

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОЛА СО СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДОЙ

^{1,2}В. И. Богдан*, ²А. В. Кондратюк, ¹А. Е. Коклин, ^{2,1}В. В. Лунин

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*vibogdan@gmail.com

Поступила в редакцию 16.05.2016 г.

Изучена конверсия фенола и циклогексанола в сверхкритической воде (СКВ) в проточном режиме при объемной скорости 1,2—2,0 ч⁻¹, температуре 500—750 °С и давлении 300 атм. Превращение фенола в СКВ при 500—600 °С протекает с образованием только ароматических углеводородов — бензола, толуола, нафталина и полициклических ароматических углеводородов. Практически полная конверсия фенола достигается при температуре 750 °С; при этом селективность по газообразным продуктам (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) не превышает 30 %. Предварительное каталитическое гидрирование фенола в циклогексанол ускоряет последующую реакцию с СКВ и увеличивает выход газообразных продуктов. Газификация циклогексанола происходит уже при температуре 600 °С; полная конверсия достигается при температуре 700 °С. При этом выход газообразных продуктов составляет 70 %, из которых на углеводороды C₁—C₂ приходится 40 %. Предположительно, различия в конверсии и селективности по газообразным продуктам в температурном диапазоне 500—750 °С при реакции фенола и циклогексанола с СКВ связаны с устойчивостью ароматического кольца.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фенол, циклогексанол, газификация, сверхкритическая вода.

ВВЕДЕНИЕ

Фенолы — как отдельно производимые химические вещества, так и в составе различных техногенных полимерных смол и природного полимера лигнина — являются сильнейшими загрязнителями окружающей среды ввиду их биологической неразлагаемости. В связи с этим усилия исследователей сосредоточены на изучении различных методов конверсии фенолов, а именно пиролиза, газификации и химических превращений в сверхкритических флюидах. Использование сверхкритической воды в качестве окислителя для интенсификации процессов утилизации, газификации биомассы, разложения тяжелых токсичных соединений и очистки сточных вод характеризуется рядом преимуществ по сравнению с сжиганием, биоразложением или жидкофазным окислением [1]. В настоящее время разрабатываются методы дехлорирования и деароматизации растворов органических соединений, переработки полимеров, пластмасс, бытовых отходов, газификации биомассы, углей, гидролиза целлюлозы и лигнина, окисления токсичных отходов в сверхкритическом водном флюиде [1—3]. При этом основными про-

дуктами конверсии углеводородов в СКВ становятся слабо- и неполярные вещества: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , этан, бензол [4].

В основной работе по газификации фенолов в СКВ проводят в закрытых автоклавных системах [4–8]. Эксперименты со сверхкритической водой в проточном режиме осуществляют с секундными временами контакта [9, 10] и в присутствии катализатора [10, 11].

Влияние катализатора на газификацию фенола в СКВ рассмотрено в работе [6]. Чтобы исключить каталитическую активность стенок металлического реактора, были использованы запаянные кварцевые трубки, которые заполняли раствором фенола и помещали в изотермическую песочную баню. Без катализатора максимальная конверсия фенола при $600\text{ }^\circ\text{C}$ составляла 68 %. Кроме газообразных продуктов (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6) и бензола, выход которого не превышал 5 %, также в жидкой фазе были обнаружены бифенил и дибензофуран, выходы которых составляли 0,2 и 3,2 % соответственно. Основными газообразными продуктами гомогенной газификации являлись CO и CH_4 , выходы H_2 и CO_2 значительно ниже. В тех же условиях в присутствии никелевой проволоки в качестве катализатора достигается полная конверсия фенола. При этом основными газовыми продуктами были H_2 и CO_2 . Добавление никелевого катализатора увеличивает скорость разложения фенола в 3,5 раза. Высказано предположение, что газификация фенола в СКВ протекает по нескольким путям до образования газообразных продуктов: фенол может газифицироваться напрямую или разлагаться до образования бензола либо из фенола первоначально образуются дибензофуран и бифенил, которые затем разлагаются.

В работе [4] показано, что плотность воды значительно влияет на конверсию фенола: как конверсия фенола, так и выходы газообразных продуктов в присутствии никелевого катализатора увеличивались при уменьшении плотности среды. Также уменьшение концентрации фенола и плотности воды повышает степень перехода атомов водорода воды в H_2 и CH_4 .

