.

73. Mei Y. Effect of hot vapor filter temperature on mass yield, energy balance and properties of products of fast pyrolysis of pine sawdust / Y. Mei, R. Liu, W. Wu, L. Zhang // *Energy & Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – P. 10458-10469.

74. Park Y.-K. Bio-oil upgrading through hydrogen transfer reactions in supercritical solvents / Y.-K. Park, J.-M. Ha, S. Oh, J. Lee // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 404 – P. 126527.

75. Lee J.-H. Supercritical ethanol-assisted catalytic upgrading of bio-tar using mesoporous SBA-15 supported Ni-based catalysts / J.-H. Lee, G. Amini, J.-Y. Park, I.-G. Lee // *Journal of the Energy Institute*. – 2024. – Vol. 114. – P. 101591.

76. Oasmaa A. Fast Pyrolysis of Forestry Residue and Pine. 4. Improvement of the Product Quality by Solvent Addition / A. Oasmaa, E. Kuoppala, J.-F. Selin, S. Gust, Y. Solantausta // *Energy & Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – P. 1578-1583.

77. Mei Y. Effect of methanol addition on properties and aging reaction mechanism of bio-oil during storage / Y. Mei, M. Chai, C. Shen, B. Liu // *Fuel*. – 2019. – Vol. 244. – P. 499-507.

78. Zhu L. Upgrading the Storage Properties of Bio-oil by Adding a Compound Additive / L. Zhu, K. Li, Y. Zhang, X. Zhu // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31. – P. 6221-6227.

79. Lu Q. Lubrication Properties of Bio-Oil and Its Emulsions with Diesel Oil / Q. Lu, Z.-B. Zhang, H.-T. Liao, X.-C. Yang, C.-Q. Dong // *Energies*. – 2012. – Vol. 5. – P. 741-751.

80. Chong Y.Y. Emulsification of bio-oil and diesel / Y.Y. Chong, S. Thangalazhy-gopakumar, H.K. Ng, P.B. Ganesan, S. Gan, L.Y. Lee, V.S.A.R. Manickavel, C.M. Ong, H.S.R. Al Hinai // *Chemical Engineering Transactions*. – 2017. – Vol. 56. – P. 1801-1806.

81. Ikura M. Emulsification of Pyrolysis Derived Bio-oil in Diesel Fuel / M. Ikura, M. Stanciulescu, E. Hogan // *Biomass and Bioenergy*. – 2003. – Vol. 24. – P. 221-232.

82. Chiaramonti D. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines - Part 1: Emulsion production / D. Chiaramonti, M.

Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, T. Bridgwater, H.P. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni // *Biomass and Bioenergy*. – 2003. – Vol. 25. – P. 85-99.

83. Schmidts T.M. Multiple W/O/W emulsions—Using the required HLB for emulsifier evaluation / T.M. Schmidts, D. Dobler, A.-C. Guldan, N. Paulus, F. Runkel // *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 372. – P. 48-54.

84. Milina M. Prospectives for bio-oil upgrading via esterification over zeolite catalysts / M. Milina, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 235. – P. 176-183.

85. Song M. Different solid acid catalysts influence on properties and chemical composition change of upgrading bio-oil / M. Song, Z. Zhong, J. Dai // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2010. – Vol. 89. – P. 166-170.

86. Valle B. Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking / B. Valle, R. Palos, J. Bilbao, A.G. Gayubo // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 227. – P. 107130.

87. Crespo I. Alumina-embedded HZSM-5 with enhanced behavior for the catalytic cracking of biomass pyrolysis bio-oil: Insights into the role of mesoporous matrix in the deactivation by coke / I. Crespo, J. Hertzog, V. Carré, F. Aubriet, B. Valle // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 172. – P. 106009.

88. Zhang H. Catalytic cracking of model compounds of bio-oil: Characteristics and mechanism research on guaiacol and acetic acid / H. Zhang, C. Yang, Y. Tao, M. Chen, R. Xiao // *Fuel Processing Technology*. – 2022. – Vol. 238. – P. 107512.

89. Cardoso C.S. Catalytic cracking of a model bio-petroleum compound (sugar di-ketals) using beta zeolite as catalyst / C.S. Cardoso, Y.L. Lam, J.M. Carvalho, M.B.B. de Almeida, M.M. Pereira // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2023. – Vol. 199. – P. 583-592.

