- (43) Дата публикации заявки 2022.12.01
- (22) Дата подачи заявки 2021.04.15
- (54) СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЫРОЙ БИОНЕФТИ
- (31) 63/010,079; 63/122,475
- (32) 2020.04.15; 2020.12.08
- (33) US
- (86) PCT/EP2021/059794
- (87) WO 2021/209555 2021.10.21
- **(71)** Заявитель:

КВАСИР ТЕКНОЛОДЖИЗ АПС (DK)

**(72)** Изобретатель:

Бахманн Ниельсен Йоахим (DK)

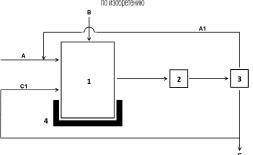
(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) В изобретении описано, что когда термохимическое сжижение лигноцеллюлозной биомассы проводят с использованием рециркулированного нефтепродукта в качестве растворителя, выход может быть существенно увеличен за счет добавления короткоцепочечного спиртового реагента, такого как этанол или метанол. В результате получают синергетический эффект, когда сжижение улучшается по сравнению с использованием или рециркулированного нефтепродукта или спирта по отдельности. Комбинация рециркулированного нефтепродукта и спиртового реагента обеспечивает высокую конверсию при рабочих давлениях, существенно более низких, чем обычно используемые при сольволизе спиртом, как правило, в пределах интервала 30-60 бар. Реакция сжижения происходит при подкритическом давлении, где спирт действует как газообразный реагент, а не как растворитель.

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

Один вариант осуществления системы, приемлемой для практической реализации способов по изобретению



2292917

#### ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-576078EA/061

# СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СЫРОЙ БИОНЕФТИ

#### Область техники

Изобретение в целом относится к термохимической переработке лигноцеллюлозной биомассы и, в частности, к способам производства сырой бионефти, включающим рециркуляцию нефтепродукта.

Термохимическое сжижение биомассы широко известно в данной области техники как для производства сырой бионефти, так и в качестве средства фракционирования, позволяющего раздельно извлекать ценные компоненты. (См. обзор Huang 2015, Belkheiri 2018, Castello 2018, Pang 2019). Многие различные виды биомассы обрабатывают путем термохимического сжижения с использованием многих разных подкритических или сверхкритических растворителей, включающих преимущественно водные растворители, или неводные растворители, или смесь водных и неводных со-растворителей.

Общепризнано, что термохимическое сжижение может быть успешно выполнено с использованием густой суспензии, имеющей самую высокую реализуемую на практике концентрацию биомассы, которая является «перекачиваемой». Рециркуляция как нефтепродукта, так и водной фазы при водном термохимическом сжижении дает хорошо известные преимущества, включая повышение «перекачиваемости» исходного сырья биомассы. (См. Jensen 2017).

В случае, где исходное сырье биомассы имеет низкое содержание воды, отдельная водная фаза может быть вообще исключена. Там, где целью является производство сырой бионефти из сырья лигноцеллюлозной биомассы, а не более сложное фракционирование, прямое сжижение может быть успешно достигнуто с использованием неводного растворителя, состоящего просто из рециркулированного нефтепродукта.

В процессах термохимического сжижения, которые основаны на рециркуляции сырого бионефтепродукта в качестве технологического растворителя, как правило, необходимо вводить некоторый «подпитывающий растворитель» для замены потока нефтепродукта, который удаляют при установившемся режиме работы. В случае, где исходное сырье биомассы имеет значительное содержание воды, «подпитывающим растворителем» может быть просто рециркулированная водная фаза продукта. В случае, где исходное сырье биомассы относительно сухое, «подпиточный» растворитель, используемый в процессах предшествующего уровня техники, как правило, представляет собой ароматическую нефть, такую как легкий рецикловый газойль или другой побочный поток нефтеперерабатывающего завода. Такие ароматические нефти удобны тем, что они действуют как растворители-доноры водорода и, таким образом, сами меняются в процессе, придавая нефтепродукту в конечном итоге свойство пониженной вязкости, чтобы сделать его более легко поддающимся перекачиванию насосом (то есть, более удобным при транспортировке для дальнейшей переработки на нефтеперерабатывающем заводе). (См. WO 2012/005784).

Неожиданно установлено, что в процессе термохимического сжижения, который опирается на рециркулированный нефтепродукт в качестве технологического растворителя, выход сырой бионефти может быть повышен, если в подпиточный растворитель включают в качестве реагента алифатический спирт с короткой цепочкой, который обычно расходуется во время процесса.

## Краткое описание фигур

- ФИГ. 1. Влияние различных условий реакции на реакционное давление при 350°C.
- ФИГ. 2. Влияние количества добавляемого этанола на выход продукта.
- ФИГ. 3. Влияние плотности этанола на эффективность сжижения.
- ФИГ. 4. Влияние количества добавляемого этанола на выход продукта.
- ФИГ. 5 Влияние количества добавляемого этанола на элементный состав нефти.
- ФИГ. 6. Влияние разных модельных соединений, добавляемых в качестве «рециркулированной нефти», в присутствии этанола.
  - ФИГ. 7. Влияние разных комбинаций с анизолом.
  - ФИГ. 8. Влияние разных комбинаций с дегтем.
- ФИГ. 9. Влияние разных комбинаций реальной рециркулированной нефти с этанолом и без него.
  - ФИГ. 10. Влияние количества добавляемой биомассы на выход продукта.
  - ФИГ. 11. Влияние степени загрузки лигнина на выход продукта.
- ФИГ. 12. Влияние времени пребывания на выход продукта при использовании 1 г сосновой древесины.
- ФИГ. 13. Влияние времени пребывания на выход продукта при использовании 3 г сосновой древесины.
- ФИГ. 14. Влияние времени пребывания, 2 час (A) относительно 1 час (B), для двух опытов с рециркулированной нефтью, этанолом и биомассой.
- ФИГ. 15. Влияние разного исходного сырья (сосновая древесина и пшеничная солома) на выход продукта.
- ФИГ. 16. Влияние разного исходного сырья (сосновая древесина и лигнин) на выход продукта.
- ФИГ. 17. Влияние исходного сырья биомассы (лигнин относительно сосны относительно березы) на элементный состав нефти.
- ФИГ. 18. Влияние исходного сырья биомассы (лигнин относительно сосны относительно березы) на выход продукта.
- $\Phi$ ИГ. 19. Влияние ГДО (HDO) лигнина-нефти на улучшенный состав нефтепродукта.
  - ФИГ. 20. Влияние ГДО на состав деканового растворителя.
- ФИГ. 21. Влияние ГДО древесины-нефти при разных температурах реакции на улучшенный состав нефтепродукта.
- ФИГ. 22. Сравнение состава нефтепродукта после ГДО лигнина-нефти и древесины-нефти при аналогичных условиях.

ФИГ. 23. Один вариант осуществления системы, приемлемой для практической реализации способов по изобретению.

### Подробное описание вариантов осуществления

Добавление даже сравнительно небольших количеств короткоцепочечного спирта в густую суспензию биомассы, полученную из свежего исходного сырья и рециркулированной нефти, приводит к пониженному образованию кокса и повышенному выходу биосырья при термическом сжижении.

В способе предшествующего уровня техники, известном как «сольволиз этанолом», термическое сжижение биомассы проводят в присутствии этанола. Термин «сверхкритический этанол» часто применяют в отношении этого процесса из-за высоких температур, при которых его проводят. Ранее в документе WO 2016/113280 были представлены доказательства, что в контексте сжижения биомассы этанол существует в виде отдельной фазы в номинально сверхкритических условиях. Здесь можно более четко показать, что при типичных условиях реакции при сжижении этанолом этанол является явно подкритическим и вообще не является «растворителем», а скорее газообразным реагентом.

При этанольном сжижении спирт расходуется по трем отдельным основным путям, которые описаны в публикации J.B. Nielsen, A. Jensen, C.B. Schandel, C. Felby и A.D. Jensen «Solvent consumption in non-catalytic alcohol solvolysis of biorefinery lignin, Sustainable Energy Fuels, 2017, 1, 2006-2015»: (1) прямое термическое разложение до газов, (2) реакция с образованием высших спиртов, простых эфиров и сложных эфиров, и (3) прямая реакция с фрагментами биомассы с выходом нефтяных образцов, где спирт или молекулы спирта напрямую ковалентно прикрепляется бионефтепродукта. Реакция (1) невыгодна, но может быть ограничена за счет снижения времени пребывания и жесткости реакции. Реакция (2) дает продукты реакции Гербе и Канниццаро-Тищенко. Как правило, это нежелательно. Однако продукты этого пути, как полагают, в конечно итоге способствуют снижению кокса и улучшению выхода нефти, так как спирты также являются продуктом этих реакций. Реакция (3) весьма желательна и прямое введение спирта за счет ковалентного связывания с фрагментами/молекулами бионефти, как полагают, является причиной ингибирования образования кокса и улучшенного выхода нефти, устойчивости и отсутствия кислотности. Спирт может быть введен в форме связи С-С, в форме полученных из спиртового реагента простых эфиров или сложных эфиров.

Формирующийся рынок «зеленого» биотоплива подвержен значительной волатильности цен. По иронии судьбы, часто бывает так, что прямое включение массы этанола в сырую бионефть само по себе может быть процессом, приносящим доход. Но даже там, где потребление этанола сопряжено с определенными технологическими затратами, добавление этанола в поток исходного сырья при термическом сжижении обеспечивает чистую выгоду за счет улучшения общего выхода сырой бионефти.

Способы по изобретению предлагают способы сжижения биомассы, которые

включают термохимическую обработку густой суспензии, полученной из исходного сырья биомассы и рециркулированного бионефтепродукта или его фракции, к которой добавляют спиртовой реагент, способствующий разжижению. Реакция сжижения происходит в реакционноспособной атмосфере спирта, которая не находится ни в жидком состоянии, ни в сверхкритическом состоянии, а в подкритическом состоянии, определяемом наличием температуры выше критической температуры, но при давлении ниже критического давления. В условиях реакции спирт реагирует в виде паров спирта, а не как растворитель. Спирт может быть растворен в смеси, состоящей из рециркулированного бионефтепродукта и биомассы.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предлагает способ производства сырой бионефти, включающий стадии:

- (і) обеспечения лигноцеллюлозной биомассы и
- (ii) проведения термохимической обработки указанной биомассы при температуре между 250 и 450°С в течение времени пребывания между 1 и 120 мин в виде густой суспензии, образованной из рециркулированного нефтепродукта, полученного в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, к которой добавляют короткоцепочечный спиртовый реагент в количестве, соответствующем от 2 до 150% сухой массы суспензии,

где отношение биомассы к рециркулированному нефтепродукту находится в интервале между 1:1 и 1:5 масс./масс. и отношение биомассы к добавленному спирту находится в интервале между 1:9 и 5:1 масс./масс.

В некоторых вариантах осуществления изобретение предлагает способ оптимизации процесса непрерывного термического сжижения, включающий стадии:

- (i) подачи густой суспензии, образованной из биомассы и нефтепродукта, полученного в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, в качестве исходного сырья в систему непрерывного термического сжижения, и
- (ii) определения подходящего отношения суспензии к спиртовому реагенту, добавляемому в процессе термического сжижения, которого достаточно для поддержания плотности спирта, по меньшей мере, 17 кг/м<sup>3</sup> в термическом реакторе системы термического сжижения в установившемся режиме.

Как используется в изобретении, следующие термины имеют приведенные ниже значения.

«Сырая бионефть» относится к нефтепродукту, полученному способом термического сжижения.

«Бионефть» представляет собой широкий термин, который включает сырую бионефть, а также пиролизные масла.

«Эффективное количество добавленного катализатора» относится к количеству катализатора отдельно или в комбинации с одним или несколькими другими катализаторами, достаточному для повышения степени конверсии или снижения отношения О:С нефтепродукта, по меньшей мере, на 15% в относительном выражении по

сравнению с реакцией, проводимой при эквивалентных условиях в отсутствие добавленного катализатора.

«Плотность этанола в термическом реакторе системы термического сжижения в установившемся режиме» относится к (среднему значению массы этанола за одно время пребывания в непрерывной системе в установившемся режиме в части термического реактора системы), поделенному на (объем части термического реактора системы).

«Гидропроцессинг» относится к реакциям в присутствии катализатора и водорода при повышенных температуре и давлении, используемым для модификации органических молекул (например, биомассы, продуктов нефтепереработки, угла и т.п.). Как правило, гидропроцессинг дает более легкий продукт, часто жидкий. Он может включать гидрирование, изомеризацию, деоксигенацию, гидродеоксигенацию и т.п. Гидропроцессинг может включать гидрокрекинг и гидроочистку. Обычно он удаляет компоненты, которые снижают качество, применимость или энергосодержание продукта, например, металлы, кислород, сера и/или азот.

«Сжижение» относится к превращению, по меньшей мере, части материала по существу твердой биомассы с получением жидкой фракции или преобразованию в компоненты, которые являются жидкими или растворимыми в жидких носителях, используемых в процессе. Продукт сжижения представляет собой жидкость, или суспензию, или густую суспензию, которые могут быть отделены от любых остаточных твердых веществ или твердых побочных продуктов.

«Нефтепродукт» относится к нерастворимой в воде смеси продуктов реакции термохимического сжижения биомассы, которая при нагревании до  $100^{\circ}$ С является жидкой.

«Нефтепродукт, полученный в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы» относится ко всему нефтепродукту или к любой фракции нефтепродукта, с дополнительной переработкой или без нее, после извлечения из термохимической обработки лигноцеллюлозной биомассы при температуре между 250 и 450°C при времени пребывания между 1 и 120 мин, проводимой либо с добавленным нефтепродуктом или без него, либо с добавленным спиртовым реагентом. Термин «рециркулированный нефтепродукт» может быть использован взаимозаменяемо и имеет такое же значение.

«Пиролиз» относится к термической деполимеризации биомассы при температурах выше 500°C в инертной атмосфере.

«Нефтеперерабатывающий завод» и «поток нефтеперерабатывающего завода» относится к установке по переработке нефти и к жидкому потоку, перерабатываемому в системе по переработке нефти. Продукт, произведенный за счет реакции сжижения, описанной здесь, может быть добавлен к потоку нефтеперерабатывающего завода, поскольку он совместим нефтяным потоком нефтеперерабатывающих заводов и способами переработки.

«Время пребывания» относится к промежутку времени, в течение которого густая

суспензия биомассы, нефтепродукта и спиртового реагента находится при температуре между 250 и 450°C.

«Короткоцепочечный спиртовый реагент» относится к метанолу, этанолу, 1-пропанолу, 1-бутанолу, прямоцепочечному первичному спирту или функционализированному спирту с температурой кипения ниже 150°С или к их смеси. Смесь может содержать любую комбинацию любых этих спиртов в любых пропорциях.

«Процесс термического сжижения» относится к термохимической обработке, при которой, по меньшей мере, часть материала по существу твердой биомассы превращают в жидкую фракцию или в компоненты, которые являются жидкими или растворимыми в жидких носителях. Продукт сжижения представляет собой жидкость, или суспензию, или густую суспензию, которая может быть отделена от любых остаточных твердых веществ или твердых побочных продуктов.

Любая подходящая лигноцеллюлозная биомасса может быть использована для осуществления способов по изобретению, включая гнилую древесину, гранулы проса, отходы древесной щепы, травы, солому, опилки и другое сырье. Для использования биомасса для этого процесса не требует сушки; как правило, биомасса имеет содержание влаги приблизительно от 10% до 70% масс. В некоторых вариантах содержание влаги в биомассе снижают до меньше чем 10% за счет предварительного смешения рециркулированного нефтепродукта с биомассой и извлечения воды путем фазового разделения из-за отсутствия смешиваемости нефтепродукта с водой. В некоторых вариантах биомассу сушат до уровня влажности не выше чем 5%, прежде чем использовать ее в качестве исходного сырья для реакции. Можно использовать древесину или побочные продукты древесины, а также такие источники, как просо, сено, кукурузная солома, тростник и т.п. В некоторых вариантах осуществления биомасса представляет собой один или несколько компонентов, полученных из цельного сырья, такого как выделенный лигнин технологического остатка. Древесная щепа или аналогичные необработанные древесные отходы подходят для использования либо отдельно, либо в сочетании с другими материалами биомассы. Такие древесные материалы, как правило, имеют высокое содержание лигнина. Аналогично можно использовать травянистые материалы, такие как просо, скошенная газонная трава или сено, либо отдельно, либо в сочетании с другими материалами биомассы. Травянистые материалы, как правило, содержат большое количество целлюлозы и имеют более низкие уровни лигнина. Также можно использовать частично переработанные материалы, такие как твердые остатки от производства древесной пульпы. В некоторых вариантах используют смесь разных типов биомассы; в идеальном варианте биомасса должна содержать значительные количества (например, по меньшей мере, приблизительно 10% масс.) как лигнина, так и целлюлозы. В некоторых вариантах осуществления высушенный или частично высушенный дигестат биогаза можно использовать в качестве сырья биомассы для нового процесса сжижения. Установлено, что смеси, содержащие как лигнины, так и целлюлозу, наиболее эффективно разжижаются описанными здесь способами. Таким образом, при переработке материалов,

обогащенных лигнином или обедненных целлюлозой, таких как побочные продукты ферментации, может быть полезно добавлять богатые целлюлозой материалы, такие как травы, для обеспечения оптимального баланса компонентов в биомассе. В некоторых вариантах сырье с высоким содержанием лигнина выгодно с точки зрения получения бионефти с пониженным содержанием кислорода и с высокой степенью ароматичности. При этом в других вариантах применениях желательны исходные материалы с высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы с точки зрения получения более высоких выходов при сжижении. Использование только остаточного лигнина в качестве исходного сырья обычно приводит к получению нефти с более низким содержанием кислорода, что желательно с точки зрения применения в качестве топлива.