В работе [12] при исследовании конверсии фенола в проточном изотермическом режиме показано, что температурный профиль очень чувствителен к диаметру трубчатого реактора. Полная конверсия фенола при $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ и временах контакта 1–27 с возможна только в микроканальном реакторе, в котором узкие каналы обеспечивают высокую скорость передачи тепла, необходимую для поддержания эндотермического риформинга в протекающем флюиде. Было показано, что времени контакта 27 с достаточно для полной конверсии фенола и недостаточно для того, чтобы образующийся промежуточный продукт — бензол полностью превратился в газ, богатый H_2 .

В работе [10] представлены результаты превращения фенола в СКВ при $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, 25 МПа и времени контакта 0,23–0,06 мин в присутствии 0,2 % масс. $KHSO_3$ в качестве катализатора. Конверсия фенола при $400\text{ }^\circ\text{C}$ составила 12 %, при $500\text{ }^\circ\text{C}$ — 52 %. Ранее было показано [13, 14], что соли щелочных металлов и природные неорганические вещества действуют в качестве катализаторов в реакции водяного риформинга CO с образованием H_2 и CO_2 .

Также в качестве катализатора изучался активированный уголь [11]. При газификации фенола в СКВ при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 34,5 МПа и объемной скорости $0,1\text{ ч}^{-1}$ в присутствии активированного угля в проточном трубчатом реакторе его конверсия составила 80,8 % при селективности по газообразным продуктам (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 и C_2H_6) 12 %.

Практически во всех исследованиях утилизацию фенольных соединений до CO_2 в СКВ проводят в окислительных условиях (окислители — перекись водорода, се-

литра, воздух и т. д.) и в присутствии катализатора. Отличительной чертой и целью настоящей работы является исследование конверсии фенола и циклогексанола в сверхкритической воде в проточном режиме без применения катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения реакции

Превращение водных растворов (2 % масс.) фенола и циклогексанола в сверхкритических условиях проводили в проточном реакторе, которым служила U-образная трубка из нержавеющей стали марки 316 с внутренним диаметром 4 мм и объемом 8,8 см³. Схема использованной лабораторной установки приведена на рис. 1. Подачу водного раствора реагента осуществляли жидкостным насосом высокого давления Gilson 2 и регулировали клапаном обратного давления Tescom ER3000 (Emerson, США) 7 и краном тонкой регулировки 8 (HiP, США). Реактор 4 нагревали в электропечи с использованием терморегулятора Термодат 5. Измерительные термопары находились с внешней стороны реактора на расстоянии 5 см от входа и выхода из печи (Т1 и Т3), а также в центре реактора (Т2). Разница температур между Т1 и Т3 составляла 80–90 °С, между Т2 и Т3 — 5–10 °С.

Эксперименты проводили при температурах 500–750 °С и давлении 300 атм. Нагрев до температуры реакции осуществляли при подаче дистиллированной воды и давлении 300 атм. После достижения заданной температуры воду заменяли

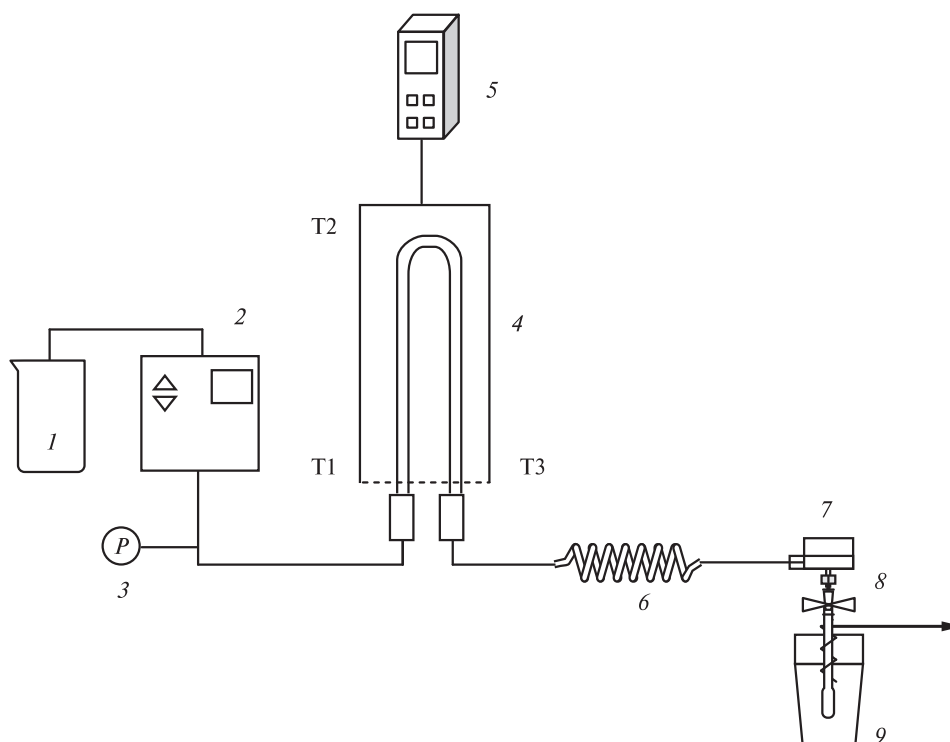


Рис. 1. Установка для превращения фенола и циклогексанола в СКВ:

1 — емкость с раствором субстрата; 2 — жидкостной насос высокого давления; 3 — манометр; 4 — печь с реактором; 5 — терморегулятор; 6 — холодильник; 7 — клапан обратного давления; 8 — кран тонкой регулировки; 9 — емкость для сбора жидких продуктов; Т1, Т2, Т3 — термопары

раствором фенола или циклогексанола. Объемная скорость подачи раствора при комнатной температуре V_L — отношение скорости подачи раствора (мл/ч) к объему реактора (мл) — составляла 1,2—2,0 ч⁻¹. Продолжительность эксперимента составляла 180—340 мин. Сбор продуктов начинали через 100 мин после начала подачи водного раствора реагента. Газообразные продукты собирали в газовую бюретку. После окончания эксперимента и охлаждения реактор промывали ацетоном (100—150 мл) для выделения нерастворимых в воде продуктов.

Методика получения водного раствора циклогексанола

2 % масс. раствор циклогексанола получен гидрированием фенола в водном растворе. Фенол гидрировали в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора Ru/C. Объем загружаемого катализатора составлял 0,5 см³, оставшаяся свободную часть реактора заполняли кварцем. Подачу водного раствора фенола осуществляли жидкостным насосом высокого давления Knauer и регулировали мембранным клапаном. Водород подавали с использованием регулятора расхода газа Bronkhorst. Температуру контролировали термопарой, расположенной над слоем катализатора. Катализатор использовали без предварительной активации.

Гидрирование фенола вели при 150 °С, 75 атм и мольном соотношении фенол : водород 1 : 12. Нагрев до температуры реакции осуществляли в токе дистиллированной воды и водорода при давлении 75 атм. После достижения заданной температуры воду заменяли раствором фенола (0,5 мл/мин). Скорость подачи водорода составляла 40 см³/мин. Сбор катализата начинали через 30 мин после начала подачи раствора фенола. Концентрацию фенола и циклогексанола в растворе определяли методом газовой хроматографии. Полнота превращения фенола составляла 100 %; селективность по побочному продукту — циклогексанону не превышала 0,02 %.

Хроматографический анализ газообразных и жидких продуктов

Анализ продуктов превращения фенола и циклогексанола в сверхкритической воде включал анализ газовой фазы, водной фазы и ацетонового раствора.

Газообразные продукты из газовой бюретки анализировали на двух хроматографах. На хроматографе PUE Unicam PU 4550, оборудованном насадочными колонками Rogarak Q и CaA (1,5 м × 3 мм) и детектором по теплопроводности, проводили анализ H₂, CH₄, CO (колонка CaA, газ-носитель Ar) и CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ (колонка Rogarak Q, газ-носитель He). Количественный расчет концентраций H₂, CH₄, CO проводили с использованием калибровочных кривых. Расчет концентраций газообразных продуктов, анализируемых на колонке Rogarak Q, проводили относительно метана как внутреннего стандарта. Анализ газовой фазы на втором хроматографе (КристалЛюкс-4000М) проводили так же, как анализ жидких продуктов (см. ниже).

Степень превращения фенола определяли по анализу водной фазы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе Agilent 1200 с использованием УФ-детектора (длина волны 200 нм) и колонки Zorbax SB-C18 (5 мм, размер 4,6 × 150 мм). В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрил : вода в объемном соотношении 1 : 1. Расчет концентрации фенола проводили с использованием калибровочных кривых.

Степень превращения циклогексанола определяли по анализу водной фазы методом газовой хроматографии с использованием бутанола-1 в качестве внутреннего стандарта.