90. Guvenc C. Catalytic upgrading of bio-oil model mixtures in the presence of microporous HZSM-5 and γ -Al₂O₃ based Ni, Ta and Zr catalysts / C. Guvenc, E. Alan, P. Degirmencioglu, M.C. Ozcan, B.P. Karaman, N. Oktar // *Fuel*. – 2023. – Vol. 350. – P. 128870.

91. Moses K.K. Recycling of waste lubricating oil: A review of the recycling technologies with a focus on catalytic cracking, techno-economic and life cycle assessments / K.K. Moses, A. Aliyu, A. Hamza, I.A. Mohammed-Dabo // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – P. 111273.
92. Haruna A.M. Synergistic effect in co-processing a residue from a transesterification process with vacuum gas oil in fluid catalytic cracking / A.M. Haruna, W. Meredith, C.E. Snape // *Fuel*. – 2022. – Vol. 327. – P. 124973.
93. Cheng F. Preparation of rich hydrocarbon biofuels from cracking of waste cooking oil by CaO@Zn-KIT-6 / F. Cheng, Z. Wang, X. Cui, L. Li, Z. Shi, S. Liu, S. Yu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 174. – P. 106099.
94. Nimmanwudipong T. Upgrading of lignin-derived bio-oils by catalytic hydrodeoxygenation / T. Nimmanwudipong, M. Saidi, F. Samimi, D. Karimipourfard // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – Vol. 7. – P. 103-129.
95. Sariyer M. Process intensification methods in steam reforming of ethanol with nickel impregnated mesoporous carbon: Microwave heating and sorption enhanced reforming / M. Sariyer, N.A. Sezgi, T. Doğu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 67. – P. 912-924.
96. Pafili A. Recent Progress in the Steam Reforming of Bio-Oil for Hydrogen Production: A Review of Operating Parameters, Catalytic Systems and Technological Innovations / A. Pafili, N.D. Charisiou, S.L. Douvartzides, G.I. Siakavelas, W. Wang, G. Liu, V.G. Papadakis, M.A. Goula // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – 1526.
97. Xu M. Catalytic Steam Reforming of Benzene as a Bio-tar Model Compound over Ni-Fe/TiO₂ Catalysts / M. Xu, Z. Liu, X. Zhang, J. Di, L. Zhao, M. Li, Q. Lu // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2022. – Vol. 10. – P. 8930-8939.
98. Singh P.P. Catalytic steam reforming of simulated bio-oil for green hydrogen production using highly active LaNi_xCo_{1-x}O₃ perovskite catalysts / P.P. Singh, N. Nirmalkar, T. Mondal // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2022. – Vol. 6. – P. 1063-1074.
99. Zhang C. Review of catalytic reforming of biomass pyrolysis oil for hydrogen production / C. Zhang // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – P. 1-6.

100. Rjeily M.A. Pyrolysis-catalytic upgrading of bio-oil and pyrolysis-catalytic steam reforming of biogas: a review / M.A. Rjeily, C. Gennequin, H. Pron, E. Abi-Aad, J.H. Randrianalisoa // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Volume 19. – P. 2825-2872.

101. Liu S. Study on the impact of methanol steam reforming reactor channel structure on hydrogen production performance / S. Liu, P. Du, H. Jia, Q. Zhang, L. Hao // *Renewable Energy*. – 2024. – Vol. 228. – P. 120612.

102. Li P. Low-temperature steam reforming of phenol for hydrogen production over Co/Al₂O₃ – ash catalysts / P. Li, X. Li, Y. Wang, P. Shen, X. Zhu, Y. Zhu, Z. Wu // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – Vol. 316. – P. 121691.

103. Ranjekar A.M. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Efficacy of ceria promoted Cu–Co on mesoporous cellular foam silica / A.M. Ranjekar, G.D. Yadav // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48. – P. 31550-31570.

104. Yang Y. The catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil for upgradation from lignocellulosic biomass / Y. Yang, X. Xu, H. He, D. Huo, X. Li, L. Dai, C. Si // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – Vol. 242. – P. 124773.