Биомасса для использования в способах, описанных в настоящем документе, может быть приготовлена обычными способами, известными в данной области техники, такими как расщепление, дробление, шинкование и т.п. Как правило, измельчение биомассы механическими методами для получения более мелких частиц и/или увеличения площади поверхности может уменьшить время, температуры и давления переработки, необходимые для получения сжиженного продукта. Однако тонкоизмельченная биомасса не является существенной для работоспособности настоящих способов в отличие от известных способов быстрого пиролиза, которые обычно требуют, чтобы биомасса была относительно сухой и небольшого размера, что сильно повышает стоимость процесса. Биомасса обычно состоит из отдельных кусков. В типичных вариантах осуществления биомасса разделена на куски толщиной около одного дюйма в наименьшем размере и площадью около 25 квадратных дюймов на их наибольшей поверхности. В некоторых вариантах, по меньшей мере, 75% отдельных кусков имеют самый больший размер, по меньшей мере, около одного дюйма. В другом варианте отдельные куски имеют самый больший размер около 3 дюймов. Куски могут быть правильной формы, но обычно они имеют неправильную форму. В некоторых вариантах средний кусок имеет толщину приблизительно до одного сантиметра и самую большую поверхность приблизительно 25 квадратных сантиметров. В некоторых вариантах осуществления биомассу разделяют на куски, достаточно мелкие, чтобы большая часть массы (например, по меньшей мере, около 75% биомассы) могла проходить через отверстия сита диаметром 1 см. Материал необязательно может быть мелко измельчен, при этом большая часть материала может проходить через отверстия диаметром 7 мм или через отверстия диаметром 5 мм при калибровке или просеивании.

Способы по изобретению могут быть проведены отдельными порциями или в виде непрерывной поточной операции. Параметры времени, температуры и давления, как правило, одинаковы для непрерывной поточной или периодической переработки. В режиме непрерывного потока параметры температуры и времени соответствуют временам, когда смесь биомассы и комбинации растворителей находится при повышенных температурах, например, выше приблизительно 300°С. В вариантах осуществления непрерывного способа некоторую часть нефтепродукта выводят в виде

готового продукта, в то время как большую часть технологического потока нефтепродукта рециркулируют обратно для продолжения термохимической обработки.

В некоторых вариантах осуществления рециркулированная часть составляет от 50 до 95% масс. и часть, выведенная в виде конечного нефтепродукта, находится в интервале от 5 до 50% масс. Рециркулированный нефтепродукт сам по себе обеспечивает адекватный растворитель для достижения сжижения биомассы. В некоторых вариантах к процессу может быть с успехом добавлен подпитывающий растворитель для замены части нефтепродукта, выведенного из технологического потока. В некоторых вариантах используют подпитывающий растворитель с высоким содержанием ароматических соединений, такой как легкий рецикловый газойль или другие потоки побочных продуктов нефтеперерабатывающих заводов. В некоторых вариантах в качестве подпитывающего растворителя используют сам этанол или метанол. В некоторых вариантах этанол или метанол добавляют к подпитывающему растворителю или иным образом вводят в систему термического сжижения (термохимической обработки).

Способы по изобретению, как правило, проводят при давлении выше 1 атм, причем как пары спиртового реагента, летучие продукты, так и газообразные продукты повышают давление. Термохимическую обработку, таким образом, преимущественно проводят в контейнере под давлением периодического действия или в системе непрерывного действия при рабочем давлении приблизительно между 10 и 100 бар, когда реакционная смесь нагрета до температуры реакции. В предпочтительном варианте смесь в контейнере под давлением или в непрерывной системе нагревают до температуры приблизительно между 300 и 400°C или приблизительно между 250 и 450°C, при этом давление находится приблизительно между 10 и 70 бар, предпочтительно составляет приблизительно 30-60 например, 45-55 бар. Преимущественно комбинация рециркулированного нефтепродукта и спиртового реагента дает высокую конверсию при рабочих давлениях ниже приблизительно 100 бар, так что термохимическая обработка обычно может быть проведена при давлении в пределах интервала 30-60 бар или 45-60 bar. Такие давления очевидно ниже, чем давления, требуемые при «сольволизе этанолом». Способы по изобретению, обеспечивают соответственно, снижение стоимости основного оборудования и мер безопасности по сравнению со способами предшествующего уровня техники.

Температура реакции (вместе с давлением и временем реакции), как обычно говорят, отражает «жесткость» условий реакции. Для достижения разжижения требуется, чтобы температура была выше некоторого уровня, а не только для растворения лигноцеллюлозы или ее компонентов, например, лигнина, в спирте. Способы органосольвентной экстракции и способы, например, описанные в документах WO20197053287 и WO2019/158752, не проходят при температуре выше 250°C. В этих способах лигнин/лигноцеллюлозу только «экстрагируют» при незначительной модификацией растворенной биомассы. Будучи сложным, сшитым полимером, лигнин имеет начальную температуру стеклования и интервал температур, при которых он

постепенно становится жидким, выше этой. Этот температурный интервал, как правило, составляет приблизительно от 140 до 200°С. Чтобы стимулировать фрагментацию и деполимеризацию, температура должна быть значительно выше этой. При повышении температуры скорость деполимеризации также будет расти и трудноразлагемые химические связи будут разрушаться. По мере дальнейшего повышения температуры до температуры выше 400°C, скорость термического разложения спиртового реагента растает с большей скоростью. Следовательно, подходящие температуры реакции для практической реализации способов по изобретению, как правило, находятся в интервале от 300 до 400°C. Однако в некоторых вариантах осуществления может быть полезно вводить кондиционирование суспензии биомассы/нефтепродукта в температурном интервале от 250 до 300°C. А в некоторых вариантах, несмотря на тенденцию стимулировать разложение спирта, могут быть успешно использованы температуры в пределах интервала от 400 до 450°C, особенно, где время пребывания поддерживают коротким. Таким образом, термохимическая обработка может быть практически реализована в способах по изобретению в пределах интервала температур от 250 до 450°C. При сжижении в спиртах газы являются прямым продуктом реакции и чаще всего рассматриваются как продукт реакции при температурах 300°C и выше. При этой температуре сжижение биомассы ускоряется. Оптимальная температура сжижения биомассы, как правило, составляет около 350°C. Специалист в данной области техники легко установит подходящую температуру и время реакции с помощью рутинных экспериментов за счет непрерывного повышения температуры в серии опытов и определения степени потери спирта из-за термического разложения и образования кокса. Если потребление спирта считается слишком высоким с точки зрения экономики всего процесса, время реакции может быть сокращено.

В целом предпочтительным является сравнительно короткое время реакции (время пребывания при термохимической обработке), в пределах интервала от 1 до 15 мин, или от 5 до 15 мин или между 1 и 120 мин. Более длительное время пребывания приводит к разложению нефтепродукта с попутной выработкой нежелательных газообразных продуктов и кокса. Соответственно, желательно сокращать время пребывания до менее чем 2 час, и предпочтительно до менее чем 1 час, чтобы снизить образование кокса и газа, которые снижают выход нефти. Время реакции не больше чем 1 час является предпочтительным, чем время реакции 2 час, с точки зрения ограничения степени разложения рециркулированного нефтепродукта и обугливания. Специалист в данной области техники легко определит подходящее время пребывания при термохимической обработке без излишнего экспериментирования в зависимости от реакционных условий и ограничений экономики процесса. С точки зрения выхода нефтепродукта очень короткого времени реакции, например, меньше чем 1 мин, может быть недостаточно для производства значительного количества нефти. Поэтому оптимальное время пребывания, как правило, превышает одну минуту, но не настолько долго, чтобы благоприятствовать реакциям разложения (обугливание и газ), которые происходят при времени пребывания свыше одного часа. С точки зрения качества нефтепродукта, измеряемого степенью деоксигенации, стабильностью и кислотностью, то оно имеет тенденцию улучшаться с ростом времени пребывания вплоть до определенной точки.

Однако сокращение времени пребывания снижает как эксплуатационные издержки (OPEX), так и капитальные затраты (CAPEX) для производственного объекта. Соответственно, может быть выгодно применять более короткое время пребывания, несмотря на несколько более низкие выход и качество нефтепродукта, в зависимости от общих соображений по экономике процесса. Там, где система, используемая для нагревания суспензии биомассы до температуры реакции работает только постепенно, время пребывания может быть короче, если некоторая степень сжижения уже была достигнута во время нагрева. С другой стороны, когда нагревание происходит очень быстро, несколько более длительное время пребывания может быть целесообразным. Оптимальное время пребывания может быть определено на непрерывной установке намного более точнее, чем на периодической установке, так как последняя подразумевает значительную тепловую задержку, в то время как непрерывная установка может работать с гораздо более высокими скоростями нагревания и охлаждения. Соответственно, с помощью системы непрерывного действия может быть выполнено более точное определение влияний даже очень короткого времени реакции, около 1 мин.

Общее количество рециркулированного нефтепродукта, суспензии, может меняться в зависимости от реакционных условий. Первая цель состоит в том, чтобы использовать достаточно нефтепродукта, чтобы сделать суспензию пригодной для перекачивания, в результате чего она может быть легко подана насосом в реактор под давлением, внутри которого проводят термохимическую обработку. Количество нефтепродукта, требуемого для достижения перекачиваемости, может меняться в зависимости от используемого исходного сырья биомассы и способа его предварительной обработки, от состава нефтепродукта, от состава и количества любого используемого подпитывающего растворителя и от количества и способа добавления спиртового реагента в реакцию. В некоторых вариантах при рециркуляции используют только фракцию нефтепродукта среднего интервала перегонки, которая обычно будет обеспечивать более высокие соотношения биомассы в перекачиваемой суспензии по сравнению с использованием цельного нефтепродукта. В некоторых вариантах спиртовый реагент добавляют под давлением внутрь реактора под давлением, однако в других вариантах осуществления спиртовый быть добавлен суспензии реагент может биомасса/нефтепродукт перед ее подачей насосом в реактор под давлением, что будет дополнительно обеспечивать высокие соотношения биомассы в суспензии. Специалист в данной области техники легко определит подходящее отношение биомассы к рециркулированному нефтепродукту без излишнего экспериментирования исходя из условий реакции. Как правило, общее количество рециркулированного бионефтепродукта, используемого в суспензии, будет составлять, по меньшей мере, приблизительно 50%

масс., и, как правило, составляет, по меньшей мере, приблизительно 100% масс. от массы подлежащей обработке биомассы. В некоторых вариантах, где для рециркуляции используют только фракцию нефтепродукта среднего интервала перегонки, более высокое отношение биомассы к нефти может по-прежнему обеспечить перекачиваемую суспензию. В некоторых вариантах может быть использовано отношение нефтепродукта к биомассе, по меньшей мере, 2, или, по меньшей мере, 3, или, по меньшей мере, 4, или, по меньшей мере, 5. В альтернативном выражении, отношение рециркулированному нефтепродукту (масс./масс.) в некоторых вариантах составляет самое большее 1:2, или 1:3, или 1:4, или 1:5, с оптимальным интервалом от 1:1 до 1:5. В некоторых вариантах биомассу и рециркулированный нефтепродукт предварительно смешивают и подогревают до 200°C, чтобы облегчить получение более гомогенной смеси, что также способствует перекачиваемости.

В некоторых вариантах осуществления рециркулированный нефтепродукт содержит фракцию цельного нефтепродукта, которая отличается интервалом кипения. Предпочтительно используют фракцию, имеющую температуру кипения ниже 350°С, но может быть использована фракция, имеющая температуру кипения между 100 и 300°С или между 200 и 400°С, или между 300 и 600°С. Фракция рециркулируемой нефти обычно может быть описана в соответствии с ее интервалом кипения как нижняя фракция, или верхняя фракция, или средняя фракция. В некоторых вариантах перед рециркуляцией рециркулированные нефтепродукты не охлаждают или охлаждают только частично. Это будет снижать затраты на нагревание, а, следовательно, и OPEX.

Рециркулированный нефтепродукт в идеальном варианте содержит кислород и имеет высокую ароматичность для максимального положительного влияния на сжижение биомассы. Рециркулированный нефтепродукт сам по себе обеспечивает подходящий растворитель для достижения сжижения биомассы. Однако степень сжижения биомассы и чистый выход нефти улучшаются, когда к рециркулированной нефти добавляют спирт, например, этанол. Желательно к реакции добавлять как этанол, так и рециркулированную нефть из-за синергетического эффекта, при котором сжижение улучшается по сравнению с использованием одного или рециркулированного нефтепродукта или этанола. Рециркулированный нефтепродукт или смолы биомассы могут разлагаться при проведении термической переработки; однако добавление спиртового реагента подавляет обугливание и улучшает выход при сжижении. Этот эффект, вероятно, объясняется ингибирующим и подавляющим действием первичных спиртов в отношении полимеризации. Синергетический эффект использования как рециркулированной нефти, так и спиртового реагента при сжижении биомассы наблюдается независимо от отношения биомассы к рециркулированной нефти.

Изменение загрузки биомассы в сосуд не влияет на выход продукта, но отношение биомассы к спиртовому реагенту (например, этанолу) имеет важное значение. Этот эффект наиболее заметен для отношения биомассы к этанолу 1:1 масс./масс. или больше (когда количество биомассы превышает количество спиртового реагента). Отношение

исходного сырья биомассы к спиртовому реагенту внутри реактора при условиях реакции является более важным для химии реакции, чем отношение исходного сырья к спиртовому реагенту при подаче в реактор. Повышения количества спиртового реагента относительно исходного сырья биомассы при подаче в реактор в непрерывном режиме и сохранение этого относительного отношения более низким внутри реактора эффективно обеспечивают более высокую степень пополнения израсходованного прореагировавшего спиртового реагента. Когда отношение спирта к биомассе внутри реактора меняют, это непосредственно влияет на кинетику реакции, что легко может оценить специалист в данной области техники. При работе в периодическом режиме концентрация реагентов, как биомассы/лигнина, так и этанола, падает со временем, и ожидают, что непрерывная работа будет в результате улучшать выход нефти и снижать выход кокса, так как концентрации реагентов эффективно поддерживаются на постоянном максимуме благодаря непрерывному пополнению. Специалист в данной области техники сможет легко определить скорость пополнения, необходимую для любого из исходного сырья и спиртового реагента, на основании рутинной оптимизации результатов работы непрерывной установки, и, следовательно, способен определить оптимальное отношение биомассы к спирту для подачи в систему.

В некоторых вариантах осуществления рециркулированный нефтепродукт и биомассу предварительно смешивают и перекачивают перед смешением со спиртовым реагентом. Это особенно полезно в случае рециркуляции нефти при 200°С, что в противном случае вызывало бы испарение низкокипящего спиртового реагента и создание давления паров больше чем 1 атм, а это потребовало бы, чтобы сосуд предварительного смешения находился под давлением, чего в противном случае не требуется. Биомасса обычно стабильна при температурах вплоть до 100°С и иногда до 200°С, после чего будет иметь место разложение при более сильном нагревании в отсутствие, например, спиртового реагента.

Общее количество спиртового реагента, добавляемого к суспензии биомассы и нефтепродукта, может меняться в зависимости от реакционных условий. Одним из соображений является просто экономика процесса. В некоторых случаях введение спиртового реагента в нефтепродукт положительно сказывается на доходе, способствуя использованию больших количеств спирта. Спиртовый реагент расходуется в реакции сжижения, но чтобы обеспечить соответствующую кинетику, в конце процесса, как правило, остается неизрасходованный спирт. В некоторых вариантах больше чем 50% спиртового реагента, добавленного изначально, извлекают в виде неизрасходованный спиртового реагента. В некоторых вариантах осуществления неизрасходованный спиртовый реагент извлекают перегонкой и рециркулируют для использования при сжижении. Количество добавленного спиртового реагента может быть приблизительно таким же (по массе), как и количество биомассы для данного периодического процесса, или оно может быть ниже или выше. Более того, в настоящем способе могут быть использованы намного более низкие количества спиртового реагента, и в некоторых

вариантах количество спирта составляет приблизительно половину или меньше половины количества используемой биомассы (по массе). В некоторых вариантах количество спирта составляет приблизительно до половины массы обрабатываемой биомассы, например, приблизительно от 0 до 50%, или приблизительно до 25%. Или, в другом выражении, отношение биомассы к добавленному спирту (масс./масс.) находится предпочтительно в пределах интервала от 0,1:1 до 2:1, или до 4:1, или приблизительно между 20:1 и 4:1, или между 10:1 и 4:1, причем оптимальный интервал составляет, как правило, от 1:9 до 5:1. В некоторых вариантах это количество составляет приблизительно от 5 до 25% от массы обрабатываемой биомассы, или от 10 до 25%. Сухая масса (общая масса за вычетом содержания воды) может быть использована в этом соотношении для согласованности, даже когда в процессе может быть использована влажная биомасса. Возможность работать с низкими объемами спиртового реагента является важным преимуществом настоящих способов по сравнению с «сольволизом этанолом». Содержание спирта, выраженное в виде массового процента суспензии биомасса/нефтепродукт, как правило, представляет собой количество, соответствующее от 2 до 150% от сухой массы исходной суспензии перед добавлением спирта. Оптимальный интервал составляет от 6 до 45% сухой массы суспензии.

