

УДК 665.7

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ МОТОРНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ СОСНОВЫХ ПОРОД (*краткое сообщение*)

© 2019 г. Р. Е. Яковенко^{1,*}, В. Б. Ильин^{1,**}, Г. Б. Нарочный^{1,***}, А. Ф. Зубенко^{1,****},
А. А. Савостьянов^{1,*****}, А. Л. Лапидус^{2,*****}

¹ ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
346428 Новочеркасск, Россия

² ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: jakovenko39@gmail.com

**e-mail: ilyin07@gmail.com

***e-mail: narochgb@bk.ru

****e-mail: zubenko.aleksandr.1958@mail.ru

*****e-mail: and1982.82@mail.ru

*****e-mail: albertat@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 30.11.2018 г.

После доработки 30.11.2018 г.

Принята к публикации 06.02.2019 г.

Показана возможность получения моторных фракций углеводородов из древесных опилок сосновых пород с использованием на стадии синтеза Фишера–Тропша гибридного катализатора $\text{Co-SiO}_2/\text{HZSM-5}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Определено, что из 1000 кг сухих опилок можно получить 163.6 кг жидких углеводородов, состоящих на 87.6% из бензиновой (с октановым числом 92) и дизельной (с цетановым числом 51) фракций.

Ключевые слова: синтез-газ, синтез Фишера–Тропша, газификация, моторные фракции углеводородов
DOI: 10.1134/S002311771904011X

Получению моторных топлив из природных углеродных ресурсов, таких как биомасса, уголь, природный газ, уделяется все больше внимания [1, 2]. Наибольший интерес представляет древесина. Для ее прямой переработки в моторные топлива целесообразно использовать упрощенные, модульные установки, с минимальным набором технологических стадий, включающих стадии газификации сырья и синтеза углеводородных топливных фракций.

Цель работы – определение возможности получения топливных фракций углеводородов из древесных опилок сосновых пород через их газификацию и синтез Фишера–Тропша на гибридном кобальт-цеолитсодержащем катализаторе [3], совмещающем в себе функции синтеза и гидрооблагораживания углеводородов. Газификацию древесных опилок проводили на установке [4] с прямоточной подачей углеродного сырья и газифицирующих агентов, в качестве которых применяли воздух и паровоздушную смесь. Элементный состав опилок в пересчете на сухое вещество, мас. %: С 51.6; О 42.6; Н 4.9; N 0.9; оста-

точная влажность 6%. Условия газификации: давление 0.1 МПа; температура 875°C; расходы опилок 79 г/ч, воздуха 64 дм³/ч, пара 50 г/ч.

Для синтеза углеводородов наиболее подходит генераторный газ, полученный путем паровоздушной конверсии биомассы (табл. 1), так как в этом случае в газе достигается соотношение H_2/CO , равное 2.15, – близкое к оптимальному соотношению в синтезе Фишера–Тропша (ФТ). Выход сухого генераторного газа в пересчете на сухие опилки составил 2.0 м³/кг, а расходные коэффициенты по воздуху и пару, соответственно, 0.8 м³/кг и 0.63 кг/кг.

Синтез углеводородов в присутствии кобальт-цеолитсодержащего катализатора проводили на синтез-газе, приближенном по составу к генераторному газу, содержащему (об. %): CO 20; H_2 40; N_2 40 при температуре 240°C, давлении 2.0 МПа, $\text{OSG} = 1000 \text{ ч}^{-1}$ в течение 100 ч в изотермических условиях (табл. 2, 3).

В указанных условиях достигаются высокая степень превращения CO и селективность по

Таблица 1. Параметры газификации древесных опилок сосновых пород

Газификация	Степень газификации*, %	Выход сухого генераторного газа, дм ³ /ч	Состав сухого генераторного газа, об. %						Н ₂ /СО
			СО	Н ₂	Н ₂	СН ₄	С ₂ Н ₆	СО ₂	
Воздушная	83	138	24.1	17.8	40.6	5.12	0.14	11.5	0.74
Паровоздушная	70	150	15.1	32.4	33.6	4.33	0.07	14.5	2.15

* Степень перехода углерода сырья в газовую фазу.

Таблица 2. Каталитические свойства гибридного катализатора

Конверсия СО, %	Селективность, %				Производительность по С ₅₊ , кг/(м ³ · ч)
	СН ₄	С ₂ –С ₄	С ₅₊	СО ₂	
84.0	17.4	9.4	69.1	4.1	81.0

Таблица 3. Фракционный и групповой составы продуктов синтеза

Группа углеводородов	Фракционный состав углеводородов, мас. %			Σ	Н/изо*	О/П**	
	С ₅ –С ₁₀	С ₁₁ –С ₁₈	С ₁₉₊				
<i>n</i> -Алканы	7.2	14.7	11.0	32.9	50.7	0.8	0.97
<i>изо</i> -Алканы	6.0	10.5	1.3	17.8			
<i>n</i> -Алкены	10.1	1.3	–	11.4	49.3		
<i>Разветвленные</i> алкены	32.5	5.3	0.1	37.9			
Итого	55.8	31.8	12.4	100			

* Отношение содержания углеводородов нормального строения к содержанию углеводородов изо строения.

** Отношение содержания алкенов к содержанию алканов.

жидким углеводородам. Производительность катализатора по углеводородам С₅₊ – 81 кг/(м³ ч).

Полученные продукты преимущественно состоят из бензиновой (С₅–С₁₀) и дизельной (С₁₁–С₁₈) фракций углеводородов, в которых присутствует значительное количество *изо*-соединений (*изо*-алканы, *разветвленные* алкены). Октановое число бензиновой фракции, определенное на анализаторе качества нефтепродуктов *SHATOX SX-300*,

составило 92, а цетановое число дизельной фракции – 51. Выход жидких углеводородов составил 163.6 кг/1000 кг сухих опилок, степень использования углерода – 57.7%.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты работы получены при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государ-

ственного задания на проведение НИОКР (шифр заявки № 10.2980.2017/4.6) с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ail S. S., Dasappa S.* // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2016. V. 58. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>
2. *Sartipi S., Makkee M., Kapteijn F., Gascon J.* // J. Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 893.
<https://doi.org/10.1039/c3cy01021j>
3. *Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Салиев А.Н., Сулима С.И., Зубков И.Н., Некроенко С.В., Митченко С.А.* // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 809. [Petroleum Chemistry, 2017, vol. 57, no. 12, p. 1186. DOI: 10.1134/S0965544117060251]
<https://doi.org/10.7868/S0028242117060326>
4. *Бакун В.Г., Салиев А.Н., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П., Ланидус А.Л.* // ХТТ. 2016. № 2. С. 2. [Solid Fuel Chemistry, 2017, vol. 50, no. 2, p. 69. DOI: 10.3103/S0361521916020026]
<https://doi.org/10.7868/S002311771602002X>