105. Gollakota A.R.K. Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds - Choice of catalysts, and mechanisms / A.R.K. Gollakota, C.-M. Shu, P.K. Sarangi, K.P. Shadangi, S. Rakshit, J.F. Kennedy, V.K. Gupta, M. Sharma // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 187. – P. 113700.

106. Zhang Z. Selective hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds and mixtures over CuCoO_x catalysts under mild conditions / Z. Zhang, X. Wang, C. Wang, Z. Yan, G. Zhuang, N. Ma, Q. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 483. – P. 149367.

107. Çakan A. Hydrodeoxygenation of safflower oil over cobalt-doped metal oxide catalysts for bio-aviation fuel production / A. Çakan, B. Kiren, N. Ayas // *Molecular Catalysis*. – 2023. – Vol. 546. – P. 113219.

108. Fortunate O. Computational fluid dynamics study on hydrodeoxygenation of pyrolytic biooil model compound, guaiacol, in fluidized bed reactor / O. Fortunate, N.

Kishore // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. – 2022. – Vol. 5. – P. 100287.

109. Cao J. Comparison of Co-Mo-S and remote control model for designing efficient Co-doped MoS₂ hydrodeoxygenation catalysts / J. Cao, Y. Zhang, X. Liu, C. Zhang, Z. Li // Fuel. – 2023. – Vol. 334. – P. 126640.

110. Liu D. Exploration of in-situ formed MoS_x catalyst for co-hydrodeoxygenation of sawdust and vacuum gas oil in pilot-scale plant / D. Liu, Z. Li, C. Wu, L. Song, P. Wu, M. Li, C. Wang, Z. Men, Z. Yan, I.D. Gates // Applied Catalysis B: Environmental. – 2021. – Vol. 297. – P. 120499.

111. Ambursa M.M. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts / M.M. Ambursa, J.C. Juan, Y. Yahaya, Y.H. Taufiq-Yap, Y.-C. Lin, H.V. Lee // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 138. – P. 110667.

112. Moonsrikaew W. Deoxygenation of pyrolysis vapor from palm fruit cake over NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Effect of CeO₂, TiO₂, and ZrO₂ additives / W. Moonsrikaew, A. Duangchan // Molecular Catalysis. – 2022. – Vol. 523. – P. 111712.

113. Xu Y. The role of Nb₂O₅ in controlling metal-acid sites of CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst for the enhanced hydrodeoxygenation of guaiacol into hydrocarbons / Y. Xu, W. Wang, B. Liu, Y. Pan, B. Dong, Y. Li, Y. Li, H. Guo, Y. Chai, C. Liu // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 407. – P. 19-28.

114. Jantasee S. Upgrading of soybean meal-derived bio-oil via hydrodeoxygenation over γ -Al₂O₃-supported monometallic and bimetallic catalysts / S. Jantasee, N. Rodtuk, W. Mens, C. Chaiya // Energy Reports. – 2023. – Vol. 9. – P. 484-489.

115. Chen X. Machine learning-based optimization of catalytic hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis oil / X. Chen, A. Shafizadeh, H. Shahbeik, S. Rafiee, M. Golvirdizadeh, A. Moradi, W. Peng, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 437. – P. 140738.

116. Ayala-Cortés A. Upgrading of biomass-derived solar hydrothermal bio-oils through catalytic hydrodeoxygenation in supercritical ethanol / A. Ayala-Cortés, D.

Torres, E. Frecha, P. Arcelus-Arrillaga, H.I. Villafán-Vidales, A. Longoria, J.L. Pinilla, I. Suelves // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 11. – P. 111395.

117. Kong X. Production of oxygen-containing fuels via supercritical methanol hydrodeoxygenation of lignin bio-oil over Cu/CuZnAlO_x catalyst / X. Kong, C. Liu, X. Wang, Y. Fan, W. Xu, R. Xiao // *Applied Energy*. – 2022. – Vol. 316. – P. 119129.

118. Saleheen M. Understanding the influence of solvents on the Pt-catalyzed hydrodeoxygenation of guaiacol / M. Saleheen, O. Mamun, A.M. Verma, D. Sahas, A. Heyden // *Journal of Catalysis*. – 2023. – Vol. 425. – P. 212-232.

119. Ge F. MOFs-derived carbon-covered nickel phosphide for catalytic transfer hydrodeoxygenation of lignin-derived vanillin / F. Ge, H. Li, B. Wu, X. Yang, J. Jiang, Y. Zhang, M. Zhou // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 489. – P. 151367.