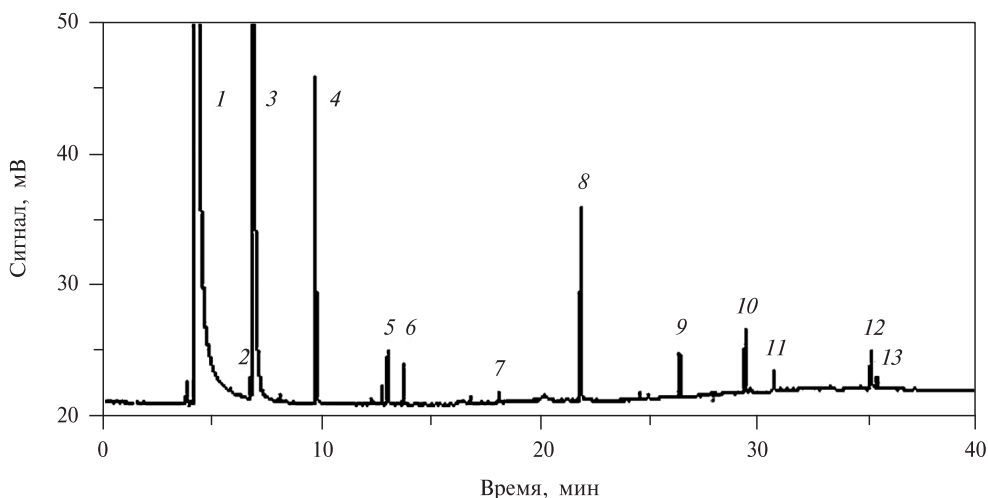


Рис. 2. Хроматограмма растворенных в ацетоне продуктов превращения фенола в СКВ: 1 — ацетон; 2 — бензол; 3 — внутренний стандарт бутанол-1; 4 — толуол; 5 — этилбензол; 6 — ксилол; 7 — инден; 8 — нафталин; 9 — бифенил; 10 — дибензофуран; 11 — флуорен; 12 — антрацен; 13 — фенантрен

Методом газовой хроматографии других количественно определяемых и идентифицированных продуктов в водной фазе не обнаружено.

Состав ацетонового раствора, получаемого смывом со стенок реактора, анализировали с помощью газового хроматографа КристалЛюкс-4000М, оборудованного капиллярной колонкой OV-101 (50 м × 0,25 мм) и пламенно-ионизационным детектором. Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали бутанол-1 (пример хроматограммы приведен на рис. 2). Идентификацию компонентов проводили методом хроматомасс-спектрометрии (хроматограф Thermo Focus GC с масс-спектрометром Thermo DSQ II, колонка Thermo TR-5MS, 30 м × 0,25 мм).

Конверсию (K) фенола и циклогексанола и селективность образования газообразных ($S_{\text{газ}}$) продуктов рассчитывали по следующим формулам:

$$K = \frac{C_{\text{исх}} - C}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

$$S_{\text{газ}} = \frac{V \sum (C_j n_j)}{24,5(C_{\text{исх}} - C)n_{\text{исх}}vt} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{исх}}$ и C — исходная и конечная концентрации исходного реагента в водном растворе (ммоль/мл); C_j — концентрация углеродсодержащих газов (CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , % об.) в газовой фазе, собранной в бюретке; $n_{\text{исх}}$, n_j — число атомов углерода в данном веществе; V — объем собранного газа (мл); v и t — скорость и продолжительность подачи раствора субстрата (мл/мин, мин).

Селективность образования жидких продуктов определяли следующим образом. На основании данных анализа ацетонового смыва со стенок реактора и газовой фазы, собранной в газовой бюретке, рассчитывали число молей данного продукта (M_j), образовавшегося за время опыта, а на основе анализа водной фазы — число молей превратившегося реагента — фенола или циклогексанола ($M_{\text{реаг}}$). Селективность по i -му продукту рассчитывали по формуле

$$S_i = (n_i M_i / n_{\text{реаг}} M_{\text{реаг}}) \times 100 \%,$$

где n_i , $n_{\text{реаг}}$ — число атомов углерода в молекуле i -го продукта и реагента соответственно.

Наконец, селективность по неидентифицированным полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ) определяли исходя из материального баланса как

$$S_{\text{ПАУ}} = 100 - S_{\text{газ}} - \sum S_i.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращения органических веществ в СКВ представляют собой совокупность реакций термической конверсии и химического взаимодействия с водой. Газификация водных растворов органических соединений с образованием водорода и оксидов углерода осуществляется в результате взаимодействия с водой, обладающей в сверхкритическом состоянии сильными окислительными свойствами, по реакциям водяной (паровой) конверсии углеводородов (1) и реакции водяного газа (2):



При 500 °С степень превращения фенола составляла лишь несколько процентов (таблица 1). Увеличение температуры до 600 °С привело к росту общей конвер-