Так как добавляемый спиртовый реагент расходуется в процессе сжижения, необходимо добавлять достаточно спирта к суспензии биомасса/нефтепродукт для пополнения потери спирта и для сохранения оптимальной плотности спирта внутри реактора в установившемся режиме в вариантах, в которых применяют непрерывный процесс. В некоторых вариантах, когда спиртовым реагентом является этанол, подходящая плотность добавляемого спирта в термическом реакторе в установившемся режиме составляет 17 кг/м<sup>3</sup> или 5, или 9, или от 2 до 52 кг/м<sup>3</sup>. В некоторых вариантах процесс термического сжижения оптимизируют за счет выбора для данного набора технологических условий подходящего отношения биомассы к этанолу, которого достаточно для сохранения плотности этанола в части термического реактора системы в установившемся режиме 17 кг/м<sup>3</sup> или 5, или 9, или от 2 до 52 кг/м<sup>3</sup>. Специалист в данной области техники сможет легко определить подходящее отношение с помощью рутинной оптимизации. Как правило, отношение биомассы к добавленному этанолу находится в интервале от 1:9 до 5:1 масс./масс., но может находиться в интервале от 5:1 до 15:1 в некоторых вариантах. В случае спиртовых реагентов, отличных от этанола, подходящая плотность является примерно такой же, как у этанола, хотя эффективная «молярность» может быть выше, например, как в случае, где спиртовым реагентом является метанол.

В идеальном варианте спиртовый реагент, такой как этанол, пополняют по мере его потребления в процессе. Это может быть легко достигнуто при проведении процесса непрерывно, а не в периодическом режиме. Химия реакции зависит от концентрации спирта внутри реактора. Плотность спиртового реагента 0,017 г/мл, как правило, достаточна, но с помощью рутинных экспериментов специалист в данной области техники сможет оптимизировать процесс, как правило, за счет повышения плотности спиртового

реагента, по меньшей мере, до 0,05 г/мл, после чего дальнейшее повышение плотности может оказывать только пониженное влияние на эффективность сжижения. Специалист в данной области техники легко поймет необходимость обеспечения того, чтобы плотность реагента этанола была достаточной для адекватной эффективности сжижения. Предпочтительна плотность спирта около 0,05 г/мл, но положительные эффекты снижения или повышения плотности от этой точки могут быть проявлены в зависимости от допустимого предела потери этанола и повышенного реакционного давления, что в промышленных условиях может увеличивать OPEX и CAPEX соответственно.

Сдвиг в кинетике реакции, как правило, будет наблюдаться при повышении плотности спиртового реагента после определенной точки. Этот сдвиг может иметь место для этанола между плотностью от 0 до 0,1 г/мл. Этот сдвиг будет указывать на то, что концентрация этанола достигает или уже достигла точки насыщения, после которой дальнейшее повышение плотности имеет только ограниченный положительный эффект. Тем не менее, может быть желательно повышать плотность выше этой точки, если экономика процесса поддерживает потребление спирта. При повышении плотности этанола растет выход как газа, так и нефти; однако по достижению некоторой плотности положительный эффект повышения плотности в дальнейшем проявляется лишь в незначительном дополнительном улучшении.

Оптимальная плотность спирта является функцией времени реакции. При непрерывном режиме спиртовый реагент непрерывно пополняют в разной степени в зависимости от времени пребывания в реакторе, чтобы всегда обеспечивать минимальную плотность спирта.

Парциальное давление, создаваемое спиртовым реагентом, не обязательно должно быть сверхкритическим в условиях реакции. С точки зрения затрат на эксплуатацию выгодно работать при подкритических условиях. Эффективное сжижение может быть получено при парциальном давлении спиртового реагента существенно ниже, чем сверхкритическое давление. При использовании в качестве реагента этанола, который имеет сверхкритическое давление 61 бар, парциальное давление этанола 32 бар достаточно для достижения эффективной конверсии исходного сырья биомассы. В некоторых вариантах термохимическую обработку проводят в условиях, когда общее давление, включая парциальное давление спирта, составляет меньше 60 бар, или меньше 55 бар, или меньше 45 бар. В некоторых вариантах парциальное давление добавляемого спиртового реагента является подкритическим и составляет <60 бар, или <50 бар, или <45 бар, или <35 бар.

Парциальное давление спиртового реагента определяют по-разному в зависимости от того, проводят ли процесс в периодическом или непрерывном режиме. В реакторе периодического действия, закрытый сосуд фиксированного объема  $\mathbf{V}$ , заданное количество добавляемого спирта массой  $\mathbf{m}$  при любой реакционной температуре выше сверхкритической температуры (например, этанол имеет сверхкритическую температуру 241°C) будет давать реакционноспособную однофазную атмосферу с фиксированной

плотностью **rho=m/V**. Эта однофазная атмосфера создает разное давление в зависимости от температуры. Существуют только эмпирические модели, которые могут предсказывать это давление, парциальное давление спирта. Один пример представлен в публикации Bazaev, А. и др. (PVT measurements for pure ethanol in the near-critical and supercritical regions» International Journal of Thermophysics (2007) 28(1):194). В публикации приведены эмпирические данные по созданному давлению (парциальное давление спирта) для разных изотерм (реакционные температуры выше сверхкритической температуры) в случае этанола при разных плотностях (**rho**).

В установке непрерывного действия давление в реакционном сосуде фиксируют предварительной настройки регулятора обратного давления, гарантировать, что давление внутри реакционного сосуда никогда не превысит это давление независимо от того, как много потоков входит и выходит из системы. Количество спирта, добавляемого в реакционный сосуд, будет определяться только парциальным давлением спирта, если настройка давления регулятора обратного давления (общее давление в системе) является достаточно высокой, но обычно настройка регулятора обратного давления будет определять максимальное парциальное давление спирта, достигаемое внутри системы. Парциальное давление спирта, таким образом, определяют как равное или меньше чем общее реакционное давление внутри реакционного сосуда. Газообразные вещества и другие летучие компоненты (газовая фаза при температуре реакции) образуются во время реакции, создавая парциальное давление, и вместе со спиртовым реагентом сумма парциального давления летучих компонентов и спирта равна общему давлению в системе (которое определяется настройкой регулятора обратного давления). Парциальное давление спирта может быть увеличено за счет повышения относительной скорости, при которой спирт добавляют в реакционный сосуд, для противодействия влиянию разложения/потери спирта со временем или влиянию снижения парциального давления спирта из-за присутствия других летучих компонентов в системе. Так как спирт со временем расходуется, сокращение времени реакции также будет приводить к повышенному парциальному давлению спирта. Общее давление в системе (которое определяется регулятором обратного давления) является наиболее важной настройкой для регулирования парциального давления спирта, так как парциальное давление спирта никогда не может превышать это давление.

Парциальное давление спирта при непрерывном режиме определяют так, чтобы обеспечивать достаточную плотность спирта, которая необходима для реакции. Фиксированная целевая плотность при заданной реакционной температуре, например, 350°С, таким образом, может быть использована для идентификации и определения желаемого парциального давления с помощью эмпирических данных, как описано выше в способе определения парциальных давлений при периодическом режиме. Следовательно, при непрерывном режиме, обратное давление необходимо корректировать для сброса давления при этом давлении или при более высоком давлении, чтобы достигать желаемого парциального давления спирта при реакционных условиях.

В некоторых вариантах осуществления сжижение проводят в отсутствие эффективного количества добавляемого катализатора: комбинация нефтепродукт/спиртовый реагент и рабочие температура и давление обеспечивают эффективное сжижение, превращая, по меньшей мере, приблизительно 40% твердых веществ биомассы (в пересчете на сухую массу) в жидкие продукты и, по меньшей мере, 60% в жидкие и/или газообразные продукты и, по меньшей мере, 90% в жидкие и/или газообразные и/или твердые продукты. В результате выбора растворителя и условий, описанных здесь, может быть достигнута высокая эффективность без добавления катализатора, а использование обычных катализаторов для стимулирования процесса сжижения дает только небольшое улучшение эффективности.

В некоторых вариантах твердый остаточный продукт сжижения может быть использован в качестве улучшителя почвы. Таким образом, твердый остаток может быть назван биококсом и дает эффективное средство улавливания углерода. В некоторых вариантах твердый остаточный продукт можно сжигать для получения технологического тепла.

Произведенный бионефтепродукт стабилен при хранении без осаждения или образования воды при длительном хранении в течение 12 месяцев.

В некоторых вариантах осуществления способы по изобретению дополнительно включают извлечение нефтепродукта и проведение его дальнейшей переработки. В некоторых вариантах нефтепродукт может быть извлечен способом, в которым неизрасходованный спиртовый реагент не отделяют, то есть, неизрасходованный спиртовый реагент может быть включен в нефтепродукт. Содержание неизрасходованного спирта в нефтепродукте в целом может составлять 0,1 и 15% масс. Это особенно актуально, когда в качестве спиртового реагента используют метанол. В некоторых вариантах осуществления весь неизрасходованный спирт включают в нефтепродукт. Извлеченный нефтепродукт может быть подвергнут гидродеоксигенации водородом на гетерогенном катализаторе без обугливания или со степенью обугливания меньше чем 10% масс. относительно нефти. Исчерпывающая гидродеоксигенация может быть достигнута, то есть, полная деоксигенация с получением продукта с содержанием кислорода 0%, путем гидродеоксигенации над катализатором даже при температурах всего лишь 300°С. Как нефтепродукт из изолированного остатка лигнина, так и из цельной лигноцеллюлозы могут быть переработаны путем гидродеоксигенации с аналогичными результатами.

Гидродеоксигенация лигнина-нефти дает преимущественно функционализированные циклогексаны, тогда как гидродеоксигенация нефти из лигноцеллюлозы дает как функционализированные циклогексановые вещества, так и циклопентановые вещества из-за содержания карбогидратов и  $C_5$ -сахаров в лигноцеллюлозе, при этом обогащенное лигнином исходное сырье, используемое для получения лигнина-нефти, относительно более обогащено ароматическими соединениями, появившимися из лигнина. Циклогексановые продукты гидродеоксигенации как лигнина,

так и лигноцеллюлозы, могут представлять собой следующие соединения, но без ими: циклогексан, метилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, 1,2ограничения диметилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан, этилциклогексан, 1,2,4-(1.альфа., 2.бета., 3.альфа.) - 1, 2, 3-триметилциклогексан, 1-этил-4триметилциклогексан, метилциклогексан, пропил-циклогексан, 1-метилпропилциклогексан, бутилциклогексан. Циклопентановые продукты гидродеоксигенации лигноцеллюлозы могут представлять собой следующие соединения, но без ограничения метилциклопентан, ими: этилциклопентан, 1-этил-3-метилциклопентан.

Преимуществом является то, что сырая бионефть, произведенная способами по изобретению, может быть удобно дополнительно переработана вместе с нефтяными потоками нефтеперерабатывающего завода или при смешении таких нефтяных потоков нефтеперерабатывающего завода с использованием известных способов, включая гидропроцессинг и/или каталитический крекинг. Сжижение приводит к потоку продукта, который может быть смешан типичными нефтяными потоками нефтеперерабатывающего завода и совместим для составления смеси и совместной переработки с потоками нефтеперерабатывающего завода. Это снижает как капитальные, так и транспортные затраты относительно способов предшествующего уровня, что делает их особенно экологически безопасным приемом утилизации биомассы для производства жидкого топлива или органического исходного сырья. Посредством дополнительной переработки сырой бионефти, произведенной способами по изобретению, получают сырье для смешения в транспортное топливо или другой переработанный жидкий продукт с добавленной стоимостью.

Один пример подходящей системы для проведения способов по изобретению изображен в упрощенной форме на ФИГ. 23. Показана схема системы с реакционным контейнером (1), имеющим входные отверстия для введения биомассы рециркулированного бионефтепродукта (С1) и спирта (А). Система, как правило, также имеет датчики давления и температуры для мониторинга реакционных условий, и также может включать смешивающее оборудование, подходящее для смешения содержащей биомассу композиции, используемой в процессе. Следует понимать, как объяснено в изобретении, что «реакционный контейнер» может представлять собой сосуд или горшок, или он может представлять собой трубу или подобную проточную систему; там, где контейнером является труба, элемент (1) будет представлять собой часть трубы внутри нагретой зоны, где происходит реакция сжижения. В реакционном контейнере (1) также предусмотрено выходное отверстие, чтобы после сжижения можно было извлекать сырой продукт из реакционного контейнера. На этой схеме сырой продукт подают из реакционного контейнера в подсистему разделения (2), такую как подсистема фильтрования, или подсистема, которая отделяет сжиженные продукты от оставшихся твердых веществ. Первая подсистема разделения может представлять собой фильтрующее устройство, систему осаждения или испарительный барабан, например, чтобы отделять жидкий продукт от нерастворимых твердых веществ. Сырой жидкий материал затем

передают в подсистему необязательного термического или химического разделения (3), такую как перегонный аппарат. Эта подсистема может быть использована для переработки отфильтрованного материала, если желательно, с получением потока рециркулированного бионефтепродукта (С1), используемого в качестве растворителя для процесса сжижения и обеспечивающего извлечение неизрасходованного спирта (А1). Удаляют только часть жидкого бионефтепродукта (С), а любой жидкий бионефтепродукт, не используемый для потока рецикла, как правило, собирают в виде бионефтепродукта (С). Способы проектирования и сооружения системы нефтеперерабатывающего завода хорошо известны в данной области техники и могут быть легко реализованы на основании данного описания и общепринятых инженерных принципов. Твердые вещества, удаленные из потока сырого продукта (например, остатки, захваченные при фильтровании сырого продукта), и/или газы, собранные из реакционного контейнера, необязательно могут быть использованы для нагревания реакционного контейнера через нагревающий элемент (4). С другой стороны, нагревание может быть обеспечено обычными нагревательными элементами электрического сопротивления, или путем прямого нагревания процессе сжигания, или путем непрямого нагревания с использованием, например, нагретого воздуха или перегретого пара.

В новых способах по изобретению используют процесс сжижения растворителем с преобразованием твердых частиц биомассы в жидкую форму для транспортировки и/или дальнейшей переработки. Способы включают нагревание биомассы в реакторе под давлением с рециркулированным нефтепродуктом и спиртовым реагентом для растворения большей части материала биомассы, получения сжиженного продукта и необязательно остаточных твердых веществ. Жидкая среда реагентов, содержащая рециркулированный нефтепродукт и спирт, обеспечивает эффективное сжижение при условиях по температуре и давлению, описанных в изобретении. Они также не мешают последующей переработке и использованию бионефтепродукта, и, следовательно, их не нужно отделять от бионефтепродукта. Остаточные твердые вещества могут быть удалены механически, путем декантации жидкости, или, например, методами фильтрации с получением сырого жидкого продукта, или путем отделения летучих веществ от нерастворимых материалов, которые, как правило, нелетучие. В результате процесса происходит достаточная деполимеризация и химическая модификация биомассы с получением сжиженного продукта, с которым удобно обращаться с помощью способов и оборудования для переработки жидкости.

Новый процесс сжижения растворителем производит бионефть с очень высокими выходами и улучшенными качествами продукта по сравнению с реакторами быстрого пиролиза текущего поколения без использования дорогостоящих катализаторов или чрезмерного потребления водорода. Этот процесс не требует, чтобы размер частиц биомассы был таким маленьким или чтобы содержание влаги таким низким, как в процессах газификации или пиролиза. Новый способ также дает высокий выход бионефти при существенно сниженном содержании кислорода, что приводит к привлекательной

экономической эффективности. Рециркуляция уже нагретого нефтепродукта также может уменьшить потребность в последующем охлаждении и, следовательно, снизить энергозатраты процесса и сделать окончательный нагрев суспензии реагентов до желаемой заданной температуры менее энергозатратным.

Новый способ обеспечивает удаление кислорода (восстановление) за счет образования воды и/или диоксида углерода, монооксида углерода и некоторых водорастворимых органических соединений. Их легко отделяют от бионефтепродукта, так что бионефтепродукт может быть подвергнут дальнейшей переработке. Этот удаление кислорода снижает количество водорода, необходимого при гидрообработке бионефти, полученной с помощью новых методов, и повышает энергосодержание топлива для транспортных средств.

