

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ **«Разработка комплексного анализа бионефти и продуктов ее каталитического гидрооблагораживания»**

Шашков Михаил Вадимович, Быкова Мария Валерьевна.

Введение

На фоне постоянного роста цен на нефтепродукты и постепенного истощения ископаемых источников энергии все большее значение придается каталитическим технологиям переработки биомассы, которые могут сыграть большую роль в развитии биоэнергетики и химической промышленности. На сегодняшний день особый интерес представляет термохимическая обработка лигноцеллюлозного растительного сырья, такого как отходы деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства и т.п., в процессе быстрого пиролиза, позволяющего получать жидкий продукт, называемый бионефтью (БН), с выходом до 70% от массы сухого сырья [1]. В основе данного процесса лежит нагрев лигноцеллюлозы до температур 450-550°C за короткое время (порядка 1 с) в инертной атмосфере с последующим быстрым охлаждением, в результате чего происходит разрушение основных компонентов биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) с образованием большого числа органических соединений (более 400) различной природы: кислоты, альдегиды, кетоны, фураны, сахара, ароматические соединения и др. Однако, столь сложный химический состав, наличие кислот и высоко реакционноспособных компонентов (альдегиды, фураны), а также большое содержание кислорода (35-40 мас. %) и воды (до 25 мас. %) обуславливают высокую кислотность, полярность, вязкость, термическую и химическую нестабильность БН. Это осложняет ее использование как таковой в чистом виде. Поэтому необходимо разработка комплекса мер для снижения содержания кислорода и улучшения эксплуатационных свойств бионефти. Наиболее эффективным способом повышения качества сырья является каталитическое гидрооблагораживание (ГДО). Данный процесс направлен на селективное удаление кислорода и снижение полярности БН. Получаемый в результате продукт по своим свойствам приближается к нефтяному сырью, что дает возможность его совместной переработки с нефтепродуктами на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании.

Одной из важнейших задач связанных с БН, является определение фундаментальных закономерностей каталитического действия на широкий ряд кислородорганических соединений в составе пиролизной жидкости. С другой стороны существует проблема разработки каталитических систем, удовлетворяющих требованиям высокой активности и стабильности в условиях гидрообработки такой агрессивной и нестабильной реакционной среды как БН [1]. Данная проблема является предметом многочисленных исследований на протяжении последних двадцати лет. Необходимой частью для эффективного и успешного проведения исследований в данной области является химический анализ компонентов бионефти и продуктов её каталитических превращений. Известно, что для решения задач анализа многокомпонентных смесей с температурой кипения до 400°C наиболее эффективными являются газохроматографические методы – хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС) и двумерная хроматография (ГХ/ГХ). Однако из-за чрезвычайно сложного компонентного состава, наличия нелетучей части и большого содержания воды задача анализа БН хроматографическими методами в настоящее время полностью не решена.

Поэтому поиск комплексного подхода к ГХ анализу БН и смесей после её превращений является предпосылкой для успешного решения проблем переработки БН. Данный подход должен включать методики пробоподготовки, методики хроматографического разделения, включая правильный выбор хроматографических колонок, а также разработку метода идентификации компонентов.

Цель работы. Разработка комплекса процедур анализа газохроматографическими методами для оценки химического состава пиролизной жидкости (бионефти), а также продуктов её каталитического гидрооблагораживания.

Основные задачи

1) *Разработка методики пробоподготовки.* Прямой ГХ анализ БН и продуктов её каталитических превращений нецелесообразен из-за высокого содержания воды, из-за большого содержания нелетучих и термолабильных продуктов, а также из-за весьма сложного компонентного состава. Поэтому необходимо избавляться от воды и нелетучей части, проводить фракционирование путем экстракции разными по полярности растворителями, а для полярных компонентов (углеводы, гликоли, кислоты) необходима дериватизация.

2) *Достижение наилучшего разделения.* Чтобы извлечь максимальное количество информации о сложных смесях нужно добиться наилучшего разделения между компонентами смеси, причем желательно, чтобы такой анализ можно было провести за приемлемое время. Для этой цели требуется провести поиск оптимальных условий проведения анализа и выбор наиболее подходящей неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Необходимо использование как полярных, так и неполярных колонок, но при этом достаточно термостабильных. Отдельной задачей является подбор колонок для анализа бионефти методом ГХ/ГХ.

