

УДК 665.7

## ПОЛУЧЕНИЕ МОТОРНЫХ ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ БИОМАССЫ – ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

© 2021 г. В. Б. Ильин<sup>1,\*</sup>, Г. Б. Нарочный<sup>1,\*\*</sup>, А. Ф. Зубенко<sup>1,\*\*\*</sup>, А. А. Савостьянов<sup>1,\*\*\*\*</sup>, Р. Е. Яковенко<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

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

\*e-mail: [ilyin07@gmail.com](mailto:ilyin07@gmail.com)

\*\*e-mail: [narochgb@bk.ru](mailto:narochgb@bk.ru)

\*\*\*e-mail: [zubenko.aleksandr.1958@mail.ru](mailto:zubenko.aleksandr.1958@mail.ru)

\*\*\*\*e-mail: [and1982.82@mail.ru](mailto:and1982.82@mail.ru)

\*\*\*\*\*e-mail: [jakovenko39@gmail.com](mailto:jakovenko39@gmail.com)

Поступила в редакцию 17.06.2020 г.

После доработки 17.07.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Исследован процесс получения синтетических углеводородов из биомассы – лузги подсолнечника, включающий стадии газификации и синтеза углеводородов методом Фишера–Тропша (ФТ). Установлено, что оптимальное для производства углеводородов моторных фракций отношение  $H_2/CO = 2$  и минимальное содержание балластных компонентов в синтез-газе обеспечивает парокислородная газификация. Синтезированные углеводороды состоят преимущественно из бензиновой и дизельной фракций и содержат до ~60% изомерных структур.

Ключевые слова: биомасса, газификация, лузга подсолнечника, синтез-газ, гибридный катализатор, синтетические жидкие углеводороды, бензиновая фракция, дизельная фракция

DOI: 10.31857/S0023117721010047

### ВВЕДЕНИЕ

Растительная биомасса – перспективный источник углеродсодержащего сырья [1], является возобновляемым углеродно-нейтральным сырьем в своем жизненном цикле. В процессе ее переработки не образуется токсичных газообразных компонентов, таких как  $SO_2$ ,  $NO_x$ . В этой связи она все больше привлекает исследователей в качестве потенциального источника сырья для получения биотоплива [2].

Ранее [3, 4] были проведены исследования, показавшие возможность получения моторных топлив из древесных опилок сосновых пород через газификацию и синтез Фишера–Тропша (ФТ) на гибридном кобальт-цеолитсодержащем катализаторе. Дальнейшие исследования были направлены на изучение процесса получения топливных фракций углеводородов из других видов биомассы, таких как лузга (шелуха, оболочка) подсолнечника, являющейся отходом производства подсолнечного масла.

Подсолнечник широко культивируется во всем мире. Семьдесят процентов всех семян подсолнечника собирают европейские страны,

Украина, Российская Федерация и Аргентина [5]. Лузга, отделяемая от семян подсолнечника в процессе их подготовки к извлечению масла, представляет собой одревесневшую растительную ткань, однородную по физической структуре, с постоянным химическим составом и физико-механическими свойствами. Выход лузги на маслоэкстракционном производстве составляет 14–20% от массы семян. Лузга разных гибридов и сортов подсолнечника содержит в среднем: жира 3%, белка 3.4%, безазотистых экстрактивных веществ 29.7%, клетчатки 61.1%, золы 2.83% [6]. По оценкам [7], ее объемы в России за 2018–2019 гг. составили от 2.1 до 3.0 млн т. Из-за малого насыпного веса непосредственная транспортировка и использование лузги малоэффективны, поэтому из нее обычно готовят топливные брикеты или гранулы (пеллеты). В результате гранулирования достигается уменьшение исходного объема в 5–10 раз, а влажность продукта снижается до 6–12%.

Наиболее распространенным способом утилизации гранул лузги является их сжигание с целью получения тепла и электроэнергии [8–10]. Удельная теплота сгорания плодовых оболочек подсолнечника варьируется в пределах 17.0–19.0 МДж/кг,

что выше средних показателей древесины и примерно столько же выделяют тепла некоторые виды каменного угля [11]. Производство электроэнергии за счет сжигания подсолнечных пеллет на ТЭЦ рентабельно и имеет низкие инвестиционные затраты.

*Переработка биомассы методами пиролиза и газификации* [12–15]. Пиролиз – процесс эндотермический, осуществляется при нагревании биомассы в диапазоне температур 300–900 °С при отсутствии воздуха. Продукты пиролиза – биочар (черный твердый остаток), синтез-газ (смесь  $H_2$  и  $CO$ ) и биомасло (коричневая жидкость). Помимо этих продуктов в синтез-газе содержатся небольшие количества  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  и гудрона.