120. Taghvaei H. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading / H. Taghvaei, A. Moaddeli, A. Khalafi-Nezhad, A. Iulianelli // *Fuel*. – 2021. – Vol. 293. – P. 120493.

121. Sun J. Carbon-supported bimetallic Pd–Fe catalysts for vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol / J. Sun, A.M. Karim, H. Zhang, L. Kovarik, X.S. Li, A.J. Hensley, J.-S. McEwen, Y. Wang // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 306. – P. 47-57.

122. Dwiatmoko A.A. Hydrodeoxygenation of lignin-derived monomers and lignocellulose pyrolysis oil on the carbon-supported Ru catalysts / A.A. Dwiatmoko, L. Zhou, I. Kim, J.-W. Choi, D.J. Suh, J.-M. Ha // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 265. – P. 192-198.

123. Cordero-Lanzac T. Stability of an acid activated carbon based bifunctional catalyst for the raw bio-oil hydrodeoxygenation / T. Cordero-Lanzac, R. Palos, J.M. Arandes, P. Castaño, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J. Bilbao // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 203. – P. 389-399.

124. Bjelić A. Catalytic Hydrogenation, Hydrodeoxygenation, and Hydrocracking Processes of a Lignin Monomer Model Compound Eugenol over Magnetic Ru/C–Fe₂O₃

and Mechanistic Reaction Microkinetics / A. Bjelić, M. Grilc, S. Gyergyek, A. Kocjan, D. Makovec, B. Likozar // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8. – 425.

125. Qi J. Integrated study on the role of solvent, catalyst and reactant in the hydrodeoxygenation of eugenol over nickel-based catalysts / J. Qi, X. Sun, S.-F. Tang, Y. Sun, C. Xu, X. Li, X. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 535. – P. 24-31.

126. Bjelić A. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships / A. Bjelić, M. Grilc, M. Huš, B. Likozar // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 359. – P. 305-320.

127. Yin W. Hydrotreatment of the carbohydrate-rich fraction of pyrolysis liquids using bimetallic Ni based catalyst: Catalyst activity and product property relations / W. Yin, R.H. Venderbosch, M.V. Alekseeva, M.B. Figueirêdo, H. Heeres, S.A. Khromova, V.A. Yakovlev, C. Cannilla, G. Bonura, F. Frusteri, H.J. Heeres // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 169. – P. 258-268.

128. Bazhenova M.A. Hydrodeoxygenation of Lignin-Based Compounds over Ruthenium Catalysts Based on Sulfonated Porous Aromatic Frameworks / M.A. Bazhenova, L.A. Kulikov, D.A. Makeeva, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – P. 1-20.

129. Калинина М.А. Влияние сульфогрупп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти / М.А. Калинина, Л.А. Куликов, К.А. Чередниченко, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61. – №5. – С. 692-703.

130. Kulikov L.A. Hydroconversion of Guaiacol Family Molecules Over Platinum Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks / L.A. Kulikov, M.A. Bazhenova, I.S. Bolnykh, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov // *Catalysis Letters*. – 2024. – Vol. 154. – P. 6106-6122.

131. Naranov E.R. Mechanistic insights on Ru nanoparticle *in situ* formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons / E.R. Naranov, A.A. Sadovnikov, O.V. Arapova, A.L. Bugaev, O.A. Usoltsev, D.N. Gorbunov, V. Russo, D. Yu. Murzin, A.L. Maximov // Catalysis science and technology. – 2023. – Vol. 13. – P. 1571-1583.

132. Vutolkina A.V. Hydrodeoxygenation of guaiacol *via in situ* H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: tuning the selectivity towards cyclohexene / A.V. Vutolkina, I.G. Baigildin, A.P. Glotov, A.A. Pimerzin, A.V. Akopyan, A.L. Maximov, E.A. Karakhanov // Applied Catalysis B: Environmental. – 2022. – Vol. 312. – P. 121403.

133. Бороноев М.П. Гидрирование гваякола на наноразмерных рутениевых нанесенных катализаторах: влияние размера частиц носителя и присутствия оксигенатов бионефти / М.П. Бороноев, И.И. Шакиров, Е.А. Ролдугина, Ю.С. Кардашева, С.В. Кардашев, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – №10. – С. 1263-1272.