Таблица 1

Параметры превращения фенола в СКВ (500–750 °С; 300 атм; водный раствор 2 % масс. фенола; $V_L = 1,2–2,0 \text{ ч}^{-1}$)

Температура, °С	500	600	700	750	750
Объемная скорость (V_L), ч^{-1}	4,1	1,2	2,0	1,2	2,0
Конверсия фенола, %	2	47	54	98	96
Селективность по газообразным продуктам, %	0	0	17	30	30
Селективность по ароматическим углеводородам, %					
Бензол		0,1	1,9	9,5	11,8
Толуол		1,3	0,5	2,7	12,3
Этилбензол					2,8
Ксилол					1,5
Инден					0,4
Нафталин			0,9	3,7	8,0
Бифенил				1,0	1,8
Дибензофуран			0,7	1,1	2,5
Флуорен					0,9
Антрацен				1,1	2,1
Фенантрен					0,6
Неидентифицированные ПАУ	100	98,6	79,0	50,9	24,7

Таблица 2

**Состав продуктов при конверсии фенола и циклогексанола (ЦГ)
в СКВ (300 атм, $V_L = 2,0 \text{ ч}^{-1}$)**

Реагент	Температура, °С	Конверсия, %	S, %		Объемное соотношение, %						
			ГП**	АУ**	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	Др.
Фенол	700	54	17	83	49	16	3	28	1	3	—
	750	96	30	70	45	22	0	27	1	4	—
ЦГ	600	77	35	65	30	21	12	5	18	15	—
	700	100	70	30	20	36	0	18	4	18	4

*ГП – газообразные продукты;

**АУ – ароматические углеводороды.

сии фенола до 47 %, однако образования газообразных продуктов не наблюдалось. При 700 °С конверсия составляла уже 54 % с селективностью по газообразным продуктам 17 %. Основными газообразными продуктами являлись водород, диоксид углерода и метан. Общая доля монооксида углерода, этана и этилена не превышала 7 %. По нашему мнению, образование газообразных углеводородов C₁–C₃ наряду с оксидами углерода и водородом связано с протеканием при 600–750 °С процессов гидрокрекинга на каталитически активных Fe-, Ni-, Cr-содержащих стенках реактора. Состав и соотношение газообразных продуктов приведены в таблице 2. Практически полная конверсия фенола (98 %) достигалась только при 750 °С при селективности по газообразным продуктам не выше 30 %. При этом состав продуктов газификации при 700 и 750 °С отличается незначительно.

В жидкой фазе (ацетоновый смыв) помимо бензола и алкилбензолов обнаружены нафталин, бифенил, дибензофуран и другие ароматические продукты конденсации фенола (рис. 3). Кроме того, наблюдалось образование твердофазных продуктов в виде взвеси частиц угля, отнесенных нами к неидентифицированным ПАУ, количество которых с ростом температуры уменьшается (таблица 1).

При температурах 600–750 °С (таблица 1) хроматографически зафиксировано незначительное количество растворенных в ацетоне ароматических продуктов с низкой молекулярной массой. По всей вероятности, в этих условиях в СКВ преобладают процессы конверсии фенола с образованием конденсированных высокомолекулярных ароматических соединений, осаждающихся на стенках реактора в виде микрочастиц. ПАУ являются предшественниками углеводородных смол и угля. Известно, что такие продукты как бензол и дибензофуран могут образовываться напрямую из фенола через реакцию деоксигенирования в случае бензола и димеризации в случае дибензофурана [7]. При повышении температуры дибензофуран может участвовать в реакциях конденсации с образованием ПАУ. При увеличении объемной скорости, т. е. уменьшении времени контакта, количество ароматических продуктов, содержащих 1–3 бензольных кольца, увеличивалось. Так, количество толуола возрастало с 2,7 % до 12,3 %, дибензофурана — с 1,1 % до 2,5 %, нафталина — с 3,7 % до 8,0 %, антрацена — с 1,1 % до 2,1 % и бифенила — с 1,0 % до 1,8 %.

С нашей точки зрения, низкая степень газификации фенола связана с устойчивостью ароматической структуры к химическому взаимодействию с СКВ.