Технология газификации отличается тем, что протекает в присутствии окислителей (воздух, вода, углекислый газ) и вся биомасса превращается в горючий газ. Метод газификации дает газообразные продукты с более высоким отношением водорода к углероду, чем пиролиз. Генераторный газ после очистки можно использовать в двигателях внутреннего сгорания с соответствующей модификацией [16] или в газовых турбинах для выработки электроэнергии [17].

Цель работы – определение возможности и перспектив получения углеводородов моторных фракций из лузги подсолнечника по технологической цепочке “газификация–синтез Фишера–Тропша” на гибридных катализаторах, совмещающих в себе функции синтеза и гидрооблагораживания углеводородов.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Газификация (производство синтез-газа).* Для исследований использовали лузгу подсолнечника с элементным составом (мас. %): С 48.2; О 38.2; Н 6.2; N 1.4 и остаточной влажностью 6%. Равновесный состав рассчитывали с помощью пакета прикладных программ “Технолог” (разработка ООО “ТЕХНОСОФТ-Компьютерный центр”) исходя из критерия минимума энергии Гиббса. Неидеальность газовых компонентов учитывали по модели Пенга–Робинсона. В процессе газификации биомассы возможно протекание реакций с участием углерода, кислорода, воды, оксидов углерода, углеводородов [18].

Выбор параметров газификации для лабораторных испытаний производили исходя из условий: а) термодинамической невозможности существования элементарного углерода в равновесной смеси, т.е. достижения теоретической степени газификации 100%; б) минимальных значений коэффициента  $\alpha$ , характеризующего

фактическое отношение окислитель/топливо к стехиометрическому; с) достижения адиабатичности процесса. Результаты расчета равновесных составов газа, получаемых из подсолнечной лузги, при разных способах газификации и отношении  $O_2/H_2O/C$  представлены в табл. 1, из которой следует, что полная газификация подсолнечной лузги происходит при значениях  $\alpha \geq 0.2$  (отношение  $O_2/C = 0.5–0.6$ ) независимо от типа выбранных окислителей (воздух, паровоздушная или парокислородная смесь) и температуры процесса, при этом отношение  $H_2/CO$  больше единицы достигается для паровоздушной и парокислородной газификации. С повышением температуры в газе увеличивается содержание  $CO$  и падает концентрация  $CO_2$  и  $CH_4$ . При изменении массовой доли пара по отношению к углероду от 0.6 до 1.8 концентрация водорода в равновесной смеси растет: при 850 °С для паровоздушной газификации с 30.71 до 34.88%, для парокислородной – с 46.88 до 51.81% с параллельным снижением концентрации  $CO$  и ростом концентрации  $CO_2$  за счет смещения равновесия реакции водяного сдвига, что ожидаемо приводит к увеличению отношения  $H_2/CO$  до значений 2.04–2.02. Следует отметить, что при повышении температуры на 50 °С отношение  $H_2/CO$  при прочих разных условиях снижается на 5–7%.

Важным преимуществом применения в качестве окислителя чистого кислорода является высокое содержание целевых компонентов –  $H_2$  и  $CO$  в генераторном газе. Расчеты показали, что при воздушной и паровоздушной газификации суммарная концентрация  $H_2$  и  $CO$  в равновесной смеси не превышает 57%, в то время как при парокислородной она достигает значений 76–85%.

При низких значениях  $O_2/H_2O/C$  процесс может быть реализован в адиабатическом реакторе с достижением параметров генераторного газа, соответствующих требованиям процесса ФТ, где на стадии синтеза углеводородов необходимо соотношение  $H_2/CO$ , близкое к двум (рис. 1, рис. 2). При этом тепла экзотермических реакций достаточно, чтобы адиабатическая температура достигла приемлемых, с точки зрения технологии газификации, значений 700–900 °С (рис. 1). Небольшое содержание инертных в продуктах парокислородной газификации позволяет эффективнее проводить процесс в адиабатических условиях, так как снижается выход генераторного газа на единицу биомассы, а тепло экзотермических реакций не расходуется на нагрев балластных компонентов.

С увеличением отношения  $O_2/C$  адиабатическая температура растет достигая 850–900 °С при  $O_2/C = 0.6$ , также растет и концентрация  $CO$ . Величина  $H_2/CO$  снижается с увеличением отноше-

**Таблица 1.** Равновесный состав генераторного газа в зависимости от соотношения газифицирующих агентов ( $P = 0.1$  МПа)