134. Ролдугина Е.А. Гидродеоксигенация компонентов бионефти, содержащих гваякольный фрагмент, в присутствии рутениевого катализатора на основе мезопористого алюмосиликата / Е.А. Ролдугина, С.В. Кардашев, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – №11-12. – С. 1389-1399.

135. Куликов Л.А. Гидрирование соединений лигнинной фракции бионефти в присутствии катализаторов на основе пористого ароматического каркаса / Л.А. Куликов, М.А. Баженова, Д.А. Макеева, М.В. Теренина, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. - №6. – С. 825-836.

136. Zasypalov G. Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways / G. Zasypalov, A. Vutolkina, V. Klimovsky, E. Abramov, V. Vinokurov, A. Glotov // Applied Catalysis B: Environmental. – 2024. – Vol. 342. – P. 123425.

137. Zasyalov G. Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Ni- and Pt-catalysts supported on hydrophobized halloysite nanotubes / G. Zasyalov, V. Klimovsky, E. Abramov, A. Vutolkina, E. Mustakimova, S. Verevkin, V. Stytsenko, A. Glotov // *Sustainable Energy and Fuels*. – 2024. – Vol. 8. – P. 3976-3993.

138. Sukhorukov D.A. Upgrading of sewage sludge-derived pyrolysis oil via hydrotreatment over NiMo-based catalysts / D.A. Sukhorukov, R.G. Kukushkin, M.V. Alekseeva (Bykova), O.A. Bulavchenko, O.O. Zaikina, M.E. Revyakin, M.O. Kazakov, V.A. Yakovlev // *Fuel*. – 2024. – Vol. 359. – P. 130383.

139. Патент № 2472584 С1 Российская Федерация, МПК В01J 23/755, В01J 23/825, В01J 23/74. Катализатор гидродеоксигенации кислородорганических продуктов переработки растительной биомассы и процесс гидродеоксигенации с применением этого катализатора : № 2011142891/04 : заявл. 25.10.2011 : опубл. 20.01.2013 / Р.Г. Кукушкин, В.А. Яковлев, С.А. Хромова, С.А. Селищева, Д.Ю. Ермаков; заявитель Учреждение Российской Академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН.

140. Saidi M. Chapter 3 – Conversion of lignin-derived bio-oil to bio-jet fuel / M. Saidi, P. Moradi // *Sustainable Alternatives for Aviation Fuels*. – 2022. – P. 49-68.

141. Kazmi W.W. Catalytic upgrading of the heavy fraction of waste coffee grounds pyrolysis bio-oil using supercritical ethanol as a hydrogen source to produce marine biofuel / W.W. Kazmi, G. Amini, J.-Y. Park, I.-G. Lee // *Chemical Engineering Science*. – 2024. – Vol. 287. – P. 119761.

142. Mirzaie M. Experimental measurement and thermodynamic/intelligent modeling of yellow 2 G solubility in supercritical carbon dioxide with/without co-solvent / M. Mirzaie, M. Amani, N.S. Ardestani, B. Vaferi // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2024. – Vol. 207. – P. 160-180.

143. Mishra R.K. Hydro-deoxygenation of pyrolytic oil derived from pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review / R.K. Mishra, D.J.P. Kumar, R. Sankannavar, P. Binnal, K. Mohanty // *Fuel*. – 2024. – Vol. 360. – P. 130473.

144. Brindhadevi K. Sulfonated reduced graphene oxide catalyzed fatty acid methyl ester production from macroalgae *Dictyota dichotoma* in supercritical conditions

/ K. Brindhadevi, P.T. Kim, A. Chinnathambi, S.K. Kamarudin, A. Pugazhendhi // Process Safety and Environmental Protection. – 2024. – Vol. 186. – P. 1516-1527.

145. Zhang M. Upgrading pyrolysis oil by catalytic hydrodeoxygenation reaction in supercritical ethanol with different hydrogen sources / M. Zhang, Y. Wu, X. Han, Y. Zeng, C.C. Xu // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 446. – P. 136952.