Взаимодействие фенола и циклогексанола со сверхкритической водой

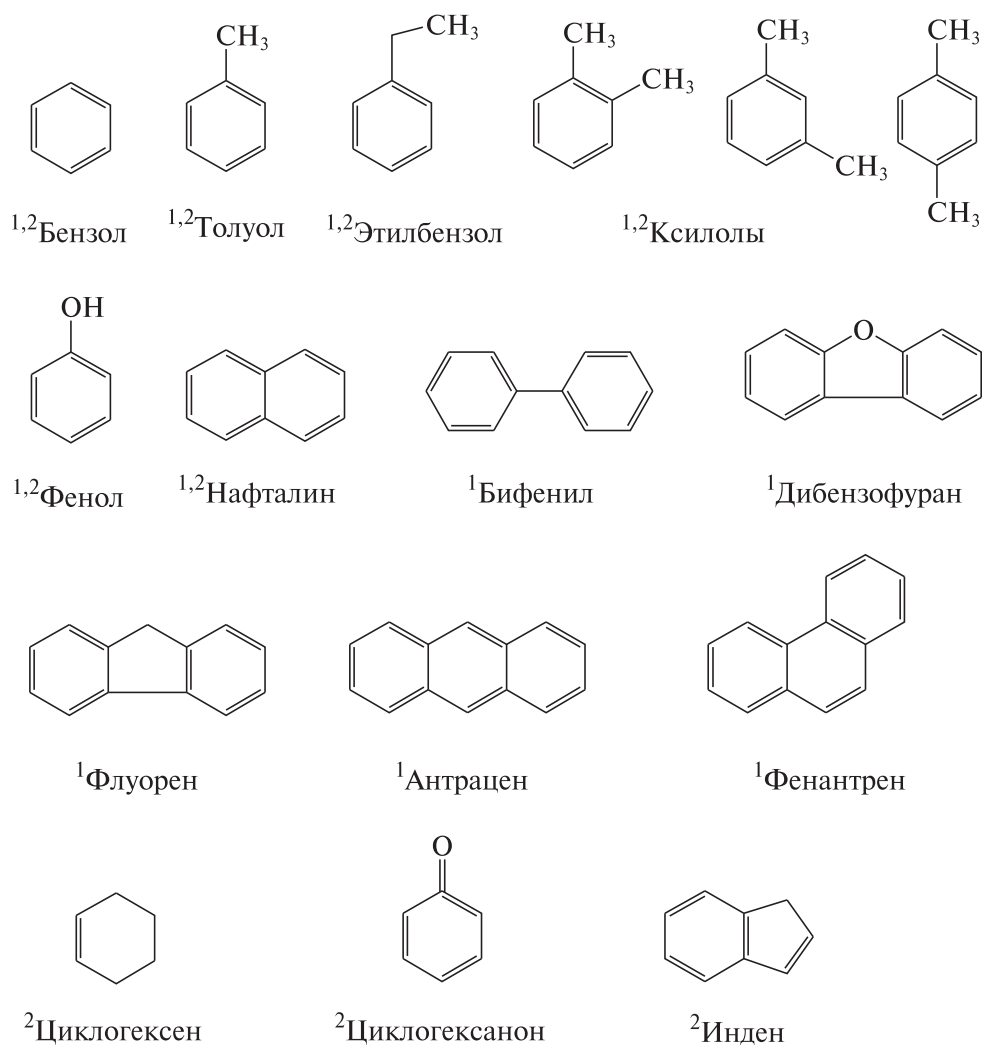


Рис. 3. Жидкие и твердые продукты превращения фенола (¹) и циклогексанола (²) в СКВ

Фенол легко каталитически гидрируется с образованием циклогексанола в водной среде (Ru/C, 150 °С, 75 атм, конверсия 100 %, селективность 99,8 %). С целью сравнения реакционной способности фенола и циклогексанола с СКВ изучены закономерности превращения водного раствора циклогексанола в сверхкритических условиях.

Конверсия циклогексанола при температуре 500 °С составляла 63 %. Основным продуктом в жидкой фазе являлся циклогексен. Поскольку вода является донором катионов гидроксония H_3O^+ , последний катализирует процесс дегидратации с образованием циклогексена [15]. При 600 °С конверсия циклогексанола составляла уже 77 %, при этом селективность по газообразным продуктам равнялась 35 %. Смесь газообразных продуктов состояла из H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и небольшого количества CO_2 . При этом отмечалось снижение количества циклогексена и увеличение содержания бензола в жидкой фазе (в ацетоновой пробе). При

Таблица 3

Параметры превращения циклогексанола в СКВ (500–700 °С; 300 атм; $V_L = 2,0 \text{ ч}^{-1}$)