Газификация	Отношение $O_2/H_2O/C$	$T, ^\circ C$	Состав сухого генераторного газа, об. %					$H_2/CO$	Степень газификации, %
			CO	$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$CO_2$		
Воздушная	0.2/0/1	800	34.78	39.40	19.66	1.84	4.31	1.13	74
		850	38.11	39.86	18.55	1.22	2.27	1.05	80
	0.3/0/1	800	34.10	34.85	25.43	1.46	4.17	1.02	82
		850	37.37	35.35	24.12	0.97	2.19	0.95	88
	0.4/0/1	800	33.57	31.28	29.91	1.18	4.06	0.93	90
		850	36.80	31.79	28.49	0.79	2.12	0.86	97
	0.5/0/1	800	33.16	28.40	33.49	0.97	3.98	0.86	99
		850	34.39	29.24	32.88	0.39	3.10	0.85	100
	0.6/0/1	800	30.46	26.32	37.55	0.53	5.14	0.86	100
		850	31.20	26.69	37.36	0.18	4.57	0.86	100
Паровоздушная	0.6/0.6/1	800	23.50	30.95	35.19	0.19	10.17	1.32	100
		850	24.45	30.71	35.31	0.06	9.47	1.26	100
	0.6/1.2/1	800	19.06	33.62	33.83	0.10	13.39	1.76	100
		850	20.12	33.18	34.06	0.03	12.61	1.65	100
	0.6/1.8/1	800	16.02	35.40	32.93	0.05	15.6	2.21	100
		850	17.11	34.88	33.19	0.02	14.80	2.04	100
	0.6/2.4/1	800	13.80	36.68	32.28	0.03	17.21	2.66	100
		850	14.90	36.12	32.55	0.01	16.42	2.42	100
Парокислородная	0.6/0.6/1	800	36.26	46.88	0.65	0.61	15.60	1.29	100
		850	37.90	46.88	0.65	0.20	14.36	1.24	100
	0.6/1.2/1	800	28.82	50.24	0.61	0.28	20.05	1.74	100
		850	30.57	49.86	0.62	0.09	18.87	1.63	100
	0.6/1.8/1	800	23.88	52.33	0.59	0.14	23.06	2.19	100
		850	25.63	51.81	0.59	0.05	21.92	2.02	100

ния  $O_2/C$  и повышается с ростом соотношения  $H_2O/C$ , что, очевидно, связано со смещением равновесия реакции водяного газа. В области значений  $O_2/H_2O/C = (0.5-0.6)/(1.2-1.8)/1$  отношение  $H_2/CO$  варьируется в диапазоне 1.52–2.52.

Концентрация водорода в равновесной системе слабо зависит от выбранных условий и колеблется на уровне 50% (рис. 2). Суммарная концентрация компонентов синтез-газа ( $H_2 + CO$ ) в интервале исследованных параметров составляет 70–80%.

Экспериментально процесс газификации лузги подсолнечника изучали с использованием газификатора обращенного типа с прямоточной подачей углеродного сырья и газифицирующих агентов в лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 3. Из бункера 29 шнеком 33 в газификатор 34 дозировали гранулы лузги подсолнечника размером 2–4 мм. В качестве газифицирующих агентов применяли воздух и паровоздушную смесь, которые готовили с помощью расходомеров 15, 16 в соотношениях: для воздушной газификации  $O_2/C = 0.6/1$ ; для паровоздушной –  $O_2/H_2O/C = 0.6/0.6/1$  и  $O_2/H_2O/C = 0.6/1.2/1$ .

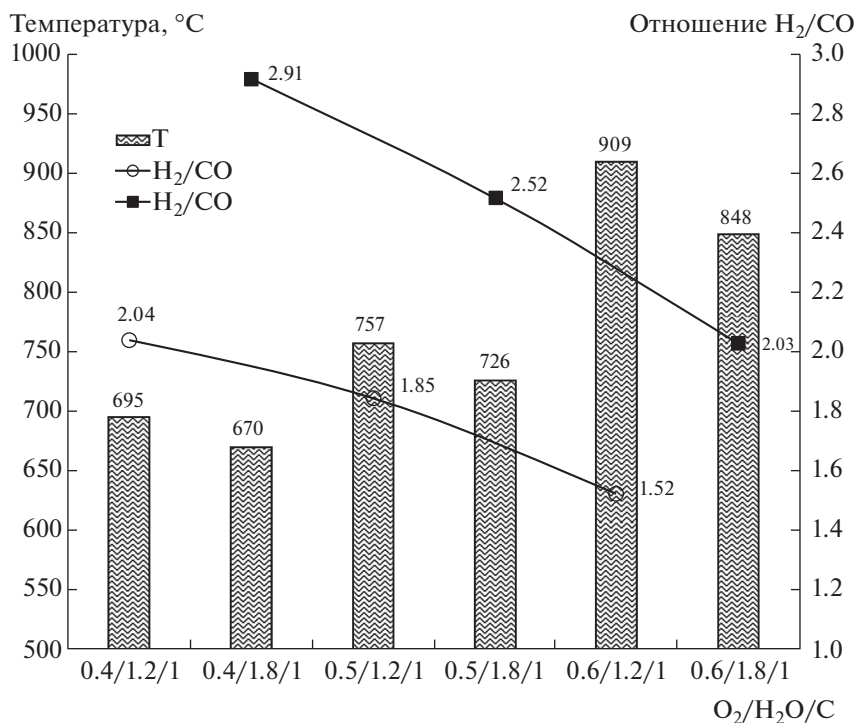


Рис. 1. Расчетная зависимость параметров газификации (температура, отношение H<sub>2</sub>/CO) от отношения O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C в адиабатических условиях.