146. Jo H. Upgrading low-boiling-fraction fast pyrolysis bio-oil using supercritical alcohol: Understanding alcohol participation, chemical composition, and energy efficiency / H. Jo, H. Prajitno, H. Zeb, J. Kim // Energy Conversion and Management. – 2017. - Vol. 148. – P. 197-209.

147. Prajitno H. Non-catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol and combustion behavior of the upgraded oil / H. Prajitno, R. Insyani, J. Park, C. Ryu, J. Kim // Applied Energy. – 2016. – Vol. 172. – P. 12-22.

148. Prajitno H. Efficient renewable fuel production from sewage sludge using a supercritical fluid route / H. Prajitno, H. Zeb, J. Park, C. Ryu, J. Kim // Fuel. – 2017. – Vol. 200. – P. 146-152.

149. Peng J. Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol / J. Peng, P. Chen, H. Lou, X. Zheng // Energy and Fuels. – 2008. – Vol. 22. – P. 3489-3492.

150. Kannapu H.P.R. Catalytic transfer hydrogenation for stabilization of bio-oil oxygenates: reduction of p-cresol and furfural over bimetallic Ni–Cu catalysts using isopropanol / H.P.R. Kannapu, C.A. Mullen, Y. Elkasabi, A.A. Boateng // Fuel Processing and Technology. – 2015. – Vol. 137. – P. 220-228.

151. Xu X. Upgrading of bio-oil using supercritical 1-butanol over a Ru/C heterogeneous catalyst: role of the solvent / X. Xu, C. Zhang, Y. Zhai, Y. Liu, R. Zhang, X. Tang // Energy and Fuels. – 2014. – Vol. 28. – P. 4611-4621.

152. Mostafazadeh A.K. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading / A.K. Mostafazadeh, O. Solomatnikova, P. Drogui, R.D. Tyagi // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2018. – Vol. 8. – P. 739-773.

153. Remón J. Bio-oil upgrading in supercritical water using Ni-Co catalysts supported on carbon nanofibres / J. Remón, J. Arauzo, L. García, P. Arcelus-Arrillaga,

M. Millan, I. Suelves, J.L. Pinilla // Fuel Processing and Technology. – 2016. – Vol. 154. – P. 178-187.

154. Isa K.M. Hydrogen donor solvents in liquefaction of biomass: a review / K.M. Isa, T.A.T. Abdullah, U.F.M. Ali // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 81. – P. 1259-1268.

155. Lemoine F. Alternative fuel production by catalytic hydroliquefaction of solid municipal wastes, primary sludges and microalgae / F. Lemoine, I. Maupin, L. Lemée, J.M. Lavoie, J.L. Lemberton, Y. Pouilloux, L. Pinard // Bioresource Technologies. – 2013. – Vol. 142. – P. 1-8.

156. Shafaghat H. Using decalin and tetralin as hydrogen source for transfer hydrogenation of renewable lignin-derived phenolics over activated carbon supported Pd and Pt catalysts / H. Shafaghat, P.S. Rezaei, W.M.A.W Daud // Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering. – 2016. – Vol. 65. – P. 91-100.

157. Stepacheva A.A. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons / A.A. Stepacheva, M.E. Markova, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – Vol. 74. – P. 223-228.

158. Stepacheva A.A. Highly Effective SchungiteBased Catalyst for Deoxygenation of Biomass Components / A.A. Stepacheva, M.E. Markova, E.O. Schipanskaya, V.G. Matveeva, M.G. Sulman // Chemical Engineering Transactions. – 2021. – Vol. 88. – P. 283-288.

159. NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. Адрес доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Дата обращения 27.07.2024.

160. Матвеева В.Г. Влияние гидротермальных условий синтеза на структуру металлополимеров и состав металлической фазы / В.Г. Матвеева, А.А. Степачёва, Е.И. Шиманская, М.Е. Маркова, А.И. Сидоров, А.В. Быков, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман // Химическая физика. – 2019. – Т. 38. – №11. – С. 77-84.

161. Stepacheva A.A. Fatty acid deoxygenation in supercritical hexane over catalysts synthesized hydrothermally for biodiesel production / A.A. Stepacheva, A.I.

Sidorov, V.G. Matveeva, M.G. Sulman, E.M. Sulman // Chemical Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 42. – P. 780-787.