Температура, °С	500	600	700
Конверсия циклогексанола, %	63	77	100
Селективность по газообразным продуктам, %	0	35	70
Селективность по ароматическим продуктам, %			
Бензол	0,2	2,2	6,4
Циклогексен	24,6	4,3	
Толуол	9,6	9,4	8,4
Этилбензол	0,6	0,6	0,6
Ксилол	2,5	2,2	1,9
Циклогексанон	1,2	1,2	0,9
Фенол	0,2	0,2	
Инден			0,4
Нафталин			2,4
Бифенил			0,4
Антрацен			0,4
Неидентифицированные ПАУ	61,1	44,9	6,9

700 °С наблюдалась полная конверсия циклогексанола при селективности по газообразным продуктам 71 %. В газовой фазе обнаружены не только H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , но и нафтеновые и ароматические углеводороды C_5 – C_8 : бензол, циклогексен, бутен-2, толуол, циклопентен и циклопентадиен (таблица 2). Как видно из представленных данных, в отличие от фенола конверсия циклогексанола в СКВ протекает с высоким выходом этана/этилена, образующихся по реакции каталитического гидрогенолиза. Кроме того, при повышении температуры с 600 до 700 °С уменьшение CO и H_2 , увеличение выходов CO_2 и CH_4 указывает на протекание параллельных реакций водяного газа и метанирования оксидов углерода. В термодинамически благоприятных условиях ароматизации алифатических и циклических углеводородов при 700 °С образуется значительное количество бензола, толуола, ксилолов и нафталина (таблица 3). Кроме ароматических соединений также происходило образование твердых продуктов в виде водной суспензии.

На рис. 4 схематически приведен обобщенный результат работы: полная конверсия фенола достигается только при 750 °С при выходе газообразных продуктов не выше 30 %; предварительное гидрирование фенола до циклогексанола позволяет добиться полной конверсии органического субстрата в СКВ уже при 700 °С при степени его газификации 70 %.

Соотношения газообразных продуктов конверсии фенола и циклогексанола при 700 °С приведены на рис. 5. В состав газовой фазы при конверсии циклогексанола входят значительные количества газообразных углеводородов CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 , а водород расходуется на их образование по реакции гидрогенолиза.

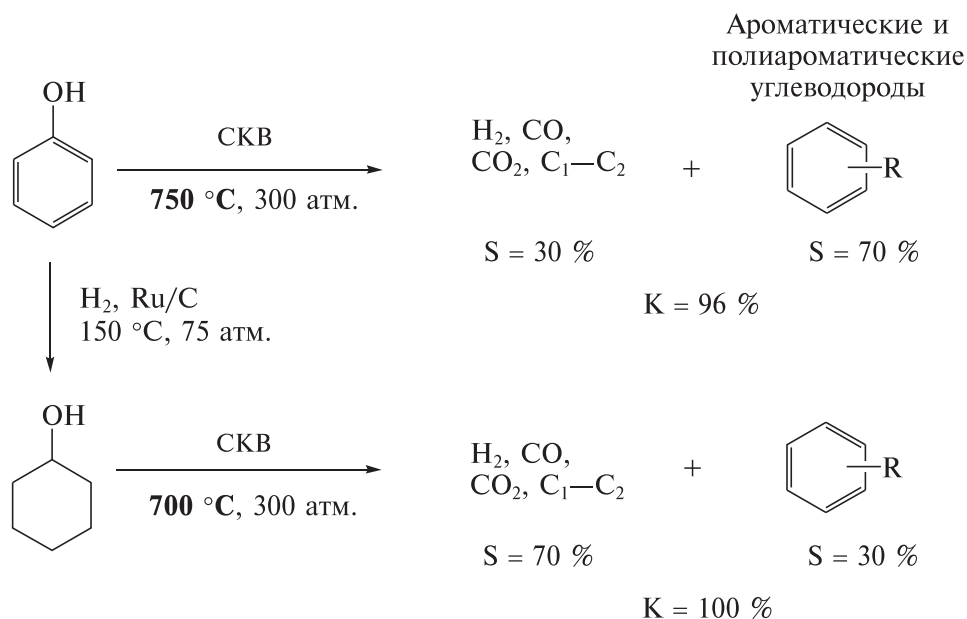


Рис. 4. Схема превращения фенола и циклогексанола в СКВ при температуре полной конверсии