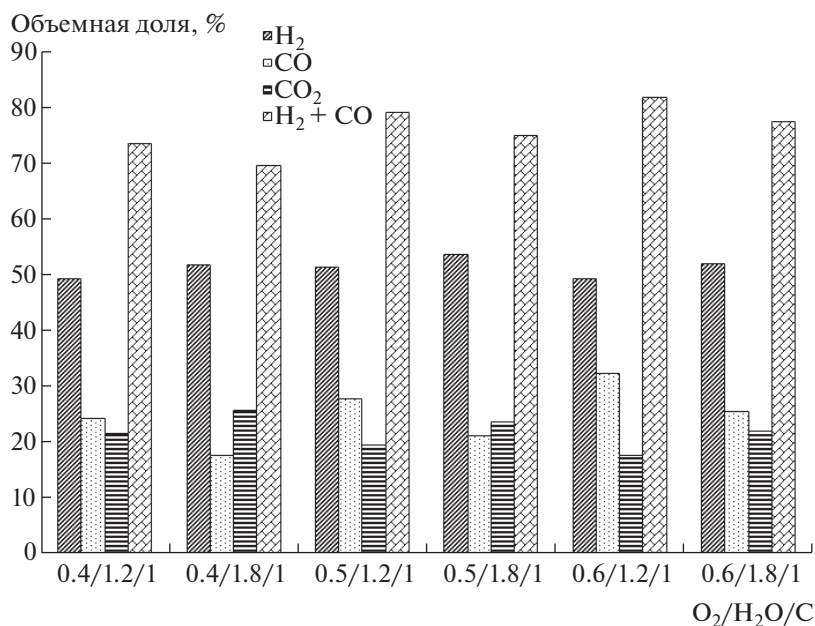
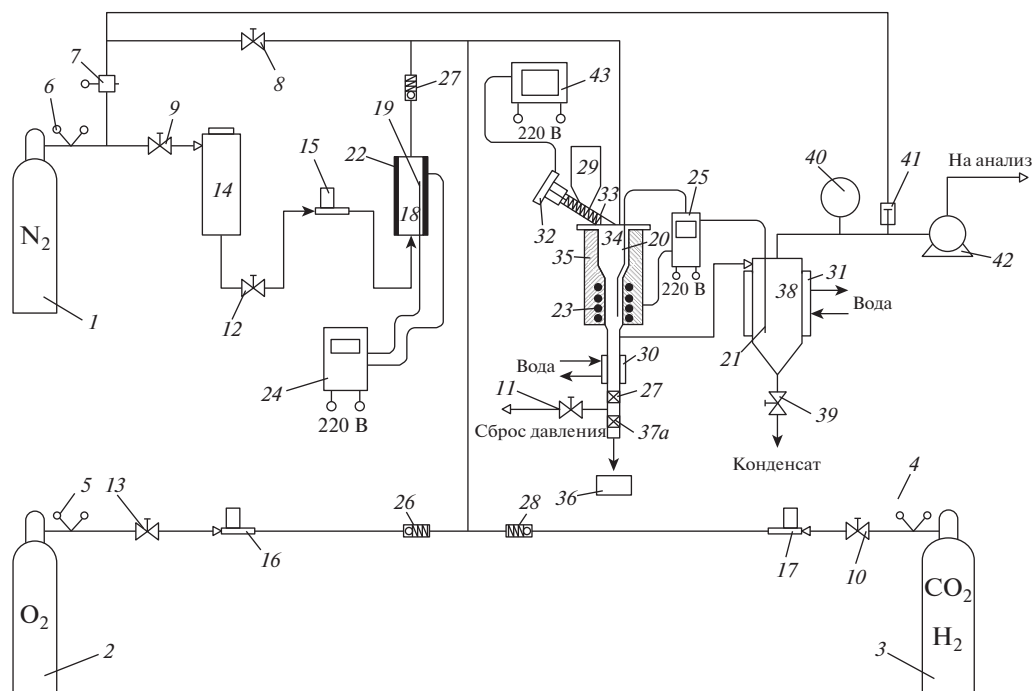


Рис. 2. Равновесная концентрация основных компонентов генераторного газа в условиях адиабатичности процесса газификации при разных отношениях O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C.

Также для увеличения соотношения H<sub>2</sub>/CO в генераторном газе, в сырье вводили железохромоксидный катализатор конверсии CO (482) в количестве 5% от массы лужки [19].