162. Дмитриева А.А. Каталитическая конверсия био-нефти в ароматические соединения в среде сверхкритического пропанола-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, М.А. Монжаренко, Ю.Ю. Косивцов, А.И. Сидоров, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15. – №3. – С. 21-26.

163. Маркова М.Е. Рутений-железосодержащие катализаторы жидкофазного синтеза Фишера-Тропша: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / М.Е. Маркова // Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева». – 2022.

164. Маркова М.Е. Структура стабилизированных в полимере кобальтсодержащих частиц, синтезированных в субкритической воде / М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17. – №3. – С. 19-25.

165. Маркова М.Е. Влияние температуры и давления на структуру полимерных катализаторов, синтезированных в субкритической воде / М.Е. Маркова, А.А. Степачёва, Ю.Ю. Косивцов, А.И. Сидоров, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2020. – Т. 15. – №3. – С. 41-48.

166. Соколов И.В. Фазовые равновесия в системе гексан-изопропанол в до-, суб-, около- и сверхкритической области / И.В. Соколов, А.А. Дмитриева, А.А. Степачева // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2024. – № 4(58). – С. 35-41.

167. Ohe S. A prediction method of vapor pressures for pure substances / S. Ohe // Fluid Phase Equilibria. – 2022. – Vol. 561. – P. 113474.

168. Tamir A. Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures / A. Tamir // Fluid Phase Equilibria. – 1982. – Vol. 8. – P. 131-147.

169. Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, М.В. Алексеева, И.М. Балашова, А.И. Викторов, Г.Л. Куранов, Е.М. Пиотровская, И.Б. Пукинский // Л.: Химия, 1989. – 344 с.

170. Ryzhkin D.A. Comparison of methods for calculating the enthalpy of vaporization of binary azeotropic mixtures / D.A. Ryzhkin, V.M. Raeva // Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies. – 2024. – Vol. 19. – P. 279-292.

171. Товбин Ю.К. Возможности молекулярного моделирования кинетических процессов в сверхкритических условиях / Ю.К. Товбин // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – №3. – С. 324-341.

172. Сулейманов В.А. Расчет изобарной и изохорной теплоемкостей природных газов в сверхкритическом состоянии / В.А. Сулейманов // Научно-технический сборник. Вести газовой науки. – 2021. – Т. 47. – №2. – С. 54-62.

173. Раева В.М. Теплоты испарения бинарных смесей / В.М. Раева // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №1. – С. 43-50.

174. Дмитриева А.А. Облагораживание жидких продуктов пиролиза в присутствии катализаторов на полимерном носителе / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы : Тезисы докладов Пятой школы молодых ученых, Красноярск, 29 сентября – 02 октября 2021 года. – Красноярск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2021. – С. 24-25.

175. Дмитриева А.А. Влияние условий на процесс деоксигенации анизол в сверхкритическом гексане в присутствии палладиевого катализатора / А.А. Дмитриева, С.Д. Емельянова, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2022. – Т. 17. – №3. – С. 51-59.

176. Дмитриева А.А. Сверхкритический подход к деоксигенированию био-нефти / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем : материалы XI Всероссийской школы-конференции молодых ученых,

Архангельск, 29 июня – 01 июля 2020 года. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова, 2020. – С. 45-49.

177. Патент № 2823286 С1 Российская Федерация, МПК C07C 1/20, C07C 7/184, C07C 15/04, C07C 15/06. Способ получения бензола и толуола каталитической деоксигенацией органической фракции жидких продуктов пиролиза растительной биомассы: № 2023132423 : заявл. 08.12.2023: опубл. 22.07.2024 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачёва, Б.Б. Тихонов, М.Е. Маркова, В.С. Носаева, С.Д. Емельянова, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет».

178. Расчет термодинамических характеристик химических процессов: сборник задач / авт.-сост.: Л.А. Круглякова, О.А. Голубцова. – Красноярск: СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2022. – 100 с.

179. Anisole // NIST Chemistry WebBook, SRD 69. – 2023. – URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100663&Mask=3EE9#> (дата обращения: 19.01.2025).

180. Verevkin S.P. Weaving a web of reliable thermochemistry around lignin building blocks: phenol, benzaldehyde, and anisole / S.P. Verevkin // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2022. – Vol. 147. – P. 6073-6085.