Настоящее изобретение предлагает способ и систему для переработки сырой биомассы растительного происхождения с получением жидкого бионефтепродукта, который может быть использован в качестве транспортного топлива для морского сектора без дополнительной переработки или с ограниченной последующей переработкой, или может быть подвергнут дополнительной переработке с получением жидкого топлива или исходного сырья, например, транспортного топлива общего назначения, или может быть подвергнут дальнейшей переработке с получением высококачественных химикатов и растворителей. Способ и система необязательно могут включать дополнительные стадии переработки, такие как гидрообработка, для получения транспортного топлива или аналогичного жидкого продукта, или селективное каталитическое восстановление или окисление для получения отдельных высокоценных химических веществ или их смесей. Способы и системы для преобразования кислородсодержащих «зеленых сырых» продуктов, таких как бионефтепродукт по настоящему изобретению, в продукты дальнейшей переработки хорошо известны в данной области. См., например, патенты США № 4759841 и 7425657.

Бионефть, произведенная описанными здесь способами, может быть добавлена к обычному потоку нефтеперерабатывающего завода для совместной переработки в продукт. Дальнейшая готовый топливный переработка бионефти, полученной способами, гидрообработку, описанными здесь может включать и/или гидродеоксигенацию, и/или каталитический крекинг. Дальнейшая переработка легко превращает бионефть, полученную в результате рассматриваемых способов, в полезное транспортное топливо.

Бионефть, полученная описанными здесь способами, может быть использована как она есть в качестве добавки к топливу, расходуемому в двухтактных двигателях, таких как двигатели, которые устанавливают на больших океанских судах, или в стационарных двигателях, или в двигателях, способных иным образом работать на тяжелом топливе. Бионефть может быть успешно фракционирована с получением фракции, более подходящей для данного применения. Бионефть может быть смешана с существующим морским топливом, полученным из ископаемых или не ископаемых источников, с

получением смеси, удовлетворяющей требованиям по горючим свойствам для судового двигателя, стационарного двигателя или дизельного двигателя.

Как будет легко понятно специалисту в данной области техники, любые из признаков любых из описанных вариантов осуществления могут быть объединены.

## Примеры

# Экспериментальная методика в цилиндрических трубчатых реакторах

Опыты проводят в плотно закрытом периодическом реакторе без перемешивания с внутренним объемом 11 мл. Реакционный сосуд представляет собой толстостенную трубу из нержавеющей стали, которая закрыта на обоих концах. Один конец имеет отверстие, которое во время опытов закрывают и герметизируют крышкой с болтом. Это отверстие обеспечивает добавление содержимого сосуда перед опытами и осторожный сброс давления после опытов. Реакции проводят путем добавления до 3 г как высушенного, так и невысущенного исходного сырья биомассы, до 2,25 мл спиртового растворителя (99,9%ный этанол) и до 2 г сорастворителя перед герметизацией сосуда. Инертную атмосферу  $N_2$ обеспечивают внутри сосуда до герметизации путем продувки пустого объема с помощью N<sub>2</sub> вручную в течение нескольких секунд. Реакционный сосуд помещают в печь, чтобы подогреть содержимое сосуда до 350°C. Одновременно можно нагревать до четырех сосудов. Время реакции составляет или 1 час или 2 час. В некоторых экспериментах измеряют температуру стенки реакционных сосудов и показывают, что время нагревания до установленной точки 350°C составляет около 45-60 мин. Время реакции определяют по продолжительности нагревания сосудов. Фактически это означает, что время реакции, в течение которого сосуды испытывают воздействие заданной температуры, составляет около 0-15 мин и 60-75 мин в течение 1- и 2-часовых опытов, соответственно. Давление во время реакции является автогенным. Для некоторых опытов давление измеряют с использованием манометра, подсоединенного к реакционному сосуду и расположенного снаружи печи. Такое подсоединение выполняют через тонкую трубку так, что повышенный объем сосуда-реактора будет незначителен при увеличении не больше чем 5%. После каждого опыта сосуды охлаждают воздушным вентилятором до комнатной температуры. После охлаждения сосуды взвешивают, сверяют с массой сосуда перед опытом в качестве средства подтверждения отсутствия утечки. Сосуды комнатной температуры после реакции открывают осторожно, отвинчивая упомянутый выше болт, и оставляют в течение 1 час с болтом очень свободно соединенным/закрученным, чтобы обеспечить полное удаление образовавшихся газов. Через один час удаления газов регистрируют массу реакционного сосуда, а потеря массы, таким образом, становится показателем массы газа, образовавшегося во время реакции. Реакционные сосуды затем осторожно открывают, удаляя обе крышки с концов трубы, образующей реакционный сосуд, и содержимое реакционного сосуда экстрагируют ацетоном. После проведения пяти циклов в печи обнаружено, что полное погружение труб в ванну с ацетоном, подвергнутую обработке ультразвуком в течение 1 час, обеспечивает улучшенное схождение баланса масс и увеличение выхода нефти на 5-10% масс., поэтому для всех опытов, последовавших за этим открытием, это стало стандартным методом извлечения содержимого сосуда перед последующим разделением и анализом. Данные, полученные до использования обработки ультразвуком в ацетоновой ванне, соответствующим образом корректируют для сопоставимости. При экстракции ацетоном некоторые опыты приводят к большему обугливанию и загрязнению стенок труб, чем другие, что потребовало механического соскабливания для полноты экстракции. Ацетон затем фильтруют на фильтре из стекловолокна (размер пор 0,6 мкм) для отделения жидкой фракции от твердой. Массу твердых веществ определяют путем сушки в течение трех дней при 50°C.

Затем жидкую фракцию упаривают (для удаления легких частиц, растворителя, воды и ацетона) при 60 мбар и при 45°С, после чего взвешивают остаточную тяжелую фракцию для определения выхода нефти. Выходы нефти, твердого вещества/угля и газа получают в виде извлеченных масс и оценивают в массовых процентах по отношению к массе исходного сырья биомассы в пересчете на сухую основу, например, на массу сухой древесины, добавленной перед реакцией.

### Экспериментальная методика в сосуде с перемешиванием

Опыты проводят аналогично тому, что описано в методике для опытов с трубчатым реактором, но вместо использования цилиндрических реакционных сосудов без перемешивания используют автоклав Парра с перемешиванием периодического действия объемом 500 мл, а выход газа регистрируют по созданному давлению (бар изб. после охлаждения). Охлаждение проводят путем погружения в ледяную баню. Температура реакции равна 350°С, а время реакции составляет 45 мин (время, необходимое для достижения заданной температуры). Перед проведением реакции добавляют от 50 до 120 мл этанола и от 40 до 120 г лигнина (лигнин ферментативного гидролиза из пшеничной соломы), сосновой или березовой древесины. Полученную нефть анализируют на элементный состав (СНNS-O), причем кислород определяют по разнице.

### 1. Реакция и парциальное давление этанола

Опыты проводят, следуя методике опытов с трубчатым реактором, с использованием до 3 г измельченных гранул сосновой древесины с 0,75 мл этанола и с 2,25 мл этанола без добавления исходного сырья биомассы. Давление измеряют и записывают. Температуру измеряют и регистрируют с помощью термопары, установленной на внутренней стенке трубчатого реактора. Печь разогревают до 350°C перед размещением в ней трубчатого реактора. Продолжительность опытов составляет 2 час.

На ФИГ. 1 показано давление реакции в виде функции времени реакции для меняющихся загрузок исходного сырья и этанола при 350°С (круги: только 0,75 мл этанола; треугольники: только 1,5 мл этанола; ромбы: только 2,25 мл этанола; квадраты: 1 г биомассы и 0,75 мл этанола; крестики: 3 г биомассы и 0,75 мл этанола; соединенные точки: температура на вторичной оси). Для холостой пробы (без добавления исходного сырья, только с добавлением спирта) парциальное давление этанола достигает максимума 32 бар изб. при добавлении 2,25 мл этанола, а для наименьшего количества добавленного

этанола (0,75 мл) парциальное давление достигает максимума всего в 18 бар изб. Это существенно ниже, чем сверхкритическое давление этанола 61 бар, что означает, что спиртовой реагент не является сверхкритическим при любых условиях реакции, а представляет собой просто нагретую паровую фазу этанола. Когда в трубчатый реактор добавляют сосновую древесину вместе с этанолом, наблюдают явное повышение давления, указывающее на образование газообразных частиц во время реакции. Давление быстро растет приблизительно через 2000 сек реакции, что соответствует температуре сосуда приблизительно 300°С, при которой, следовательно, конверсия биомассы ускоряется.

Желательно сокращать время реакции, чтобы максимально повысить выход нефти. Это соответствует окончанию реакции через 1 час, после чего реакционное давление равно приблизительно 90 бар изб., когда загрузка исходного сырья высокая и составляет 3 г. Если позволить реакции протекать в течение 2 час, то давление повышается до свыше 100 бар изб., указывая на невыгодное увеличение разложения до газообразных продуктов образованной нефти, что понижает выход нефти.

Разные количества добавляемого этанольного реагента соответствуют плотности подкритической фазы этанола в условиях реакции, которую определяет соотношение между количеством добавляемого этанола и фиксированным объемом реакционного сосуда. Это соотношение представлено в таблице 1. Для всех разных загрузок сосуда этанолом парциальное давление, созданное этанолом, ниже сверхкритического давления. Парциальное давление спиртового реагента в таблице означает максимальное парциальное давление, так как этанол расходуется в реакции, что фактически приводит к падению парциального давления, а, следовательно, также к падению плотности с течением времени. Однако общее давление в этих опытах со временем растет из-за образования летучих веществ, т.е., газообразных продуктов распада. В идеальном варианте этанольный реагент необходимо пополнять по мере его потребления, как это было бы при непрерывном режиме. Результаты показывают, что плотность этанольного реагента 0,052 г/мл в условиях реакции достаточна для ее осуществления.

Таблица 1
Плотность этанольной фазы в условиях реакции для опытов в трубчатых реакторах

Загрузка этанола (мл и г)	0,25 мл (0,20 г)	0,5 мл (0,39 г)	0,75 мл (0,59 г)	1,5 мл (1,18 г)	2,25 мл (1,77 г)
Плотность (г/мл)	17	35	52	0,10	0,16
Парциальное давление этанола при 350°C (бар)	12*	15*	18	21	32

Плотность жидкого этанола равна 0,789 г/мл при обычных условиях. Точный внутренний объем трубчатого реактора составляет 11,31 мл. «\*» обозначает давление, полученное линейной экстраполяцией

# 2. Этанол в качестве реагента при термическом сжижении

Опыты проводят, как описано в методике опытов с трубчатым реактором, с использованием 1 г измельченных гранул сосновой древесины и чистого спиртового реагента (99,9%) в меняющихся количествах. Время реакции составляет 2 час, а температура реакции равна 350°С. В каждой точке проводят разное число повторов всего для 14 опытов. Выход определяют, как описано в методике.

На ФИГ. 2 в виде функции добавляемого этанола показаны выход нефти (круги), выход твердых веществ (треугольники) и выход газа (ромбы). Как показано для этих условий, выход нефти пропорционален добавляемому этанолу, что убедительно указывает на то, химия реакции зависит от концентрации этанола, показывая роль этанола как реагента, а не как растворителя. При добавлении 0,6 г этанола, (плотность при условиях реакции 0,052 г/мл) или больше выход газа, по-видимому, достигает плато, а снижение выхода угля падает, но с меньшей скоростью. При 0 г добавляемого этанола остаточный тяжелый продукт, полученный после упаривания, не определяется четко как какой-либо тип нефтепродукта, но явно его напоминает. Опыты без использования спирта также выявляют отчетливо другой запах при открывании реакционных сосудов и виден только сухой кокс, указывая на четкое различие между добавлением просто небольших количеств этанола и полным отсутствием этанола.

Добавление самого низкого количества этанольного реагента, 0,2 г, которое соответствует плотности в условиях реакции 0,017 г/мл, является достаточным для достижения сжижения, но специалист в данной области техники может провести оптимизацию, чтобы повысить плотность этанола предпочтительно, по меньшей мере, до 0,052 г/мл, после чего дальнейшее повышение плотности может оказывать только пониженное влияние на эффективность сжижения. Это не совсем ясно только из ФИГ. 2, но при определении выхода нефти по разнице, или, скорее всего, при определении эффективности сжижения в виде конверсионного выхода по следующему уравнению, такие результаты можно увидеть на ФИГ. 3.

Эффективность сжижения, например, выход нефти по разнице:

100% - (выход твердых веществ, % масс.) - (выход газа, % масс.)

Эффективность сжижения ясно показывает улучшенный эффект повышения плотности этанольного реагента до 0,05 г/мл, после чего улучшение этого эффекта падает и выходит на плато. Специалист в данной области техники должен обеспечить достаточную плотность этанольного реагента для адекватной эффективности сжижения, что означает, что предпочтительна плотность этанола около 0,05 г/мл, но положительные эффекты за счет снижения или повышения плотности от этой точки могут быть проявлены в зависимости от допустимого предела потери этанола и повышенного давления реакции, которые в промышленных условиях могут повысить ОРЕХ и САРЕХ,

соответственно.

#### 3. Влияние этанола на выход продукта

Опыты проводят, как описано в методике опытов в автоклаве с перемешиванием периодического действия, с лигнином в качестве исходного сырья. Опыты аналогичны опытам, которые проведены в примере 2, за исключением того, что используют сосуд с перемешиванием большего размера, выход газа нельзя определить количественно путем взвешивания сосуда, а время реакции очень короткое, так как сосуд сразу же охлаждают по достижению установленной температуры в отличие от 2-часового времени реакции в примере 2.

ФИГ. 4 показывает влияние на выход (круги: нефть; треугольники: твердое вещество; ромбы: газ) в виде функции добавления разных количеств этанола (от 50 до 125 мл) при фиксированном добавлении лигнина (40 г). Выход нефти, по-видимому, находится в линейно-пропорциональной зависимости, как показано в примере 2 и также на ФИГ. 2. Отсутствие надлежащего смешения/перемешивания в условиях очень низкого добавления спирта (количество спирта < количества лигнина), вероятно, является причиной относительно низких выходов нефти в примере 2, поскольку образование кокса/конденсация на стенке реактора более вероятны.

Загрузка этанольного реагента в сосуд с перемешиванием объемом 500 мл соответствует меняющимся плотностям в условиях реакции, показанных в таблице 2. Можно увидеть, что когда плотность спиртового реагента превышает 0,12 г/мл, выход как газа, так и угля падает. Выход газа больше чем удваивается, когда плотность этанола повышают от 0,08 до 0,1 г/мл, указывая на то, что плотность около этого интервала способствует изменению кинетики реакции. Это наблюдение в равной степени отмечено в примере 2 при повышении плотности этанола свыше 0,05 г/мл; однако в этом случае время реакции существенно длиннее, 2 час. Эти результаты подтверждают вывод примера 2, но указывают на то, что оптимальная плотность, определяемая специалистом в данной области техники, также является функцией времени реакции наряду с другими факторами. Это дополнительно подкрепляет вывод, что при непрерывном режиме работы спиртовый реагент необходимо пополнять пополнять в разной степени в зависимости от времени пребывания в реакторе, чтобы всегда обеспечивать минимальную плотность спирта.

Таблица 2
Плотность этанольной в условиях реакции для опытов в автоклаве с перемешиванием периодического действия объемом 500 мл

Загрузка этанола по массе (г)	39,5	59,2	78,9	98,6
Загрузка этанола по объему (мл)	50	75	100	125
Плотность (г/мл)	79	0,12	0,16	0,20

Плотность жидкого этанола составляет 0,789 г/мл при обычных условиях. Точный внутренний объем автоклава с перемешиванием равен 500 мл

# 4. Влияние этанола на элементный состав бионефти

Опыты проводят, как описано в примере 3, и определяют молярные отношения O/C и H/C нефтепродукта.

ФИГ. 5 показывает влияние на элементный состав (круги: молярное отношение О/С; треугольники: молярное отношение Н/С) в виде функции добавления разных количеств этанола (от 50 до 125 мл) при фиксированном добавлении лигнина (40 г). Отношение О/С и Н/С, по-видимому, не меняется, указывая на то, что добавление больше лигнина, чем этанола в реакционный сосуд не оказывает негативного влияния на качество нефти. Результаты ясно показывают, что для описанных здесь условий реакции изменение плотности этанольного реагента от 0,079 до 0,20 г/мл не влияет на состав нефтепродукта и, следовательно, не оказывает заметного влияния на качество нефти. В сочетании с наблюдениями в примерах 2 и 3 это указывает на то, что плотность спиртового реагента является важной с точки зрения оптимизации выхода нефтепродукта и в меньшей степени важна для качества нефтепродукта.

# 5. Влияние рециркулированной нефти при сжижении этанолом

Опыты проводят, следуя методике опытов с трубчатым реактором, с использованием 1 г измельченных гранул сосновой древесины и 0,75 мл этанола, которому добавляют различные модельные соединения для имитации технологических условий рециркуляции нефти.