Степень газификации (X<sub>газ</sub>, %) рассчитывали по формуле

$$X_{\text{газ}} = m_{C(\text{газовая фаза})} / m_{C(\text{в сырье})} \times 100,$$



**Рис. 3.** Схема установки газификации биомассы: 1–3 – газовые баллоны; 4–6 – редукторы; 7, 41 – регуляторы давления; 8–13, 39 – запорные вентили; 14 – бак для воды; 15–17 – расходомеры; 18 – испаритель; 19–21 – термопары; 22, 23 – нагревательные элементы; 24, 25 – регуляторы температуры; 26–28 – обратные клапаны; 29 – бункер загрузки биомассы; 30, 31 – холодильники; 32 – редуктор; 33 – шнековое загрузочное устройство; 34 – газификатор; 35 – изоляция; 36 – бункер золы; 37, 37а – краны; 38 – сепаратор-холодильник; 40 – манометр; 42 – газовый счетчик; 43 – блок управления.

где  $m_{C(\text{газовая фаза})}$  – масса углерода в генераторном газе, г;  $m_{C(\text{в сырье})}$  – масса углерода в подсолнечной лузге, г.

Анализ газообразных продуктов газификации и синтеза углеводородов осуществляли на хроматографе “Кристалл 5000” (Хроматэк, Россия), оснащенный детектором по теплопроводности и двумя колонками *Haysep R* и *NaX* (молекулярные

сита). Первую колонку использовали для определения углеводородов  $C_1$ – $C_5$  и  $CO_2$  (газ-носитель – гелий, расход –  $15 \text{ мл мин}^{-1}$ ), вторую – для анализа  $CO$ ,  $H_2$  и  $N_2$  (газ-носитель – аргон, расход –  $15 \text{ мл мин}^{-1}$ ). Режим анализа – температурно-программируемый со скоростью нагрева  $8^\circ\text{C мин}^{-1}$ .

В табл. 2 представлены экспериментальные данные газификации подсолнечной лузги.

**Таблица 2.** Параметры газификации лузги подсолнечника ( $P = 0.1 \text{ МПа}$ )

Способ газификации	$T, ^\circ\text{C}$	$X, \%$	Состав сухого генераторного газа, об. %						$H_2/CO$
			$CO$	$H_2$	$N_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$CO_2$	
Воздушная ( $O_2/H_2O/C = 0.6/0/1$ ) с катализатором	800	63.9	20.70	11.98	51.28	2.45	0.18	13.43	0.58
	850	58.9	18.46	9.11	54.80	1.80	0.14	15.68	0.50
	800	55.4	13.09	13.55	52.95	2.44	0.24	17.71	1.04
Паровоздушная ( $O_2/H_2O/C = 0.6/0.6/1$ ) с катализатором	800	92.1	16.61	21.23	38.75	4.91	0.24	18.27	1.28
	850	67.9	14.34	15.99	47.67	3.29	0.16	18.56	1.12
	800	87.9	15.85	22.15	39.22	4.69	0.21	17.88	1.40
Паровоздушная ( $O_2/H_2O/C = 0.6/1.2/1$ )	850	57.3	9.54	16.89	50.26	2.20	0.09	20.98	1.77

**Таблица 3.** Каталитические характеристики гибридного катализатора в зависимости от температуры и состава синтез-газа

Температура, °С	Степень превращения CO, %	Селективность, %				Производительность, кг/(м <sup>3</sup> <sub>кат.</sub> ч)
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	
Разбавленный синтез-газ, об. %: CO – 9.4; H <sub>2</sub> – 17.3; N <sub>2</sub> – 73.3						
230	56.4	30.3	19.3	45.0	5.4	15.2
240	66.4	36.6	24.7	30.1	8.6	12.0
250	74.3	43.3	21.9	18.5	16.3	8.2
Концентрированный синтез-газ, об. %: CO – 26.5; H <sub>2</sub> – 52.0; CO <sub>2</sub> – 13.8; N <sub>2</sub> – 7.7						
240	66.6	14.9	11.2	70.1	3.8	79.8
250	69.8	21.0	13.7	61.2	4.0	73.1

В условиях эксперимента степень газификации изменялась в диапазоне 55–92%, суммарное содержание CO и H<sub>2</sub> в составе сухого генераторного газа не превышало 38%, содержание CO<sub>2</sub> колебалось от 13 до 21%, а метана и его гомологов находилось в пределах 2–5% независимо от способа газификации подсолнечной лузги. При этом образуется газ, разбавленный азотом (~50%), максимальное значение H<sub>2</sub>/CO = 1.77 было достигнуто при 850°C и соотношении окислителей O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C = 0.6/1.2/1. Экспериментальные значения отношения H<sub>2</sub>/CO при паровоздушной газификации весьма точно совпадают с теоретическими, рассчитанными из условия равновесия (см. табл. 1). Введение в сырье железохромовидного катализатора способствовало росту доли водорода в генерируемом газе.

Результаты лабораторных исследований газификации лузги подсолнечника показали возможность получения генераторного газа по составу, близкому к технологии синтеза ФТ. Следующим этапом работы стали исследования по получению углеводородов моторных фракций на гибридном катализаторе из синтез-газа по характеристикам, максимально приближенным к генераторному газу.