181. Bures M. Thermodynamic Properties of Methoxybenzene in the Ideal Gas State / M. Bures // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2002. – Vol. 47. – P. 1514-1516.

182. Sarnikov V.A. Effect of Carbonization on CoMoS Catalyst supports in the Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Model Bio-Oil Compound / V.A. Sarnikov, P.P. Minaev, A.V. Mozhaev, P.A. Nikul'shin // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2019. – Vol. 54. – P. 698-711.

183. Doukeh R. Catalytic hydrotreating of bio-oil and evaluation of main noxious emissions of gaseous phase / R. Doukeh, D. Bombos, M. Bombos, E.-E. Oprescu, G. Dumitrascu, G. Vasilievici, C. Calin // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – P. 1-13.

184. Schmitt C.C. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Bio-oil Fractions Over Nickel-Based Catalyst / C.C. Schmitt, K. Raffelt, A. Zimina, B. Krause, T. Otto, M. Rapp, J.-D. Grunwaldt, N. Dahmen // *Topics in Catalysis*. – 2018. – Vol. 61. – P. 1769-1782.

185. Zhang M. A review of bio-oil upgrading by catalytic hydrotreatment: Advances, challenges, and prospects / M. Zhang, Y. Hu, H. Wang, H. Li, X. Han, Y. Zeng, C.C. Xu // *Molecular Catalysis*. – 2021. – Vol. 504. – P. 1-20.

186. Hita I. Dynamics of carbon formation during the catalytic hydrodeoxygenation of raw bio-oil / I. Hita, T. Cordero-Lanzac, G. Bonura, F. Frusteri, J. Bilbao, P. Castaño // *Sustainable Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 4. – P. 5503-5512.

187. Дмитриева А.А. Функционализация поверхности сверхсшитого полистирола для создания катализаторов / А.А. Дмитриева, Е.О. Щипанская, А.А. Степачева, М.А. Монжаренко, М.Е. Маркова, М.Г. Сульман. В.Г. Матвеева // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. – 2021. – № 3(45). – С. 49-57.

188. Дмитриева А.А. Конверсия био-нефти, полученной из древесных отходов, в среде сверхкритического растворителя / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // *Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем : Материалы XIII Всероссийской школы-конференции молодых учёных имени В.В. Лунина, Архангельск, 27–30 июня 2022 года*. – Архангельск: Издательский центр САФУ, 2022. – С. 44-48.

189. Дмитриева А.А. Дезоксигенация смеси фенольных соединений в сверхкритическом пропанол-2 / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // *Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации : XII Научно-практическая конференция с международным участием: тезисы докладов, Тверь, 03–08 июля 2023 года*. – Тверь: Без издательства, 2023. – С. 360-363.

190. Дмитриева А.А. Определение кинетических параметров деоксигенирования анизол в сверхкритических условиях / А.А. Дмитриева, А.А. Степачева, В.Г. Матвеева // *Химическая термодинамика и кинетика : Сборник*

научных трудов XIII Международной научной конференции, г.Великий Новгород, 15–19 мая 2023 года. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2023. – С. 98-100.

191. Zhu C. Study on hydrodeoxygenation mechanism of anisole over Ni (111) by first-principles calculation / C. Zhu, J.-P. Cao, Z. Yang, X.-Y. Zhao, W.-C. Yi, X.-B. Feng, Y.-P. Zhao, H.-C. Bai // *Molecular Catalysis*. – 2022. – Vol. 523. – P. 1-11.

192. Gamliel D.P. Liquid phase hydrodeoxygenation of anisole, 4-ethylphenol and benzofuran using Ni, Ru and Pd supported on USY zeolite / D.P. Gamliel, S. Karakalos, J.A. Valla // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 559. – P. 20-29.

193. Duong N.N. Hydrodeoxygenation of anisole over different Rh surfaces / N.N. Duong, D. Aruho, B. Wang, D.E. Resasco // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 40. – P. 1721-1730.

194. Zhang J. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Aromatic Oxygenates Over Pd-Fe Bimetallic Catalyst: A Mechanistic Study of Direct C–O Bond Cleavage and Direct Ring Hydrogenation / J. Zhang, B. Sudduth, J. Sun, Y. Wang // *Catalysis Letters*. – 2021. – Vol. 151. – P. 932-939.