На ФИГ. 6 показаны выходы сырой бионефти, газа и кокса для серии опытов со временем реакции 2 час с разными модельными соединениями рециркулированной нефти (А: без рециркуляции модельного соединения; В: 1,85 г смоляного продукта газификации биомассы, «ароматическое»; С: 1,96 г анизола, «ароматический»; D: 2,05 г м-крезола, «ароматический»; Е: 2,05г гексадекана, «неароматический/алифатический»). Выход нефти определяют в виде остатка от массы, прибавленной после вычитания выхода кокса и газа. Такое определение выхода нефти не позволяет различать произведенную нефть от модельного соединения рециркулируемой нефти. Ясно видно, что добавление модельных соединений рециркулированной нефти анизола, м-крезола и смолы газификации приводит к чистому увеличению выхода нефти, где количество кокса явно падает по сравнению с проведением реакции только с биомассой и этанолом. Модельные соединения, используемые для рециркуляции, также показывают, что гексадекан не влияет на снижение степени обугливания и, следовательно, не влияет на повышение выхода нефти. Вероятно, это обусловлено его алифатической природой. По-видимому, выгодно, чтобы модельное соединение рециркулированной нефти содержало кислород и обладало высокой ароматичностью.

# <u>6. Синергетический эффект этанола с рециркулированной ароматической нефтью</u> при термическом сжижении

Опыты проводят, как описано в примере 5, причем модельным соединением является анизол.

На ФИГ. 7 показано сравнение для трех разных опытов с добавлением в реакционный сосуд 2 г анизола в качестве «модельного» рециркулированного

нефтепродукта (А: только анизол и этанол; В: только анизол и биомасса; С: анизол, биомасса и этанол). Выход масла, наблюдаемый после опыта А, вероятно, относится к непрореагировавшему анизолу, который, если дать больше времени в роторном испарителе, как описано в экспериментальной методике для опытов с трубчатым реактором, испаряется. Для всех опытов показанный выход нефти, вероятно является слишком высоким из-за этого эффекта и, следовательно, лучше использовать выход кокса для оценки эффективности сжижения. Для опыта В при добавлении в реакцию только анизола и биомассы выход кокса падает и, следовательно, сжижение улучшается по сравнению с простым сжижением биомассы только в этаноле, как показано для опыта А на ФИГ. 6. Это подтверждает тот факт, что рециркулированная нефть сама по себе обеспечивает адекватный растворитель для достижения сжижения биомассы. Однако степень сжижения и чистый выход нефти явно улучшаются, когда этанол добавляют к рециркулированной нефти (к анизолу) и биомассе, как показано в опыте С. Это указывает на то, что желательно проводить термическое сжижение с рециклом нефтяного растворителя и добавленным этанольным реагентом.

# 7. Синергетический эффект этанола с рециркулированной нефтью из древесной смолы при термическом сжижении

Опыты проводят, как в примере 6, за исключением того, что модельное соединение представляет собой смоляной продукт газификации биомассы.

На ФИГ. 8 показано сравнение выходов для трех разных опытов с добавлением в реакционный сосуд смолы газификации древесины в качестве «модельного» рециркулированного нефтепродукта (А: только 1,27 г смолы и этанол; В: только 2,07 г смолы и биомасса; С: 1,85 г смолы, биомасса и этанол). Смоляной продукт добавляют в разных количествах из-за трудности отбора пипеткой одинаковых количеств. Наблюдения идентичны наблюдениям, описанным для ФИГ. 7 в примере 6; однако добавленная древесная смола фактически способствует усилению обугливания, невозможным отличить фактический выход кокса от добавленной биомассы. Добавление этанола, однако, подавляет обугливание смолы и улучшение с точки зрения сжижения наблюдается в опыте С, где к реакции добавляют как смолу, так и этанол.

# <u>8. Синергетический эффект этанола с рециркулированным реальным нефтепродуктом</u>

Опыты проводят, как в примере 7, в разных реакционных условиях как с добавлением, так и без добавления этанола и биомассы.

На ФИГ. 9 показано сравнение выходов для разных опытов, где рециркулированную нефть добавляют в реакционный сосуд саму по себе, с биомассой или как с биомассой, так и с этанолом (А: только 1,02 г рециркулированной нефти; В: только 1,00 г рециркулированной нефти и биомасса; С: 1,01 г рециркулированной нефти, биомасса и этанол; D: только 2,03 г рециркулированной нефти и биомасса; Е: 2,02 г рециркулированной нефти, биомасса и этанол). Время реакции составляет 1 час для всех опытов. Рециркулированную нефть получают после повторения опытов, где 3 г сосновой

древесины реагирует в 0,75 мл этанола в течение 1 час. В опыте Е во время реакции произошла утечка с потерей массы 0,19 г паров этанола и/или газов, но результаты все же включены для справки. Опыт А показывает, что рециркулированная нефть одна разлагается при нагревании до 350°С. Однако вполне вероятно, что повторное нагревание до более низкой температуры будет приводить к тому, что она останется незатронутой, но она термически нестабильна при температуре равной или выше чем температура, при которой получают нефть. Опыт В показывает, что обработка биомассы в одной рециркулированной нефти приводит к сжижению биомассы с суммарным отрицательным выходом нефти из-за разложения рециркулированной нефти. При добавлении как рециркулированной нефти, так и этанола (опыт С) полученный выход нефти (количество образованной нефти, которое определяют по разнице между конечным количеством и количеством добавленной нефти) является положительным и составляет 0,26 г (выход 28% масс. относительно добавленной биомассы) и это число значительно выше, чем в случае без рециркуляции (выход 16,3% масс. относительно добавленной биомассы), опыт А на ФИГ. 6.

Наблюдения, описанные для сравнения опыта В и С, одинаково справедливы для сравнения выходов для опыта D и Е; однако утечка во время опыта, вероятно, уменьшила выход нефти. Как показано, синергетический эффект этанола и рециркулированного нефтепродукта проявляется как при более низких, так и при более высоких отношениях рециркулированной нефти к испытываемой биомассе.

## 9. Определение выгодного отношения биомассы к спирту

Опыты проводят в трубчатом реакторе с использованием 1-3 г измельченных гранул сосновой древесины и 0,75 мл (0,6 г) чистого спирта (99,9%). Время реакции составляет 2 час, а температура реакции равна 350°С. В каждой точке проводят разное число повторов всего для 15 опытов. Выход определяют, как описано в методике для опытов в трубчатых реакторах.

На ФИГ. 10 в виде функции загрузки исходного сырья (грамм сосновой древесины) показаны выход нефти (круги), выход твердых веществ (треугольники) и выход газа (ромбы). Как показано в этих условиях, выход твердых веществ остается постоянным, но выход газа падает, а выход нефти растет по мере увеличения загрузки исходного сырья. Неожиданно высокий выход нефти свыше 20% масс. достигнут при самом высоком соотношении содержания сухого вещества и этанола 5:1 (3 г сосновой древесины). Ограничения экспериментальной установки определяют предел того, сколько биомассы можно добавить в реакционный сосуд из-за низкой плотности древесины. Вполне вероятно, что даже более высокая загрузка твердым веществом, достигаемая за счет прессования исходного сырья, приведет к повышению выхода нефти.

Опыты также проводят в сосуде с перемешиванием с лигнином в качестве исходного сырья, и на ФИГ. 11 показано влияние на выходы (круги: нефть; треугольники: твердое вещество; ромбы: газ) в зависимости от добавления разных количеств лигнина (от 40 до 120 г) при фиксированном добавлении 100 мл спирта. Выход нефти и кокса, по-

видимому, не меняется. Это указывает на то, что увеличение загрузки исходного сырья не оказывает отрицательного влияния на выход нефти.

Из этого можно сделать вывод, что изменение загрузки биомассы или лигнина в сосуд имеет ограниченное влияние или не оказывает влияния на выход продукта, а важное значение имеет отношение биомассы или лигнина к спиртовому реагенту (например, к этанолу). Эффект наиболее заметен при отношении биомассы или лигнина к этанолу 1:1 (масс.:масс.) или выше. Если эти данные используют для уточнения влияния на выход во время непрерывной работы, то отношение исходной биомассы к спиртовому реагенту внутри реактора в условиях реакции является более важным для химии реакции, чем отношение исходного сырья к реагенту, подаваемым в реактор. Путем увеличения количества спиртового реагента по отношению к исходной биомассе, подаваемой в реактор в непрерывном режиме, и сохранения этого относительного отношения более низким внутри реактора эффективно обеспечивают более высокую степень пополнения израсходованного и прореагировавшего спиртового реагента. Когда отношение спирта к биомассе внутри реактора меняется, это непосредственно влияет на кинетику реакции, поскольку специалист в данной области техники приписал бы это эффективному изменению концентраций реагентов (как исходная биомасса, так и спирт являются реагентами). Так как эти опыты отображают только результаты работы в периодическом режиме, когда концентрация реагентов, как биомассы/лигнина, так и этанола, падает в ходе опытов, ожидают, что непрерывная работа в итоге улучшит выход нефти и снизит выход кокса, поскольку концентрации реагентов эффективно поддерживают на постоянном максимуме за счет постоянного пополнения.

#### 10. Определение выгодного времени пребывания

Опыты проводят в трубчатом реакторе с использованием до 1- 3 г измельченных гранул сосновой древесины и  $0.75\,$  мл  $(0.6\,$  г) чистого спирта (99.9%). Время реакции составляет 1-2 час, а температура реакции равна  $350^{\circ}$ С. В каждой точке проводят разное число повторов всего для 19 опытов. Выход определяют, как описано в методике для опытов в трубчатых реакторах.

На ФИГ. 12 для опытов с использованием 1 г измельченных гранул сосновой древесины в виде функции времени реакции показаны выход нефти (круги), выход твердых веществ (треугольники) и выход газа (ромбы). На ФИГ. 13 для опытов с использованием 3 г измельченных гранул сосновой древесины в виде функции времени реакции показаны выход нефти (круги), выход твердых веществ (треугольники) и выход газа (ромбы).

Опыты также проводят в трубчатых реакторах, как в примере 5, но вместо добавления модельного соединения добавляют реальную рециркулированную и ранее извлеченную нефть. Рециркулированную нефть получают после многократных повторений одного и того же опыта при 350°C с 0,75 мл спирта и 1-3 г сосновой древесины, добавленными в реакционный сосуд. Результаты этих опытов представлены на ФИГ. 14 в виде сравнения выхода для двух разных опытов, где рециркулированную нефть

добавляют в реакционный сосуд вместе с биомассой и этанолом, но перерабатывают при разном времени реакции (А: 2-часовая реакция с 2,02 г рециркулированной нефти; В: 1-часовая реакция с 1,07 г рециркулированной нефти).

Как на ФИГ. 12, так и ФИГ. 13 можно ясно увидеть, что сокращенное время реакции приводит к улучшенному выходу нефти, уменьшенному обугливанию и пониженному выходу газообразных продуктов. Таким образом, желательно короткое время реакции. Увеличение времени реакции до более чем одного часа приводит к обугливанию и/или разложению образованной нефти до газов.

Что касается ФИГ. 14, то рециркулированную нефть получают после повторения опытов, где 3 г сосновой древесины реагирует в 0,75 мл этанола в течение 2 час. Опыт А показывает повышенное обугливание и выход нефти, меньше чем количество добавленной рециркулированной нефти, указывая на обугливание и разложение рециркулированной нефти. Это вероятно обусловлено длительным временем реакции, так как более короткое время реакции 1 час, опыт В, дает почти нулевое обугливание (0,01 г) выход нефти 0,4 г (44% масс.), если вычесть изначально добавленную рециркулированную нефть. Этот выход нефти, вероятно, даже выше в реальности из-за трудностей экстрагирования всей произведенной нефти из реакционных сосудов после реакции, поскольку как выход газа, так и выход угля существенно ниже в случае рециркулированной нефти, чем в случае отсутствия добавления рециркулированной нефти, как показано в опыте А на ФИГ. 6. Фактический выход нефти в случае отсутствия рециркулированной нефти при аналогичных реакционных условиях составляет только 16,3% масс. (2,3 станд. отк.). Таким образом, выход нефти больше чем удваивается и почти утраивается за счет добавления рециркулированной нефти. Количество рециркулированной нефти разное (А=приблизительно 2 г, В=приблизительно 1 г), что делает прямое сравнение между опытами А и В более трудным. Но следует отметить, что опыт В действительно показывает очень высокий выход нефти без обугливания.

Специалист в данной области техники может сделать вывод, что желательно сократить время реакции до менее 2 час и предпочтительно до менее 1 час, чтобы уменьшить образование кокса и газа, которые возникают непосредственно в результате преобразования биомассы и, следовательно, отрицательно влияют на выход нефти. Кроме того, время реакции не более 1 час предпочтительно по сравнению со временем реакции 2 час с точки зрения ограничения степени разложения и обугливания рециркулированного нефтепродукта. Специалист в данной области сможет гораздо точнее определить оптимальное время реакции на непрерывной установке, чем на установке периодического действия, так как последняя дает существенное тепловое запаздывание, а непрерывная установка может работать с гораздо большими скоростями нагревания и охлаждения и, следовательно, с гораздо более точным проявлением эффектов даже за очень короткое время реакции, около 1 мин.

#### 11. Применение к разнообразному исходному сырью

Опыты проводят как в трубчатых реакторах, так и в сосуде с перемешиванием с

использованием различного исходного сырья биомассы при разных рабочих условиях. Температура реакции равна 350°C, а этанол добавляют во всех опытах.

На ФИГ. 15 и ФИГ. 16 показаны выходы для опытов в трубчатых реакторах, тогда как на ФИГ. 17 и ФИГ. 18 показаны элементный состав нефтепродукта и выходы продукта соответственно для опытов, проводимых в сосуде с перемешиванием.

На ФИГ. 15 показано сравнение выходов для двух опытов, где единственным отличием является разница в типе исходного сырья, измельченные гранулы пшеничной соломы относительно измельченных гранул сосновой древесины. Реакционные условия: 350°C, 2 час, 1 г исходного сырья биомассы и 2,25 мл этанола. Пшеничная солома и сосновая древесина дают одинаковые выходы и, в частности, одинаковый выход нефти, что указывает на то, что условия процесса подходят не только для преобразования древесной биомассы, но также и трав.

На ФИГ. 16 показано сравнение выходов для опытов, где типом исходного сырья является или измельченные гранулы сосновой древесины или высушенный предварительно ферментативно обработанный гидролизный лигнин (пшеничная солома, 5% масс. влаги). Реакционные условия: 350°C, 1 час, 0,75 мл этанола и 1 г и 3 г исходного сырья биомассы (А: 1 г сосновой древесины; В: 1 г лигнина; С: 3 г сосновой древесины; D: 3 г лигнина). Сосновая древесина явно дает более высокий выход нефти и пониженное обугливание с сравнении с использованием в качестве исходного сырья высушенного обогащенного лигнином твердого остатка.

На ФИГ. 17 представлено влияние на элементный состав (O/C и H/C) в виде функции добавления 40 г различного исходного сырья (лигнин, сосновая древесина и березовая древесина) к 100 мл этанола. Соотношения O/C и H/C почти идентичны для двух разных типов древесины и дают несколько более высокое содержание кислорода (и O/C), чем нефть, полученная из лигнинового сырья, как и следовало ожидать при более высоком содержании кислорода в древесном сырье, с которого процесс начат.

На ФИГ. 18 влияние на выход (нефти, кокса и газа) представлено в виде функции добавления 40 г разного исходного сырья (лигнин, сосновая древесина и березовая древесина) к 100 мл этанола. Выходы аналогичны для двух типов древесины. Выход нефти выше и выход кокса ниже при использовании древесного сырья вместо лигнина. Это указывает на то, что цельная биомасса является подходящим исходным сырьем для данного процесса, а не только чистый лигнин.

Можно сделать вывод, что цельная биомасса или лигноцеллюлоза дает улучшенный выход нефти по сравнению с использованием одного лигнина, но состав продукта и, следовательно, качество, аналогичны. Однако использование только лигнина в качестве исходного сырья фактически приводит к нефтепродукту, который имеет более низкое содержание кислорода, что желательно с точки зрения применения в качестве топлива.

<u>12. Гидродеоксигенация над гетерогенными катализаторами сжиженного этанолом биосырья</u>

Более крупные партии нефти получают из опытов в сосудах с перемешиванием, проводимых путем повторения одного и того же опыта несколько раз. Две партии нефти, одна с древесной нефтью и другая с лигниновой нефтью, получают после варки 80 г лигнина в 100 мл этанол и повторения опыта пять раз и после варки 50 г березовой древесины в 100 мл этанола и повторения опыта шесть раз.