*Синтез углеводородов моторных фракций.* Синтез углеводородов осуществляли на гибридном кобальтцеолитном катализаторе, содержащем (мас. %): 35 Co/SiO<sub>2</sub>; 30 H-ZSM-5; 30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, разработанном для получения синтетического низкозастывающего дизельного топлива [20]. Кобальт в катализаторе присутствует в виде кристаллической фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в пересчете на металлический кобальт составляет 7 мас. %), распределение кри-

сталлитов кобальта по поверхности носит фрагментарный характер. Средневзвешенный размер частиц кобальта составляет 8.2 нм. Пористая структура катализатора имеет бимодальное распределение, содержащая преимущественно поры размером 2.5–4.5 и 5.0–13.0 нм, удельная поверхность не превышает 246 м<sup>2</sup>/г.

В каталитических испытаниях использовали модельные смеси газов, которые соответствовали условиям паровоздушной газификации лузги (разбавленный азотом синтез-газ состава (об. %) 9.4 CO; 17.3 H<sub>2</sub>; 73.3 N<sub>2</sub>) и парокислородной (концентрированный синтез-газ состава (об. %) CO 26.5; H<sub>2</sub> 52.0; CO<sub>2</sub> 13.8; N<sub>2</sub> 7.7). Катализатор предварительно восстанавливали водородом (T = 400°C, ОСГ = 3000 ч<sup>-1</sup>) в течение 1 ч до степени восстановления кобальта ~50% и активировали синтез-газом при давлении 0.1 МПа. Испытания проводили при условиях: давление 2.0 МПа, диапазон температур 230–250°C, объемная скорость газа (ОСГ) 1000 ч<sup>-1</sup>, время непрерывной работы катализатора 30 ч.

Групповой и индивидуальный состав синтезированных жидких углеводородов C<sub>5+</sub> определяли с помощью капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе *Agilent GC7890* с масс-селективным детектором *MSD5975C* и капиллярной колонкой *HP-5MS*. Результаты каталитической активности гибридного катализатора представлены в табл. 3.

С ростом температуры синтеза от 230 до 250°C степень конверсии CO повышается как для разбавленного, так и для концентрированного синтез-газа и изменяется в диапазоне значений от 56.4 до 74.3%. В то же время селективность по

**Таблица 4.** Групповой состав углеводородов C<sub>5+</sub>, полученных на разных составах синтез-газа

Продукт	Групповой состав углеводородов, мас. %			Сумма углеводородов	изо/н*	(C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> /C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> )**	
	C <sub>5</sub> –C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> –C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>				
Разбавленный синтез-газ, об. %: CO 9.4; H <sub>2</sub> 17.3; N <sub>2</sub> 73.3							
<i>n</i> -Алканы	8.5	15.8	2.7	27.0	58.2	2.0	0.7
<i>изо</i> -Алканы	8.8	20.0	2.4	31.2			
<i>n</i> -Алкены	4.9	1.1	0.0	6.0	41.8		
<i>разв</i> -Алкены	16.3	19.0	0.5	35.8			
<b>Сумма</b>	<b>38.5</b>	<b>55.9</b>	<b>5.6</b>	<b>100.0</b>			
Концентрированный синтез-газ, об. %: CO 26.5; H <sub>2</sub> –52.0; CO <sub>2</sub> 13.8; N <sub>2</sub> 7.7							
<i>n</i> -Алканы	13.8	11.7	4.9	30.4	50.3	1.46	1.0
<i>изо</i> -Алканы	9.7	8.2	2.0	19.9			
<i>n</i> -алкены	9.3	0.9	0.0	10.2	49.7		
<i>разв</i> -Алкены	30.9	8.5	0.1	39.5			
<b>Сумма</b>	<b>63.7</b>	<b>29.3</b>	<b>7.0</b>	<b>100.0</b>			

\* Отношение содержания углеводородов изостроения к содержанию углеводородов нормального строения.

\*\* Отношение содержания алкенов к содержанию алканов.

жидким углеводородам C<sub>5+</sub> снижается с 45.0 до 18.5% для разбавленного и с 70.1 до 61.2% для концентрированного синтез-газа. Закономерно с ростом температуры увеличивается селективность по газообразным компонентам (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>). Наивысшая производительность гибридного катализатора достигнута на концентрированном синтез-газе при 240°C и составила 79.8 кг/(м<sub>кат.</sub><sup>3</sup> ч). Групповой состав жидких продуктов C<sub>5+</sub> углеводородов представлен в табл. 4.