3) *Разработка подхода к идентификации и классификации компонентов бионефти и продуктов превращения.* Как указывалось выше главной проблемой в анализе БН и продуктов её ГДО является идентификация компонентов или, что более важно, приблизительное отнесение компонентов смеси к определенным химическим классам. Это необходимо для выбора необходимых условий и путей для каталитического процесса, для оценки эффективности условий ГДО, оценки промежуточных стадий процесса, а также оценки конечного продукта на соответствие желаемым характеристикам.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований).

1) *Разработка методики пробоподготовки.* По результатам анализа литературных данных и проведенных предварительных экспериментов был сделан вывод о том, что наиболее оптимальная схема пробоподготовки для образцов БН и продуктов её ГДО должна включать: а) Фракционирование (экстракция различными по полярности растворителями) с одновременным избавлением от избытка воды и отделением нелетучей части. б) Для полярных соединений (кислоты, углеводы, диолы, многоатомные фенолы и пр.) дериватизация посредством перевода этих соединений в триметилсилильные эфиры.

2) Проведение хроматографического анализа.

В работе предполагается анализ БН и продуктов её превращения двумя методами: ГХ/МС и двумерная хроматография. Для ГХ/МС, в первую очередь, необходимо подобрать подходящие колонки для анализа смесей. Вначале все смеси будут проанализированы на универсальной неполярной фазе HP-5ms. Данная колонка подойдет для анализа слабополярных фракций, а также дериватизированных веществ. Для достижения наилучшего разделения при анализе полярных соединений, а также для получения дополнительной информации о неидентифицированных пиках на хроматограмме, мы считаем необходимым проведение с использованием высокополярных колонок. В качестве высокополярных предполагается использование колонок на основе ионных жидкостей (ИЖ). Данный выбор обусловлен в первую очередь термостабильностью колонок на основе ИЖ (до 300°C), высокой полярностью, возможностью варьирования селективности в широких пределах, а также благодаря тому, что они показывают хорошие параметры пиков для кислот, спиртов и многоатомных фенолов [2]. Разработка НЖФ на основе ИЖ и нанесение их на капилляр

планируется в рамках проекта. Для оценки смесей методом ГХ/ГХ предполагается использовать в качестве одной из колонок ИЖ, а в качестве другой неполярную полисилоксановую колонку HP-5.

3) *Интерпретация данных и идентификация компонентов.* Ввиду сложности и «экзотичности» состава БН, многие компоненты невозможно идентифицировать из-за отсутствия библиотечных масс-спектров. Для задач катализа зачастую достаточно знать информацию о групповом составе – то есть оценивать примерное распределение основных компонентов по химическим классам. Решение этой задачи методом ГХ/МС напрямую невозможно, а в случае ГХ/ГХ картина получается слишком сложной для интерпретации (см. прил.). Тем не менее, различные классы соединений имеют некоторые характерные линии масс-спектра и характеризуются определенными данными удерживания на полярных колонках. Несмотря на это, однозначных достоверных критериев для отнесения вещества к определенному классу в большинстве случаев не существует. Возможным вариантом решения проблемы классификации веществ в этом случае нами предлагается подход под названием «метод главных компонент» (Principal componential analysis). В аналитической химии этот метод используется для сравнения и классификации однотипных образцов в зависимости от их компонентного состава [3]. Суть метода заключается в том, что при обработке большого массива данных (например, большое количество компонентов в образце) он позволяет оценить степень «близости» образцов друг к другу. Наиболее близкие образцы формируют группы – причем объединение в данные группы часто означает наличие общего признака (например, регион происхождения образца [3]). Новизна подхода, предлагаемого для данного проекта, состоит в том, что «метод главных компонент» будет использоваться не для классификации образцов, а для классификации компонентов, входящих в состав БН. Таким образом, они будут объединяться в группы, характеризующие близкие классы соединений. В качестве характеристик веществ будут выбираться характерные линии или совокупность линий масс-спектра, данные удерживания на полярных и неполярных колонках, молекулярная масса, данные удерживания в двумерной хроматографии и др.

При успешной реализации задачи анализа БН планируется оптимизация разработанных подходов к анализу других сложных объектов – тяжелых нефтепродуктов, продуктов пиролиза углей, сланцев.