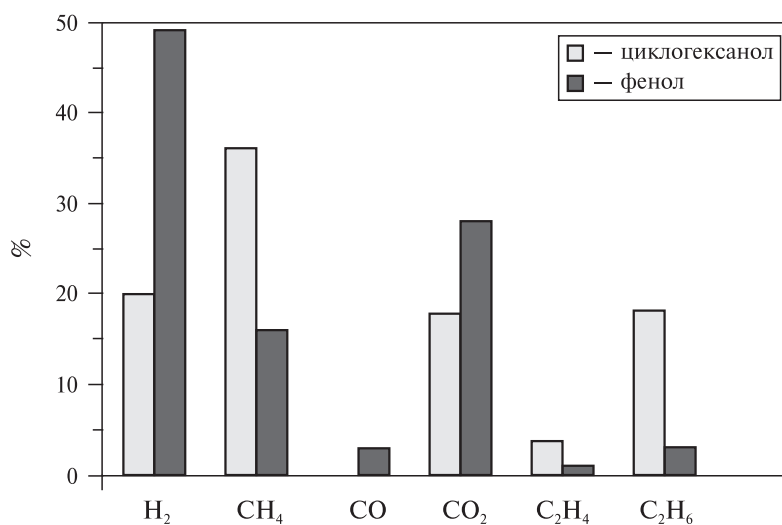


Рис. 5. Объемное соотношение газообразных продуктов при 700 °C, 300 атм и $V_L = 2 \text{ ч}^{-1}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, превращение фенола в сверхкритической воде в интервале температур 500—600 °C при 300 атм сопровождается образованием только ароматических углеводородов: бензола, толуола, нафталина и ПАУ. Практически полная конверсия фенола (98 %) достигается только при температуре 750 °C, при этом селективность по газообразным продуктам (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) не превы-

шает 30 %. Предварительное превращение фенола посредством каталитического гидрирования в циклогексанол облегчает его трансформацию в газообразные продукты. Газификация циклогексанола сверхкритической водой в отличие от фенола происходит уже при температуре 600 °С. Полная конверсия циклогексанола достигается при температуре 700 °С. При этом выход газообразных продуктов составляет 70 %.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-50-00126.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин А.А., Лунин В.В. Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 1.
2. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
3. Федяева О.Н., Востриков А.А. СКФ-ТП. 2012. Т. 7. № 1. С. 64.
4. DiLeo G.J., Neff M.E., Kim S., Savage P.E. Energy Fuels. 2008. Vol. 22. No. 2. P. 871.
5. Huelsman C.M. Dissertation PhD. University of Michigan. 2014. P. 172.
6. DiLeo G.J., Neff M.E., Savage P.E. Energy Fuels. 2007. Vol. 21. No. 4. P. 2340.
7. Huelsman C.M., Savage P.E. J. Supercrit. Fluids. 2013. Vol. 81. P. 200.
8. Arita T., Nakahara K., Nagami K., Kajimoto O. Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. No. 5. P. 1083.
9. Yong T.L.-K., Matsumura Y. J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 87. P. 73.
10. Weiss-Hortala E., Kruse A., Ceccarelli C., Barna R. J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 53. P. 42.
11. Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., Antal M. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. No. 8. P. 2522.
12. Goodwin A.K., Rorrer G.L. Energy Fuels. 2009. Vol. 23. No. 7. P. 3818.
13. Kruse A. J. Supercrit. Fluids. 2009. Vol. 47. P. 391.
14. Kruse A., Dinjus E. J. Supercrit. Fluids. 2007. Vol. 41. P. 361.
15. Akiya N., Savage P.E. Ind. Eng. Res. 2001. Vol. 40. No. 8. P. 1822.

INTERACTION OF PHENOL AND CYCLOHEXANOL WITH SUPERCRITICAL WATER

¹V.I. Bogdan, ²A.V. Kondratyuk, ¹A.E. Koklin, ², ¹V.V. Lunin

¹Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Chemical Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Transformation of phenol and cyclohexanol was studied in supercritical water (SCW) in a flow reactor at 300 bar, 500–750 °C, and LHSV = 1.2–2.0 h⁻¹. At 500–600 °C the only products of phenol conversion are aromatic hydrocarbons – benzene, toluene, naphthalene and polycyclic aromatic hydrocarbons. Almost complete conversion of phenol is achieved at 750 °C with selectivity to gaseous products (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) not higher than 30%. A preliminary catalytic hydrogenation of phenol to cyclohexanol facilitates both overall reaction with SCW and the formation of gaseous products. At temperature as low as 600 °C gaseous products are formed from cyclohexanol, and its complete conversion is achieved at 700 °C. In the latter case the yield of the gaseous products reaches 70%, including 40% of C₁–C₂ hydrocarbons. The differences in the rate of conversion in SCW and in selectivity to gaseous products between phenol and cyclohexanol at 500–750 °C are associated with the stability of the aromatic ring.

Key words: phenol, cyclohexanol, gasification, supercritical water.