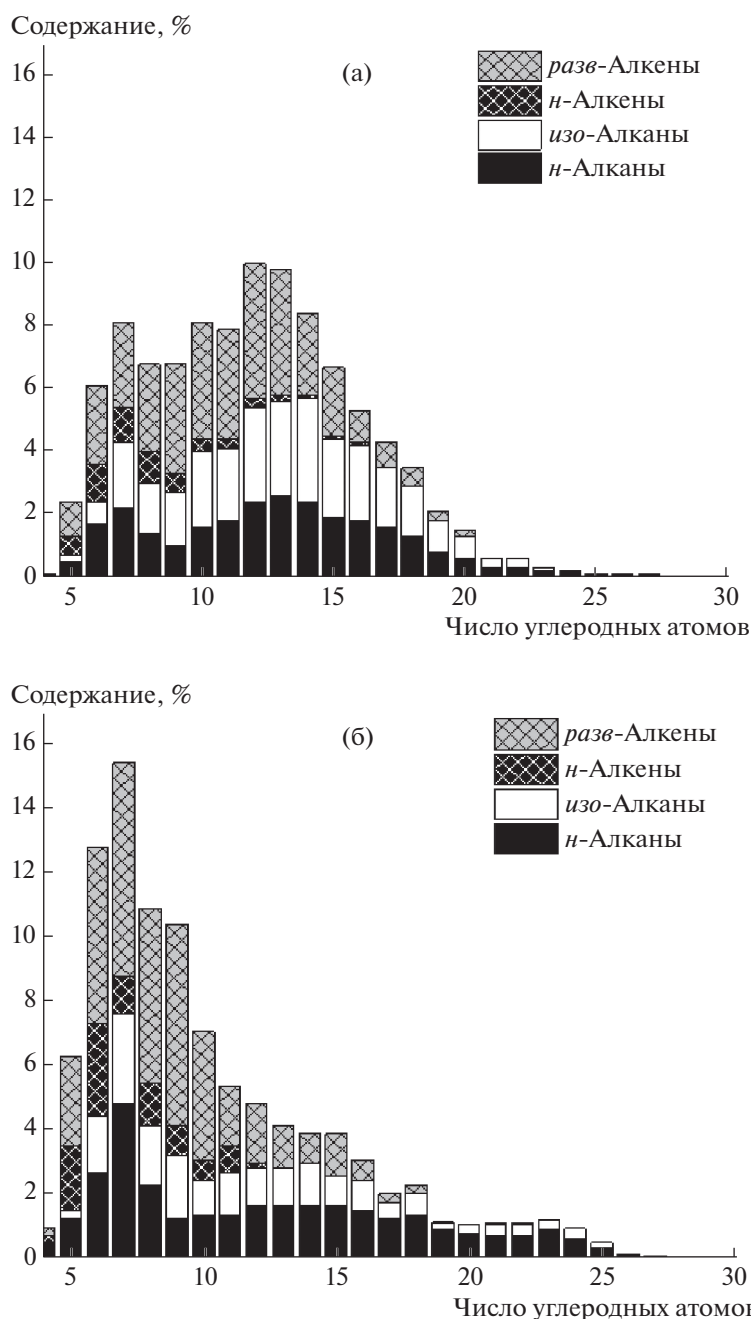
Синтезированные углеводороды состоят преимущественно из бензиновой (C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>) и дизельной фракции (C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub>), а также незначительного количества длинноцепочечных углеводородов C<sub>19+</sub>, количество которых разнится, в зависимости от используемого синтез-газа. Так, в жидких продуктах, полученных из разбавленного синтез-газа, содержатся преимущественно углеводороды C<sub>11</sub>–C<sub>18</sub> (55.9%), а из концентрированного – легкие углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub> (63.7%). На концентрированном синтез-газе больше получается и высокомолекулярных углеводородов: C<sub>19+</sub> 7.0% против 5.6% на разбавленном синтез-газе.

Во всех фракциях углеводородов зафиксировано высокое содержание изомерных структур (*изо*-алканы, *разв*-алкены). На разбавленном

синтез-газе содержание предельных (31.2%) и непредельных (35.8%) соединений практически сопоставимо, в то время как на концентрированном синтез-газе синтезируется вдвое больше непредельных изомерных соединений (39.5%), чем предельных (19.9%). Отношение количества изомерных углеводородов к углеводородам нормального строения (*изо/н*) для разбавленного и концентрированного газа составляет соответственно 2.0 и 1.46, а отношение углеводородов олефинового ряда к углеводородам парафинового ряда (*о/п*) – 0.7 и 1.0. Наличие большого содержания изомеров в моторных топливах способствует улучшению их эксплуатационных характеристик (повышению октанового числа, снижению температуры помутнения и замерзания).

Индивидуальное распределение углеводородов, синтезированных на гибридном катализаторе (рис. 4), несколько отличается от нормального (классического) молекулярно-массового распределения Андерсона–Шульца–Флори (АШФ).