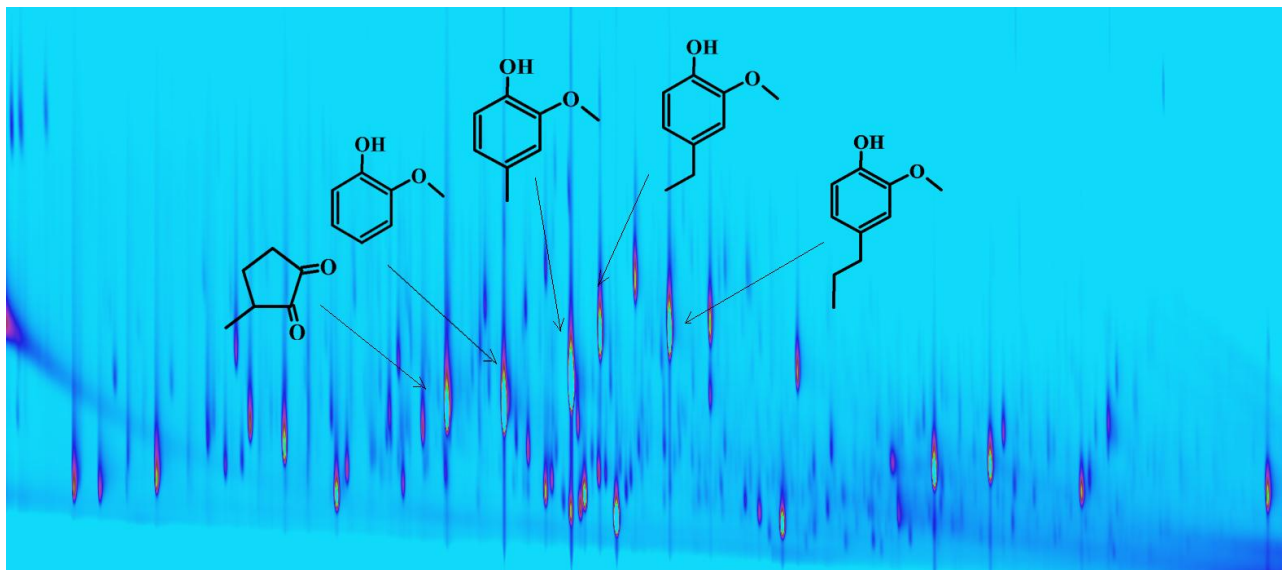
Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Проделаны предварительные эксперименты по пробоподготовке, проведены попытки фракционирования смеси, сделаны попытки анализа некоторых фракций БН на неполярных колонках и на ИЖ методами ГХ/ГХ (см. прил.) и ГХ/МС. Отработаны подходы по разделению фаз получаемых продуктов после ГДО, а также анализу полученных продуктов с применением КФ-титрования, HCNS-O анализа и метода Конрадсона (ИСО 6615-93) для определения коксуемости. Аналитическая лаборатория располагает опытом в области разработки фаз и приготовления капиллярных колонок на их основе. В области ионных жидкостей проведен цикл работ в области изучения термостабильности, полярности и селективности. Получены первые разделения на ГХ/ГХ, на ГХ/МС. Проведено тестирование метода главных компонент на простых моделях. Оборудование: Двумерный хроматограф Agilent 7890N, ГХ/МС система 7000B. Образцы БН различного типа в наличии, для проведения ГДО имеется весь спектр оборудования для получения катализаторов и проведения каталитического процесса.

Использованная литература

1. Mortensen, P.M. Grunwaldt, J.D. Jensen et al // Applied Catalysis A: General –2011. –V. 407. – P. 1.
2. Шашков М.В. Исследование высокополярных неподвижных жидких фаз на основе ионных жидкостей для капиллярной газовой хроматографии: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.02) / Шашков Михаил Вадимович: ИК СО РАН. – Новосибирск, 2014. – 18 с.
3. J.S. Camara, M. A. Alves, J.C. Marques // Talanta – 2006. – V. 68 – P. 1512.

Приложение



Двумерная хроматограмма толуольного экстракта пиролизной жидкости (бионефти). Первая колонка – ИЖ bisDiMeImC₉ – 25м*0.22мм*0.25мкм, вторая колонка – НР-5 – 5м*0.25мм*0.25мкм.
Программирование температуры: 70°С(3мин)-300°С(15мин).