Автоклав Парра меньшего размера с перемешиванием объемом 300 мл используют для проведения гидродеоксигенации (ГДО (НОО)) образцов нефтепродукта, гваякола для сравнения и деканового растворителя в качестве холостого опыта. Всего проводят восемь опытов. В автоклав добавляют 1-3 г коммерчески доступного катализатора NiMo вместе с 0,16 мл ДМДС (DMDS) на грамм катализатора. ДМДС добавляют для гарантии, что катализатор остается достаточно сульфидированным при проведении гидродеоксигенации. Ранее установлено, что этот метод очень хорошо работает для достижения максимальной эффективности катализатора. После этого в автоклав добавляют 3-5 г древесной/лигниновой нефти вместе с 90 мл гептана (чтобы обеспечить достаточный объем перемешиваемой реакционной среды), затем закрывают и продувают водородом до предварительного повышения давления с помощью водорода до 50 бар. Опыт продолжают с нагреванием автоклава до 340°C для опытов ГДО на лигниновой нефти и 300°C, 320°C и 340°C для ГДО древесной нефти. Также проводят один опыт с 39 г лигниновой нефти и 5 г катализатора, но объема одной нефти оказывается недостаточно для работы мешалки, потому после теплового воздействия всего 16 час при 340°C в реакционный сосуд добавляют приблизительно 50 мл декана и ГДО продлевают еще на 12 час (суммарное тепловое воздействие составляет в итоге 28 час). Температуру реакции для опытов с 5 г добавленной нефти поддерживают 4 час перед быстрым охлаждением на ледяной бане. Конечное давление при комнатной температуре регистрируют для всех опытов. Все опыты по ГДО на лигниновой/древесной нефти приводят к давлению <50 бар после реакции, указывая на потребление водорода. Только холостой опыт с деканом показывает отсутствие потребления водорода. Содержимое автоклава последовательно подвергают фильтрованию и фазовому разделению, так как образование воды отмечено для всех опытов, кроме холостого. Осадок на фильтре промывают ацетоном и взвешивают после сушки при 30°C в течение трех дней. Растворимую в декане/нерастворимую в воде фракцию анализируют с помощью ГХ-МС (GC-MS). Для всех опытов эта фракция имеет светло-оранжевый цвет и запах, подобный запаху дизеля. Для всех опытов осадок на фильтре визуально состоит только из израсходованного катализатора без явных признаков образования кокса. Ни в одном из опытов не отмечено признаков остаточной непреобразованной нефти. Выход кокса, определенный из расчета на добавленную нефть, составляет 6,6% масс. для ГДО лигниновой нефти при 340°C, 6,4% масс. для ГДО древесной нефти при 300°C, 5,3% масс. для ГДО древесной нефти при 320°C и 5,0% масс. для ГДО древесной нефти при 340°C. Для одного опыта с 39 г лигниновой нефти, подвергнутой ГДО при 340°C, выход кокса составляет 2,1% масс.

Таблица 3 представляет собой таблицу с идентифицированными соединениями,

соответствующими времени пребывания для всех хроматограмм ГХ-МС. Идентифицированные соединения выбраны автоматически как наиболее похожее соединение в соответствии с индексом подобия выше 90 для базы данных МС-спектров. Таблицу 3 следует использовать в качестве справочного материала при рассмотрении хроматограмм для всех опытов.

Таблица 3

Справочная таблица для хроматограмм ГХ-МС, показывающая идентифицированные соединения для различных времен в колонках

Дентине   Ден	идентифицир	ованные соединения для различных времен в колонках
2,487         Бутан           2,587         Бутан, 2-метил-           2,633         Пентан           2,823         Пентан, 2-метил-           2,883         Пентан, 3-метил-           2,943         Гексан           3,137         Циклогексан           3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклогексан, метил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1,2-диметил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,873         Циклогексан, 1,2-диметил-           6,36         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбенков, 1,2,3-триметил-, (1,альфа,2,6ета,3,альфа,)-           7,347         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, транс-           7,593         Циклогексан, 1,2-тил-4-метилциклогексан </th <th>Минуты</th> <th>Соединение</th>	Минуты	Соединение
2,587         Бутан, 2-метил-           2,633         Пентан           2,823         Пентан, 2-метил-           2,883         Пентан, 3-метил-           2,943         Гексан           3,137         Циклопентан, метил-           3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,307         Гептан, 2-метил-           4,307         Гептан, 2-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,39         Октан           Циклогексан, 1,4-диметил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,93         Октан           1 Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-, транс-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-, цис-           5,873         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,360         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, транс-           7,793         Циклоге	2,403	Вода
2,633         Пентан           2,823         Пентан, 3-метил-           2,883         Пентан, 3-метил-           2,943         Гексан           3,137         Циклопентан, метил-           3,323         Гексан, 2-метил-           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклопексан, метил-           4,05         Циклопексан, метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклопексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклопексан, 1,2-диметил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,007         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа, 2.бета, 3.альфа,)-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1, этил-4-метил-           7,717         Номан	2,487	Бутан
2.823         Пентан, 3-метил-           2.943         Гексан           3,137         Циклопентан, метил-           3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,943         Циклопексан, метил-           4,05         Циклопентан, этил-           4,37         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклопексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1,2-диметил-           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,873         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,36         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1,-этил-4-метил-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31<	2,587	Бутан, 2-метил-
2.883         Пентан, 3-метил-           2,943         Гексан           3,137         Циклопентан, метил-           3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклопентан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,337         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-, шс-           5,873         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, тил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, 1,2-этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1,-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         <	2,633	Пентан
2,943         Гексан           3,137         Циклопентан, метил-           3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклопентан, этил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1,2-диметил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-, цис-           5,873         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, 1,2-этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1,-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427	2.823	Пентан, 2-метил-
3,137         Циклопентан, метил-           3,233         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклопексан, метил-           4,05         Циклопексан, 3 тил-           4,307         Гептан, 2-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклопексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклопексан, 1,2-диметил-           5,087         Циклопексан, 1,2-диметил-           5,217         Циклопексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклопексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклопексан, 3 тил-           6,36         Циклопексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклопексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа,2.бета,3.альфа.)-           7,347         Циклопексан, метил-           7,593         Циклогексан, 1-этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан	2.883	Пентан, 3-метил-
3,323         Гексан, 2-метил-           3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклопектан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1-этил-3-метил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-, цис-           5,873         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа,2.бета,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, метил-           7,593         Циклогексан, 1-этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,	2,943	Гексан
3,38         Циклогексан           3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1,2-диметил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-, цис-           5,873         Циклогексан, 1,4-диметил-           6,36         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,137	Циклопентан, метил-
3,493         Пентан, 3-этил-           3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклопентан, этил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1-этил-3-метил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-           6,36         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,323	Гексан, 2-метил-
3,59         Гептан           3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклопентан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4.84         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, 1,4-диметил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,38	Циклогексан
3,943         Циклогексан, метил-           4,05         Циклопентан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4,84         Циклогексан, 1,2-диметил-           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, метил-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,493	Пентан, 3-этил-
4,05         Циклопентан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           4,84         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклосксан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, метил-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,59	Гептан
4,05         Циклопентан, этил-           4,307         Гептан, 4-метил-           4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           4,84         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклосксан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, этил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           6,723         Гептан, 4-(1-метилэтил)-           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклогексан, метил-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	3,943	Циклогексан, метил-
4,37         Гептан, 2-метил-           4,707         Циклогексан, 1,4-диметил-           4.84         Циклопентан, 1-этил-3-метил-           4,93         Октан           5,087         Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-           5,217         Циклогексан, 1,4-диметил-           5,783         Циклогексан, этил-           6,36         Циклогексан, 1,2,4-триметил-           6,493         Октан, 4-метил-           6,607         Этилбензол           7,117         Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-           7,347         Циклооктан, метил-           7,497         1-Этил-4-метилциклогексан           7,593         Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-           7,717         Нонан           8,28         1-Этил-4-метилциклогексан           9,31         Циклогексан, пропил-           10,427         Ундекан, 5,6-диметил-           11,333         Нонан, 3-метил-           13,823         Октан, 2,3,3-триметил-	4,05	
4,707Циклогексан, 1,4-диметил-4.84Циклопентан, 1-этил-3-метил-4,93Октан5,087Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-5,217Циклогексан, 1,4-диметил-5,783Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, этил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	4,307	Гептан, 4-метил-
4,707Циклогексан, 1,4-диметил-4.84Циклопентан, 1-этил-3-метил-4,93Октан5,087Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-5,217Циклогексан, 1,4-диметил-5,783Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, этил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	4,37	Гептан, 2-метил-
4,93Октан5,087Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-5,217Циклогексан, 1,4-диметил-5,783Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-		
5,087Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-5,217Циклооктан, 1,4-диметил-5,783Циклооктан, 1,4-диметил-, цис-5.873Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	4.84	Циклопентан, 1-этил-3-метил-
5,217Циклогексан, 1,4-диметил-5,783Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	4,93	Октан
5,217Циклогексан, 1,4-диметил-5,783Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	5,087	Циклогексан, 1,2-диметил-, транс-
5.873Циклогексан, этил-6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-		
6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	5,783	Циклооктан, 1,4-диметил-, цис-
6,36Циклогексан, 1,2,4-триметил-6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	5.873	Циклогексан, этил-
6,493Октан, 4-метил-6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-		Циклогексан, 1,2,4-триметил-
6,607Этилбензол6,723Гептан, 4-(1-метилэтил)-7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13,823Октан, 2,3,3-триметил-	6,493	
7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13.823Октан, 2,3,3-триметил-	6,607	Этилбензол
7,117Циклогексан, 1,2,3-триметил-, (1.альфа.,2.бета.,3.альфа.)-7,347Циклооктан, метил-7,4971-Этил-4-метилциклогексан7,593Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-7,717Нонан8,281-Этил-4-метилциклогексан9,31Циклогексан, пропил-10,427Ундекан, 5,6-диметил-11,333Нонан, 3-метил-13.823Октан, 2,3,3-триметил-	6,723	Гептан, 4-(1-метилэтил)-
7,347       Циклооктан, метил-         7,497       1-Этил-4-метилциклогексан         7,593       Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-         7,717       Нонан         8,28       1-Этил-4-метилциклогексан         9,31       Циклогексан, пропил-         10,427       Ундекан, 5,6-диметил-         11,333       Нонан, 3-метил-         13.823       Октан, 2,3,3-триметил-	7,117	
7,497       1-Этил-4-метилциклогексан         7,593       Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс-         7,717       Нонан         8,28       1-Этил-4-метилциклогексан         9,31       Циклогексан, пропил-         10,427       Ундекан, 5,6-диметил-         11,333       Нонан, 3-метил-         13.823       Октан, 2,3,3-триметил-	7,347	
7,593 Циклогексан, 1-этил-4-метил-, транс- 7,717 Нонан 8,28 1-Этил-4-метилциклогексан 9,31 Циклогексан, пропил- 10,427 Ундекан, 5,6-диметил- 11,333 Нонан, 3-метил- 13.823 Октан, 2,3,3-триметил-		
7,717 Нонан 8,28 1-Этил-4-метилциклогексан 9,31 Циклогексан, пропил- 10,427 Ундекан, 5,6-диметил- 11,333 Нонан, 3-метил- 13.823 Октан, 2,3,3-триметил-		
8,28       1-Этил-4-метилциклогексан         9,31       Циклогексан, пропил-         10,427       Ундекан, 5,6-диметил-         11,333       Нонан, 3-метил-         13.823       Октан, 2,3,3-триметил-		
9,31       Циклогексан, пропил-         10,427       Ундекан, 5,6-диметил-         11,333       Нонан, 3-метил-         13.823       Октан, 2,3,3-триметил-		1-Этил-4-метилциклогексан
10,427 Ундекан, 5,6-диметил- 11,333 Нонан, 3-метил- 13.823 Октан, 2,3,3-триметил-		
11,333 Нонан, 3-метил- 13.823 Октан, 2,3,3-триметил-		
13.823 Октан, 2,3,3-триметил-		
, , , , <b>,</b>		
14,/33   1 ептан, 2,3,3-триметил-	14,733	Гептан, 2,5,5-триметил-

15,117	Циклогексан, (1-метилпропил)-
15,54	Циклогексан, бутил-
20,277	Ундекан
26,207	Додекан
30,513	Пентадекан
34,047	Тетрадекан
37,117	Пентадекан
39.88	Гексадекан
41,16	Пентадекан, 2,6,10-триметил-
42,433	Гептадекан
42,59	Пентадекан, 2,6,10,14-тетраметил-
44.827	Гептадекан
45,08	Гексадекан, 2,6,10,14-тетраметил-
47,09	Гептадекан
49,237	Эйкозан
51,363	Эйкозан
53,763	Эйкозан

На ФИГ. 19 показаны ГХ хроматограммы двух опытов для ГДО лигниновой нефти в сравнении с холостым опытом ГДО деканового растворителя (А: ГДО 39 г лигниновой нефти при 340°С; С: ГДО декана при 340°С). Состав двух лигниновых нефтей, подвергнутых ГДО, похож, несмотря на то, что их обрабатывают в совершенно разных условиях (одна подвергнута термическому воздействию в общей сложности 28 час, в то время как другая всего 4 час). Результаты, судя по всему, указывают на полную деоксигенацию и гидрирование ароматических соединений до циклических алифатических соединений и на состав получаемого продукта, подобный составу органического топлива.

На ФИГ. 20 представлены ГХ хроматограммы декана, подвергнутого ГДО, и декана непосредственно из бутылки (А: ГДО 3,8 г лигниновой нефти при  $340^{\circ}$ C; В: ГДО декана при  $340^{\circ}$ C; С: декан из бутылки (без ГДО)). Также показана ГДО лигниновой нефти. Очевидно, что декановый растворитель не подвержен ГДО и, следовательно, является подходящим инертным растворителем-наполнителем для опытов по ГДО.

На ФИГ. 21 представлены ГХ хроматограммы древесной нефти, подвергнутой ГДО при 300°С, 320°С и 340°С (А: ГДО 5,0 г древесной нефти при 340°С; В: ГДО 4,0 г древесной нефти при 320°С; С: ГДО 4,2 г древесной нефти при 300°С). Как и в случае ГДО лигниновой нефти, происходят исчерпывающие деоксигенация и гидрирование. Как видно, обнаружены одни и те же соединения независимо от реакционной температуры, но при самой высокой температуре общее количество соединений с более низкой молекулярной массой, полученных при времени работы колонки меньше чем 6 мин, растет, тогда как количество более крупных молекул при времени работы колонки больше чем 30 мин одинаково снижается.

На ФИГ. 22 представлены ГХ хроматограммы лигниновой нефти и древесной нефти, которые обе подвергнуты ГДО при  $340^{\circ}$ С, с холостым опытом ГДО декана в качестве базового эталона (А: ГДО 5,0 г древесной нефти при  $340^{\circ}$ С; В: ГДО 3,8 г

лигниновой нефти при 340°С; С: ГДО декана при 340°С). Продукты ГДО как лигниновой, так и древесной нефти очень похожи. Интересно, что ГДО лигниновой нефти дает преимущественно функционализированные циклогексаны, тогда как ГДО древесной нефти дает функционализированные циклогексановые соединения, а также циклопентановые соединения. Последнее, по-видимому, обусловлено более высоким содержанием карбогидратов и  $C_5$ -сахаров в исходном сырье из буковой древесины, тогда как обогащенное лигнином исходное сырье, используемое для получения лигниновой нефти, относительно менее обогащено ароматическими соединениями, происходящими из лигнина.

## 13. Пример возможного использования - непрерывное сжижение

Опыты по сжижению биомассы в рециркулированном нефтяном растворителе и со спиртовым реагентом могут быть проведены на небольшой установке непрерывного действия. Эти опыты обеспечивают способ определения подходящего отношения бионефти или густой суспензии бионефти к добавляемому этанольному реагенту, достаточного для поддержания плотности этанола, по меньшей мере, 17 кг/м<sup>3</sup> в термическом реакторе при работке в установившемся режиме.

Установка состоит из трех соединенных частей: (1) питающего насоса, (2) нагреваемой и затем охлаждаемой реакторной трубы и (3) накопительного бака без перемешивания с продувкой.

- (1) Специально сконструированная система питающего насоса, состоящего из толстостенного цилиндра из нержавеющей стали со свободно перемещающимся поршнем внутри, обеспечивает непрерывную подачу предварительно заполненной смеси реагентов в систему. ВЭЖХ-насос подает воду со скоростью подачи до 10,0 мл/мин, эффективно перемещая свободный поршень, а вытесненный объем соответствует скорости подачи. На стороне впуска воды установлена система сброса давления, настроенная на сброс при 150 бар. Объем насоса составляет 490 мл. Водная сторона насоса оснащена как цифровым, так и аналоговым датчиком давления. Температуру насоса также измеряют цифровым способом. Для опытов используют следующую питающую смесь: 100-500 мл нефти, 10-200 г биомассы и 10-150 г спирта, например, этанола. Насос может быть заменен любым насосом, способным подавать суспензию биомассы, спирта и бионефти и при сохранении пропорций смешения.
- (2) Питающую смесь непрерывно проталкивают через нагретый участок трубы шириной до 25 мм, к которому подключены датчики давления. Температуру регистрируют в цифровом виде до и после реакторной трубы. Нагревательная рубашка управляется с помощью ПИД-регулятора и поддерживает температуру нагретого трубчатого реактора на заданном уровне от 300 до 400°С. Длина реакторной трубы может составлять 10-50 см. Сразу же ниже по потоку от реактора реакторную трубу охлаждают до комнатной температуры или ниже (например, путем пропускания через ванну со льдом).
  - (3) В накопительном баке из нержавеющей стали собирают охлажденные продукты

реакции, состоящие из газа, жидкости и твердых веществ. Поток поступает снизу. Объем равен 490 мл. В верхней части газы выходят через регулятор обратного давления, настроенный перед началом опыта (заданное значение может составлять от 0 до 100 бар), что обеспечивает контроль давления реакции во время опыта.