На гистограммах наблюдается два пика углеводородов с числом атомов C<sub>6</sub>–C<sub>8</sub> и C<sub>11</sub>–C<sub>15</sub>, что может свидетельствовать о разном механизме синтеза. Вероятность образования низкомолекулярных продуктов выше на концентрированном синтез-газе, чем на разбавленном, и такая тен-



**Рис. 4.** Молекулярно-массовое распределение углеводородов, синтезируемых на гибридном катализаторе на разбавленном (а) и концентрированном (б) синтез-газе.

денция характерна для всей номенклатуры синтезируемых продуктов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованиями установлено, что по технологической цепочке “газификация – синтез Фишера–Тропша” из биомассы лужки подсолнечника возможно получение бензиновой и дизельной фракций углеводородов в количестве 63.7 и 29.3%

соответственно. Синтезируемые углеводороды характеризуются высоким содержанием изомерных структур, повышающих характеристики моторных топлив. Для этого необходимо использовать гибридный кобальт-цеолитсодержащий катализатор и парокислородную газификацию биомассы, которая, в сравнении с паровоздушной конверсией, позволяет получать оптимальный по соотношению  $H_2/CO$  и более концентрированный синтез-газ.



## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания, шифр заявки 2019-0990, с использованием оборудования ЦКП “Нанотехнологии” ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dou B., Zhang H., Song Y., Zhao L., Jiang B., He M., Ruan C., Chen H., Xu Y.* // Sustainable Energy and Fuels. 2019. V. 3. P. 314. <https://doi.org/10.1039/c8se00535d>
2. *Douartzides S.L., Charisiou N.D., Papageridis K.N., Goula M.A.* // Energies. 2019. V. 12. P. 1. <https://doi.org/10.3390/en12050809>
3. *Яковенко Р.Е., Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Зубенко А.Ф., Савостьянов А.А., Лapidус А.Л.* // ХТТ. 2019. № 4. С. 56. [Solid Fuel Chemistry, 2019, vol. 53, no. 4, p. 239. <https://doi.org/10.3103/S0361521919040116>. <https://doi.org/10.1134/S002311771904011X>
4. *Ильин В.Б., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Зубенко А.Ф., Савостьянов А.А.* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2019. № 1. С. 88. <https://doi.org/10.17213/0321-2653-2019-1-88-93>
5. <https://www.statista.com/statistics/263928/production-of-sunflower-seed-since-2000-by-major-countries/> (дата обращения 08.06.2020).
6. *Хусид С.Б., Гнеуш А.Н., Нестеренко Е.Е.* // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 107. С. 142.
7. <https://www.agroinvestor.ru/analytcs/news/31061-proizvodstvo-podsolnechnogo-masla-v-sezone-2018-19/> (дата обращения 08.06.2020).
8. *Navyrysh V., Hruban V., Sadovoy O., Kalinichenko A., Taikhrub K.* // Proceedings of the International Conference on Modern Electrical and Energy Systems. 2019. P. 246. <https://doi.org/10.1109/MEES.2019.8896443>
9. *Navyrysh V., Kalinichenko A., Mentel G., Mentel U., Vasbieva D.G.* // Energies. 2020. V. 13. P. 361. <https://doi.org/10.3390/en13020361>
10. *Исьемин Р.Л., Кузьмин С.Н., Коняхин В.В., Михалев А.В., Зорин А.Т., Вирясов Д.М.* // Энергосбережение и водоподготовка. 2010. № 6. С. 33.
11. *Шаяхметова А.Х., Тимербаева А.Л., Борисова Р.В.* // Вестн. Казанского технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 2. С. 243.
12. *Saghir B.M., Rehan M., Nizami A.-S.* // Gasification for Low-grade Feedstock. 2018. Ch. 6. P. 98. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74487>
13. *Шаяхметова А.Х., Тимербаева А.Л., Сафина А.В.* // Деревообрабатывающая пром-сть. 2015. № 2. С. 41.
14. *Антропов А.П., Исьемин Р.Л., Косов В.В., Косов В.Ф., Синельщиков В.А.* // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 10. С. 42.
15. *Kanatli T.K., Ayas N.* // International Journal of Smart Grid and Clean Energy. 2019. V. 8. № 2. P. 226. <https://doi.org/10.12720/sgce.8.2.226-230>
16. *Ahmad M., Ghani M.U., Munir A., Iqbal M., Umair M.* // Pakistan Journal of Life and Social Sciences. 2011. V. 9. P. 52.
17. *Farooq M.K., Kumar S.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 20. P. 240. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.042>
18. *Алешина А.С., Сергеев В.В.* Газификация твердого топлива: учеб. пособие. СПб.: Изд-во политехн. ун-та, 2010. 202 с.
19. *Мельников Е.Я.* Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. М.: Химия, 1986. 512 с.
20. *Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Бакун В.Г., Зубков И.Н., Сулима С.И.* Катализатор для получения синтетического низкозастывающего дизельного топлива и способ его приготовления. // Пат. 2698705 С1 РФ. Заявка № 2018136715 от 17.10.2018.