Клапаны стратегически смонтированы так, чтобы обеспечить наличие нескольких накопительных баков и опорожнение одного накопительного бака во время заполнения другого. Точно так же клапаны могут быть установлены сразу же ниже по потоку от насоса, что дает возможность устанавливать два цилиндра насоса и обеспечивать полностью непрерывную работу на неопределенный срок, поскольку один цилиндр насоса может быть снова заполнен вручную, когда другой откачивают/опорожняют через реактор.

Опыты проводят путем приготовления сначала суспензии питающей смеси. Питающий насос перед каждым опытом заполняют этанолом (или любым другим спиртом), биомассой (например, пшеничной соломой или опилками) и бионефтью (например, настоящим рециркулированным нефтепродуктом или стартовым модельным нефтяным соединением, таким как древесная смола, креозот, смола газификации или подобный материал). Затем в закрытой системе создают давление, а настройку регулятора обратного давления устанавливают на желаемое заданное значение.

Опыты в непрерывном режиме могут быть проведены, когда первая стадия заключается в обеспечении постоянной стабильной температуры зоны нагретой трубы путем установления заданной точки (300-400°C) на регуляторе и ожидания стабилизации температуры. Температуру затем поддерживают постоянной на протяжении всего опыта. Точно также охлаждение включают и поддерживают (или при использовании льда используют свежий). Когда стабильная температура зоны нагретого реактора достигнута и охлаждение включено, опыт может быть начат. Теперь содержимое питающего насоса непрерывно проталкивают при известной скорости (настройка водяного ВЭЖХ-насоса) через реакторную трубу и в накопительный бак. Образовавшиеся газы и N<sub>2</sub> непрерывно продувают через регулятор обратного давления в вентиляцию. Необязательно эти газы могут быть подведены к газоанализаторам. Давление по всей системе (питающий насос, реакторная труба и накопительный бак) постоянно при настройке регулятора обратного давления. Работу установки отслеживают до тех пор, пока поток не станет стабильным и не будет показано, что падение давление через реакторную трубу не растет со временем. Когда все жидкое/суспензионное содержимое смесительного бака опорожняют, опыт завершают и нагревание останавливают, останавливают подачу  $N_2$  и газообразное содержимое (и давление) в накопительном баке сбрасывают путем медленного сброса давления ниже по потоку. Когда манометр показывает нормальное давление, накопительный бак будет опорожнен. Собранные образцы жидкости и твердого вещества дополнительно анализируют, как описано в методике примеров 1-11. Жидкость может быть подвергнута титрованию по Карлу-Фишеру для определения содержания воды и анализу ГХ-МС/ПИД (GC-MS/FID) для определения легких органических продуктов

реакции и концентрации спиртового реагента в жидкой фракции. Степень потребления/потери спирта может быть определена в виде разницы между количественно установленной массой этанола после реакции и массой этанола до реакции. Масса этанольного растворителя после реакции может быть количественно определена, если предположить, что потеря массы из-за манипуляции с продуктами реакции, например, во время переноса, происходит исключительно из-за потери легких продуктов реакции (воды, растворителя и других легких органических соединений) и, следовательно, может быть добавлена к общей массе выделенных продуктов.

Эти опыты обеспечивают способ определения подходящего отношения бионефти или суспензии бионефть-биомасса к добавляемому этанольному реагенту, достаточного, чтобы поддерживать плотность этанола, по меньшей мере, 17 кг/м<sup>3</sup> в термическом реакторе при работке в установившемся режиме, как показано путем повторяемой непрерывной работы без засорения реактора. Это устанавливается по постоянному перепаду давления по всей нагретой реакционной зоне.

Определенный набор условий реакции следует использовать для первого опыта:

- (i) Питающая смесь, содержащая 400 г древесной смолы (модельная рециркулированная нефть), 100 г биомассы и 50 г этанола;
  - (ii) Температура реактора 350°С
  - (ііі) Давление реактора 50 бар
- (iv) Скорость подачи должна быть 5 мл/мин или соответствовать пребыванию в реакторной зоне, по меньшей мере, 5 мин.

Условия реакции могут быть изменены, если не удается достичь устойчивого состояния. При достижении устойчивого состояния следует выполнить следующую процедуру проведения опытов, когда продукты реакции извлекают и для всех опытов определяют выходы и потребление спирта, как описано выше.

Опыт повторяют для проверки воспроизводимости.

На основании установленного потребления спирта для данного опыта определяют плотность этанола внутри реактора. Плотность должна быть выше 17 кг/м³, если спирт не расходуется, так как реакционное давление поддерживают при 50 бар. В случае потребления спирта конечное давление, создаваемое спиртом при выходе из реакторной зоны, может быть таким низким, что оно соответствует плотности меньше 17 кг/м³. Из установленного количества потребленного этанола можно рассчитать, какое конечное давление оказывает спирт при 350°С при размерах используемого реактора. Это давление используют для определения плотности спирта на основе эмпирических данных из литературы или путем сравнения известных данных, полученных для автоклавов периодического действия, как описано здесь в других примерах, где фиксированное количество этанола, находящееся в сосуде известного фиксированного объема, будет оказывать фиксированное воспроизводимое давление при давлении для данной температуры. Если установленная плотность этанола меньше чем 17 кг/м³, проводят новый опыт или серию опытов при таких же реакционных условиях, но с повышением

количеств этанола в питающей смеси. Как только количество добавляемого этанола становится достаточным для достижения плотности 17 кг/м³, конечное соотношение смешения записывают в виде минимального количества этанола, добавляемого при 350°С и 50 бар. Затем с использованием вновь полученного соотношения смешения проводят серию опытов, в которых давление реакции снижают и/или повышают, чтобы аналогичным образом определить минимальное количество этанольного реагента, добавляемого при различных давлениях. Давление снижают до 30 бар и до 15 бар. Может потребоваться проведение многократных опытов при большем интервале давлений или можно удовлетвориться несколькими опытами, если может быть выявлена тенденция, например, линейная зависимость между реакционным давлением и минимальным количеством этанола, добавляемым для получения плотности, по меньшей мере, 17 кг/м³.

Эти опыты также могут быть проведены при различных температурах.

Более того, эти опыты могут быть проведены при разных степенях отношения биомассы к бионефти, например, за счет добавления разных количеств биомассы к питающей смеси.

#### 14. Пример возможного использования - непрерывное сжижение

Установка непрерывного сжижения, аналогичная установке, описанной здесь, и установке, описанной Университетом штата Айова (Iowa State Univeristy) (которая описана в публикации PhD Thesis, Martin Robert Haverly, «An experimental study in solvent liquefaction», Iowa State University, 2016), может быть модифицирована для проведения непрерывного сжижения растворителем лигноцеллюлозной биомассы с использованием фенола этанола, как описано здесь. Фенольный растворитель рециркулированный бионефтепродукт. Сосна ладанная, измельченная до размера частиц 1/4 дюйма (минус), с содержанием влаги приблизительно 8-10% масс. может быть использована в качестве исходного сырья в непрерывных опытах по сжижению растворителем. Загрузка твердого материала будет составлять 25% масс., причем фенольный растворитель и этанол вводят в систему подачи экструдера. Температура будет составлять 280-350°C. Давление будет составлять 27-48 бар, а время пребывания равно приблизительно 25 мин. Полученный в реакторе продукт, который состоит как из жидкостей (биосырье), так и твердых веществ (кокс), могут быть разделены в автономном режиме. Комбинация сольватации с использованием ацетона и механического разделения (например, фильтрование и центрифугирование) будет использована для отделения биосырья от кокса. Биосырье, верхние погоны (легкие конденсируемые продукты), неконденсируемый газ и кокс будут оценены количественно для определения баланса масс. Дальнейшее разделение биосырья будет проведено с использованием отпарной колонны существующей пилотной установки для извлечения погона, обогащенного фенольным мономером, который будет аналитически оценен для последующего использования в качестве рециркулированного бионефтяного растворителя. Верхние погоны будут охарактеризованы с использованием титрования по Карлу-Фишеру для определения содержания воды и с помощью ГХ-МС для количественного определения

извлечения этанола. Биосырье будет подвергнуто элементному анализу для определения содержания углерода, водорода, азота и кислорода; анализу калориметрической бомбой для определения более высокой теплотворной способности; гельпроникающей хроматографии для определения относительного молекулярно-массового распределения; и термогравиметрическому анализу для оценки интервалов кипения составляющих биосырья. Результаты этих исследований будут сравнены с результатами предыдущих исследований на уже существующей пилотной установке при таких же рабочих условиях, чтобы задокументировать эффект добавления этанола.

Показанные варианты осуществления и примеры приведены только в качестве примера и не предназначены для ограничения объема изобретения, определяемого формулой изобретения.

#### Цитируемые патентные ссылки

WO 2012/005784

WO 2016/113280

WO 20197053287

WO 2019/158752

US 4759841

US 7425657.

#### Цитируемые непатентные ссылки

Bazaev, A. et al., «PVT measurements for pure ethanol in the near-critical and supercritical regions», International Journal of Thermophysics (2007) 28(1):194.

Belkheiri, T. et al. «Hydrothermal Liquefaction of Kraft Lignin in Subcritical Water: Influence of Phenol as Capping Agent», Energy Fuels (2018) 32:5923–5932.

Castello, D. et al. «Continuous Hydrothermal Liquefaction of Biomass: A Critical Review», Energies (2018) 11, 3165.

Jensen, C. et al. «Fundamentals of HydrofactionTM: Renewable crude oil from woody biomass», Biomass Conv. Bioref. (2017) 7:495-509.

Nielsen, J. B. et al. «Solvent consumption in non-catalytic alcohol solvolysis of biorefinery lignin», Sustainable Energy Fuels, 2017, 1, 2006-2015

Pang, S. «Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals», Biotechnology Advances (2019) 37:589-597.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 1. Способ производства сырой бионефти, включающий стадии:
- (і) обеспечения лигноцеллюлозной биомассы и
- (ii) проведения термохимической обработки биомассы при температуре между 250 и 450°С в течение времени пребывания между 1 и 120 мин в виде суспензии, образованной из рециркулированного нефтепродукта, полученного в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, к которой добавляют короткоцепочечный спиртовый реагент в количестве, соответствующем от 2 до 150% сухой массы суспензии,

где отношение биомассы к рециркулированному нефтепродукту находится в интервале между 1:1 и 1:5 масс./масс. и отношение биомассы к добавленному спирту находится в интервале между 1:9 и 5:1 масс./масс.

- 2. Способ по п. 1, в котором спиртовым реагентом является этанол.
- 3. Способ по п. 1, в котором термохимическую обработку проводят при условиях, где парциальное давление спиртового реагента составляет меньше чем 60 бар.
- 4. Способ по п. 1, в котором нефтепродукт, полученный в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, получают при перегонке цельного нефтепродукта и он имеет температуру кипения в пределах интервала от 200 до 400°C.
- 5. Способ по п. 1, дополнительно включающий использование системы перегонки для разделения продуктов реакции на желаемые фракции.
- 6. Способ по п. 5, в котором некоторые фракции используют в процессе в качестве нефтепродукта, полученного в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, причем остальные фракции фильтруют и хранят в качестве конечного нефтепродукта для дальнейшей переработки.
- 7. Способ по п. 1, в котором термохимическую обработку проводят в отсутствие эффективного количества добавленного катализатора.
  - 8. Способ по п. 1, проводимый в виде периодического процесса.
  - 9. Способ по п. 1, проводимый в виде непрерывного процесса.
- 10. Способ по п. 9, в котором часть нефтепродукта выводят в виде конечного нефтепродукта для дальнейшей переработки, тогда как часть рециркулируют в процесс.
- 11. Способ по п. 10, в котором рециркулированная часть имеет температуру кипения в пределах интервала 200-400°C.
- 12. Способ по п. 10, в котором рециркулированная часть находится в пределах интервала от 50 до 95% масс., и часть, выведенная в виде конечного нефтепродукта, находится в пределах интервала от 5 до 50% масс.
- 13. Способ по п. 10, в котором отношение биомассы к добавляемому спирту выбирают так, чтобы поддерживать плотность спиртового реагента при установившемся режиме, по меньшей мере,  $17~{\rm kr/m}^3$ .
- 14. Способ по п. 10, в котором отношение биомассы к добавляемому спирту выбирают так, чтобы поддерживать плотность спиртового реагента при установившемся

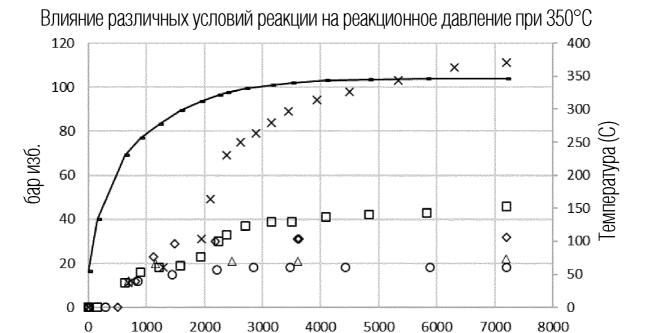
режиме в пределах интервала от 2 до 52 кг/ $\text{м}^3$ .

- 15. Способ по п. 10, в котором нефтепродукт, полученный в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, перед использованием в процессе охлаждают до 200°С или ниже.
- 16. Способ по п. 10, в котором нефтепродукт, полученный в результате предыдущей термохимической обработки аналогичной биомассы, смешивают с лигноцеллюлозной биомассой и подают насосом в систему под давлением перед добавлением спиртового реагента.
- 17. Способ по п. 10, в котором неизрасходованный спиртовый реагент извлекают из нефтепродукта и повторно используют в процессе.
- 18. Способ по п. 1, дополнительно включающий стадии извлечения нефтепродукта и проведения его дальнейшей переработки.
- 19. Способ по п. 18, в котором дальнейшая переработка включает гидродеоксигенацию.
- 20. Способ по п. 18, в котором нефтепродукт смешивают и совместно перерабатывают с потоками нефтеперерабатывающего завода.
- 21. Способ по п. 18, в котором весь неизрасходованный спирт включен в нефтепродукт.
- 22. Способ по п. 21, в котором нефтепродукт извлекают так, что неизрасходованный спиртовый реагент составляет от 0,1 и 15% масс. нефтепродукта.
- 23. Способ по п. 1, в котором термохимическую обработку проводят при температуре между 300 и 400°С.
  - 24. Способ по п. 1, в котором спиртовым реагентом является метанол.

По доверенности

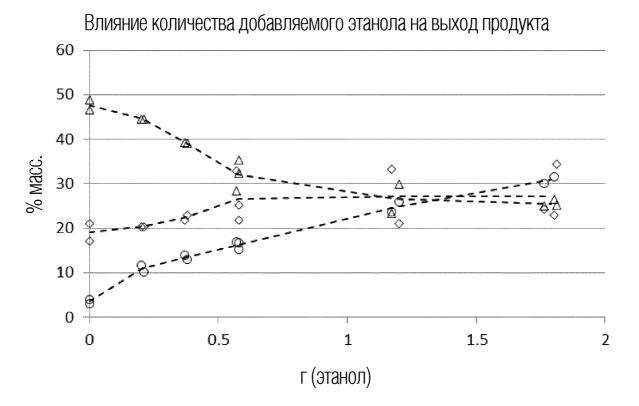
1/14

ФИГ. 1



Секунды

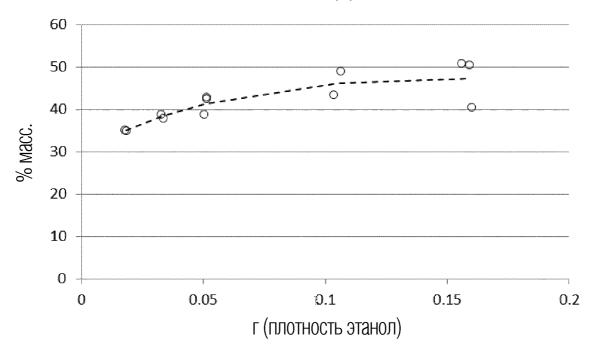
ФИГ. 2



2/14

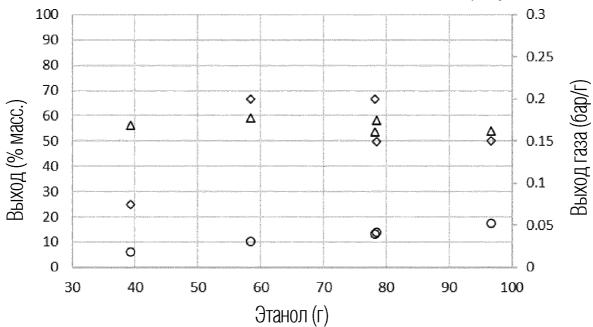
ФИГ. 3

Влияние плотности этанола на эффективность сжижения



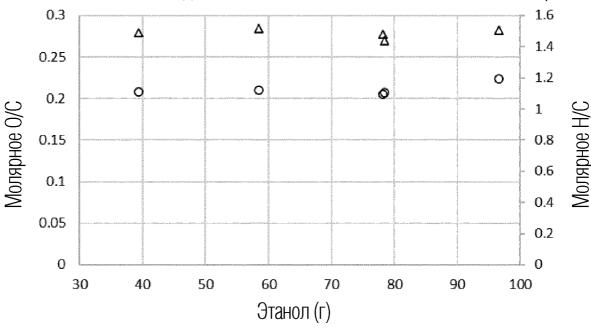
### ФИГ. 4





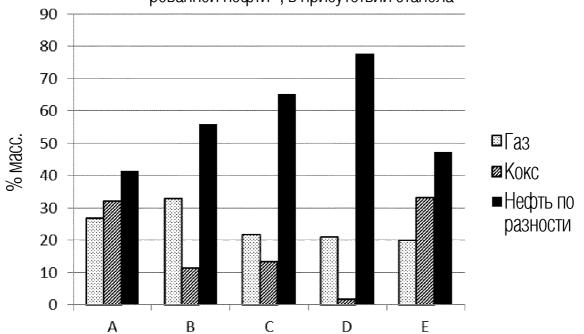
ФИГ. 5





ФИГ. 6

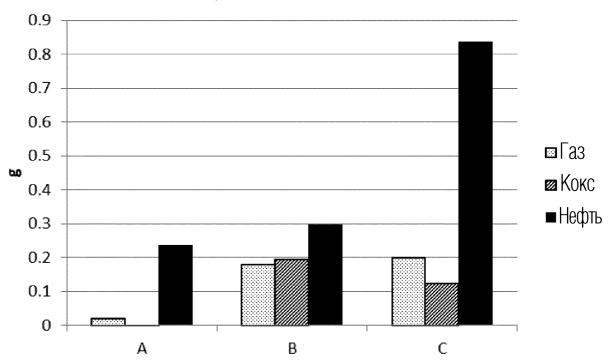
Влияние разных модельных соединений, добавляемых в качестве «рециркулированной нефти», в присутствии этанола



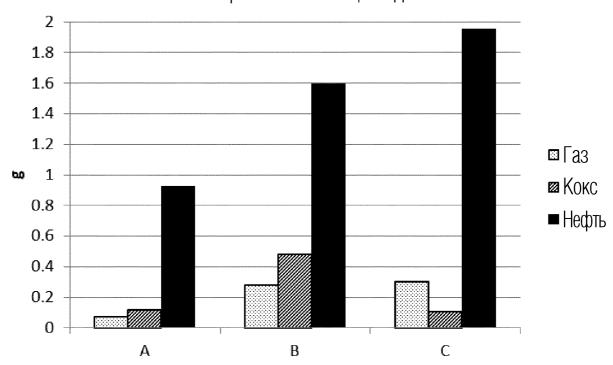
4/14

ФИГ. 7



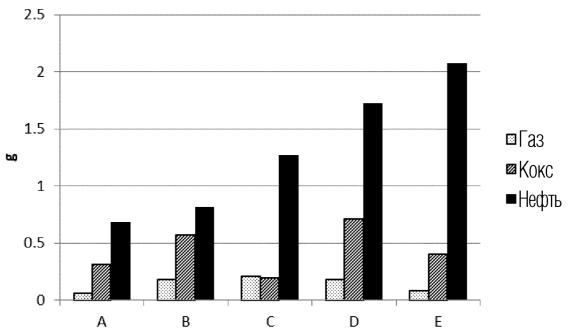


### Влияние разных комбинаций с дегтем



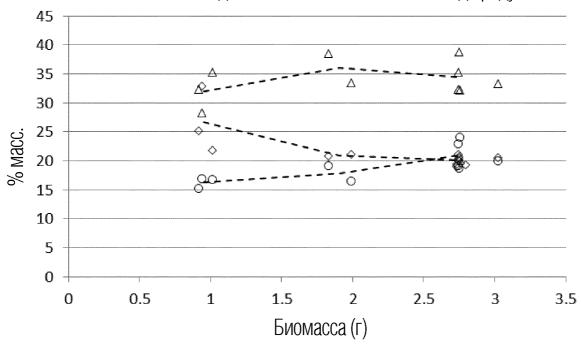
5/14

ФИГ. 9
Влияние разных комбинаций реальной рециркулированной нефти с этанолом и без него

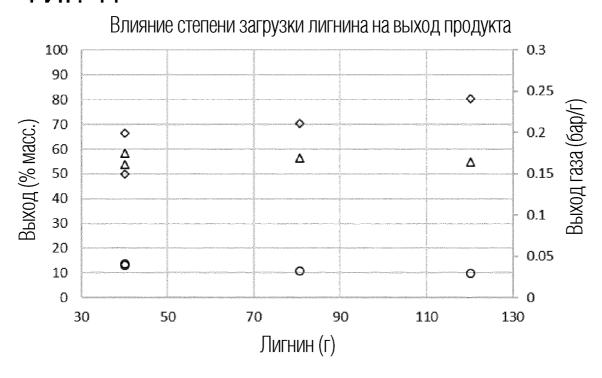


ФИГ. 10



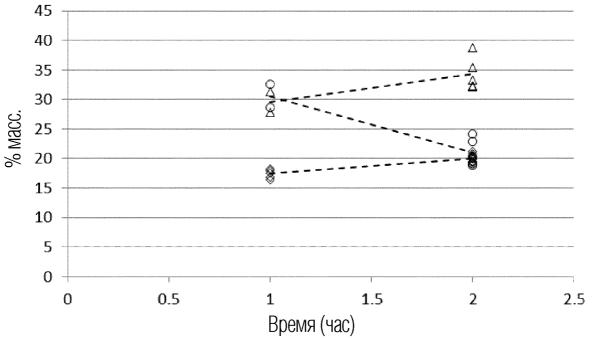


ФИГ. 11



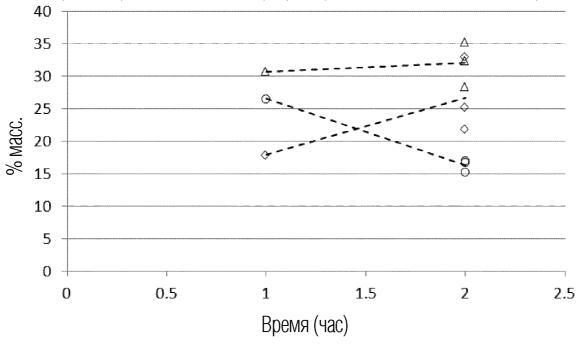
ФИГ. 12





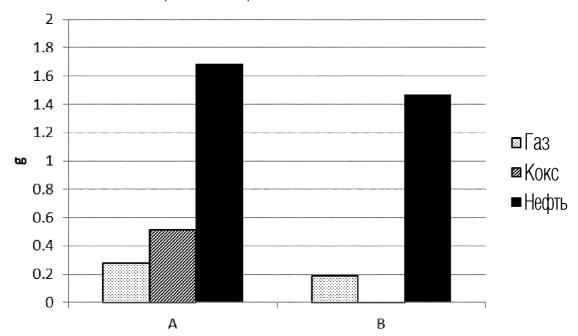
ФИГ. 13

Влияние времени пребывания на выход продукта при использовании 3 г сосновой древесины

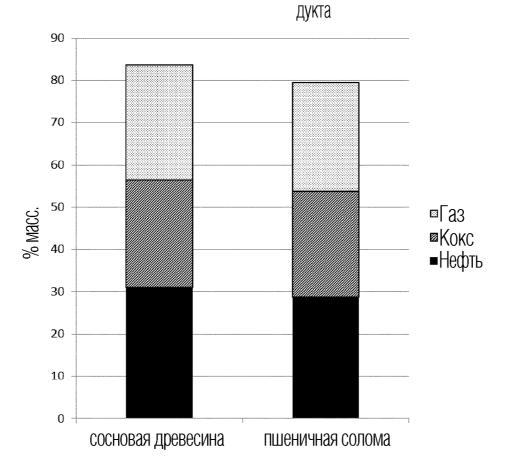


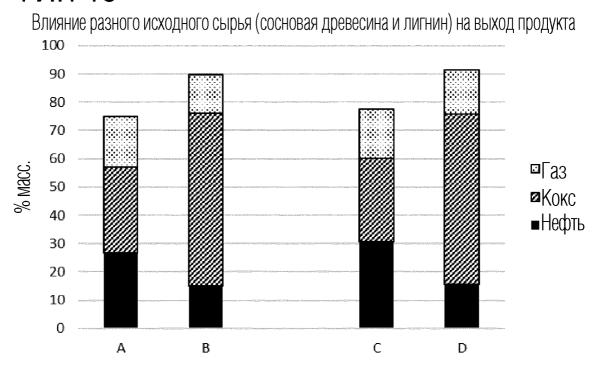
ФИГ. 14

Влияние времени пребывания, 2 час (А) относительно 1 час (В), для двух опытов с рециркулированной нефтью, этанолом и биомассой.



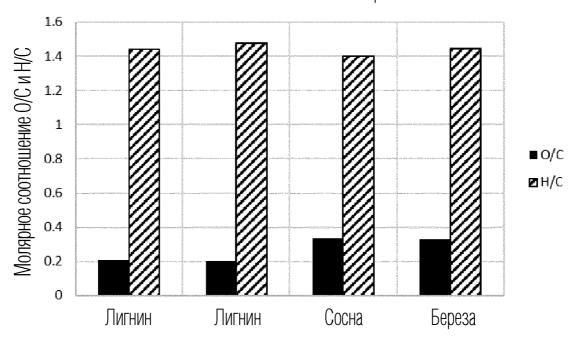
ФИГ. 15 Влияние разного исходного сырья (сосновая древесина и пшеничная солома) на выход про-





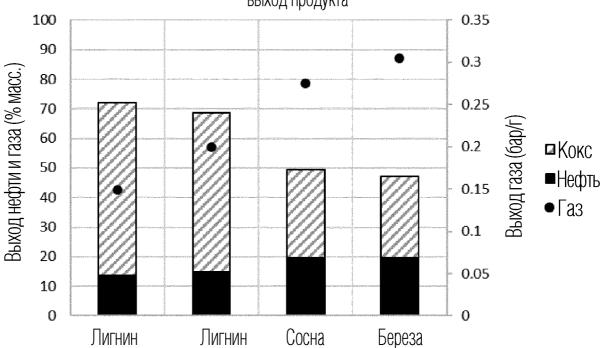
ФИГ. 17

Влияние исходного сырья биомассы (лигнин относительно сосны относительно березы) на элементный состав нефти



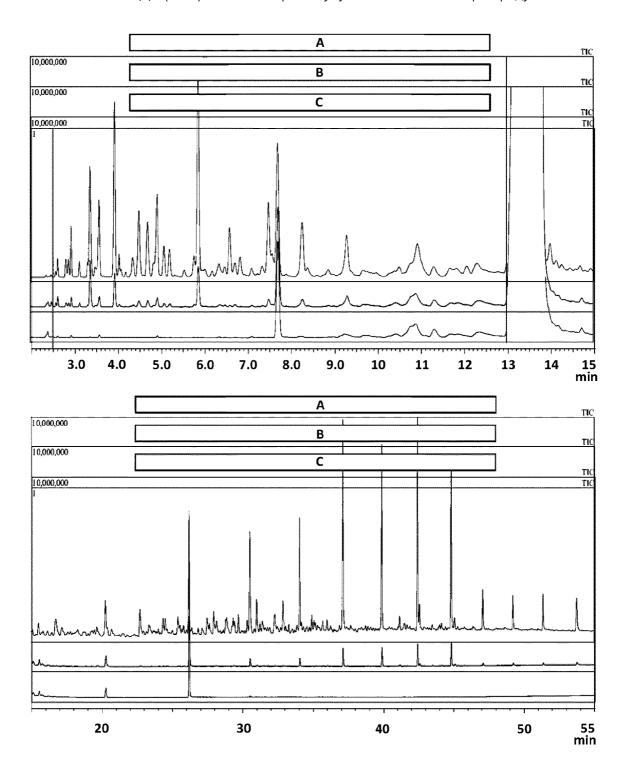
ФИГ. 18

Влияние исходного сырья биомассы (лигнин относительно сосны относительно березы) на выход продукта



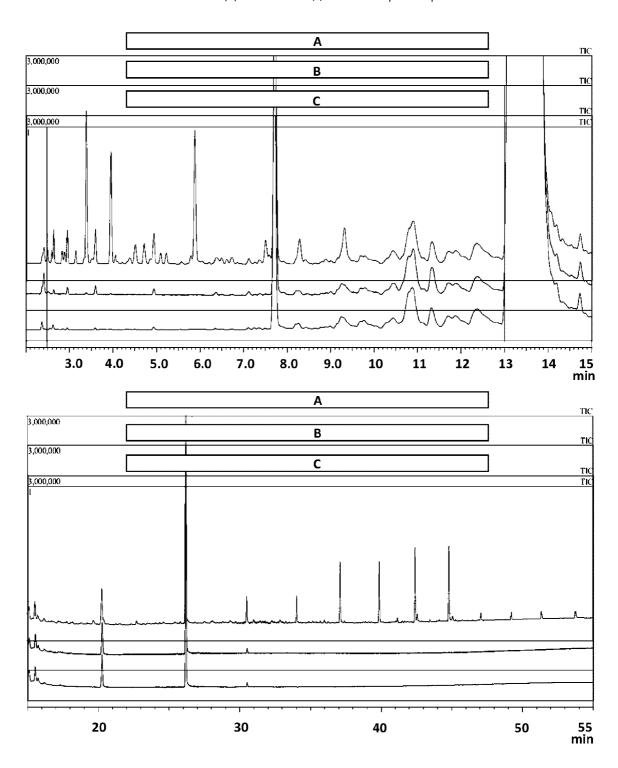
ФИГ. 19

Влияние ГДО (HDO) лигнина-нефти на улучшенный состав нефтепродукта

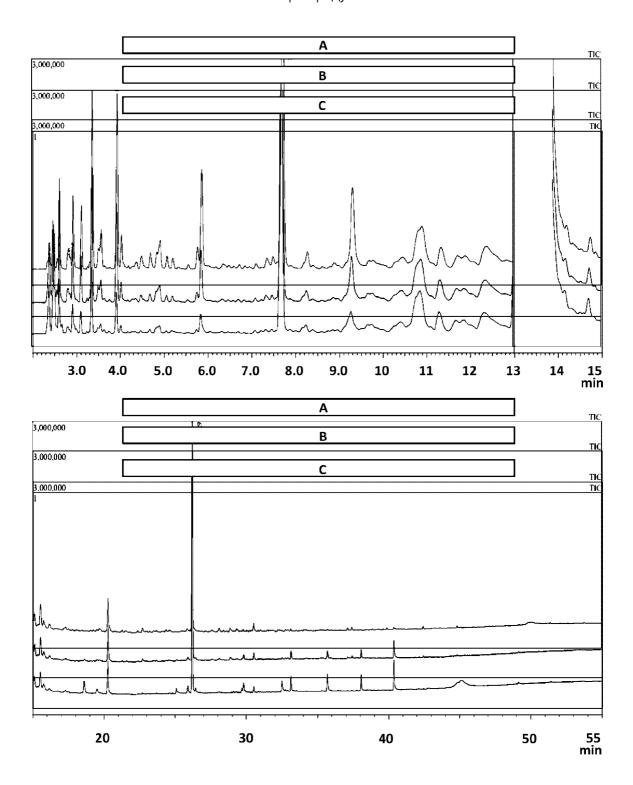


ФИГ. 20

Влияние ГДО на состав деканового растворителя.

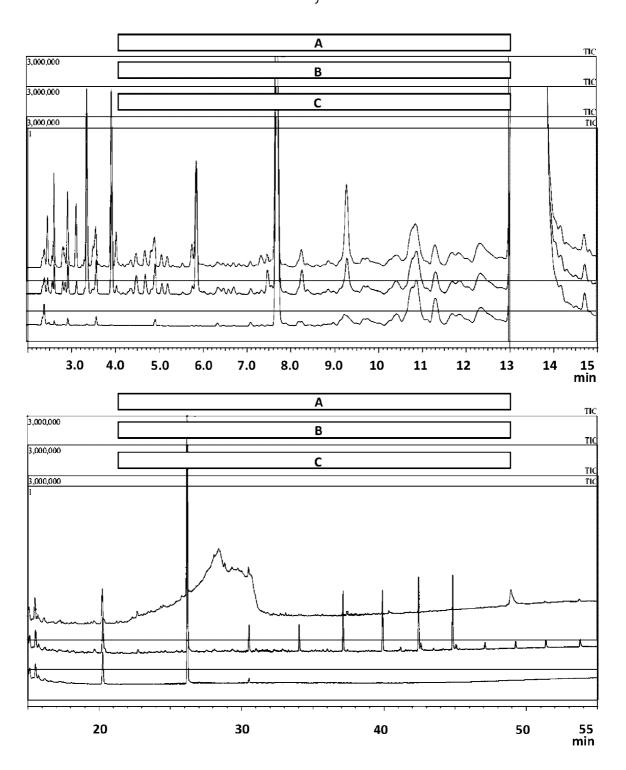


Влияние ГДО древесины-нефти при разных температурах реакции на улучшенный состав нефтепродукта.



ФИГ. 22

Сравнение состава нефтепродукта после ГДО лигнина-нефти и древесины-нефти при аналогичных условиях



Один вариант осуществления системы, приемлемой для практической реализации способов по изобретению

