

УДК 66.096.5

Процессы термического разложения биомассы и глицерина в виброожигенном слое в присутствии катализаторов глубокого окисления

Ю. В. ДУБИНИН, Н. А. ЯЗЫКОВ, А. Д. СИМОНОВ, В. А. ЯКОВЛЕВ

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: dubinin@catalysis.ru*

(Поступила 20.02.13)

Аннотация

Исследованы особенности термического разложения (пиролиза, парового риформинга) углеродсодержащего сырья в виброожигенном слое инертного материала и катализаторов глубокого окисления. Показано, что при пиролизе древесины присутствие катализатора обеспечивает более полное превращение конденсируемых органических веществ (смола) в легкие газообразные продукты (CO , H_2 , CO_2 , CH_4). На примере модельного кислородсодержащего органического субстрата (глицерина) показано, что при паровом риформинге глицерина в псевдоожигенном слое катализаторов глубокого окисления его конверсия осуществляется по нескольким маршрутам, включая газификацию с образованием CO , H_2 , CO_2 и CH_4 , поликонденсацию продуктов дегидратации глицерина с образованием кокса, паровую газификацию кокса. Аналогичные процессы реализуются при горении биомассы на стадии пиролиза и газификации в кипящем слое. Показано, что эффективные катализаторы в паровом риформинге глицерина проявляют высокую активность в процессе окисления глицерина и биомассы. Исследование процесса каталитического сжигания водных растворов глицерина показало, что степень окисления при использовании различных катализаторов глубокого окисления органических веществ достигает 99.3–99.9%. Наиболее эффективно процесс окисления протекает в присутствии катализатора ИК-12-73.

Ключевые слова: катализатор глубокого окисления, горение твердого топлива, пиролиз, газификация, паровой риформинг, биомасса, глицерин, виброожигенный слой, кипящий слой

ВВЕДЕНИЕ

Горение твердых топлив (уголь, торф, биомасса, сланцы и др.) – сложный физико-химический процесс, включающий прогрев, пиролиз и газификацию частиц топлива, паровой риформинг и окисление летучих веществ, горение коксового остатка [1, 2]. При горении в псевдоожигенном слое катализатора летучие вещества, выделяющиеся при пиролизе твердых топлив, не воспламеняются, а взаимодействуют с поверхностью катализатора с образованием продуктов глубокого окисления – CO_2 и H_2O [3]. В состав лету-

чих веществ входят CO , водород, метан, предельные и непредельные углеводороды, а также сложные органические соединения. В частности, при быстром пиролизе древесины наряду с твердыми (угольный остаток) и газообразными горючими продуктами (CO , H_2 , CH_4) образуются жидкие продукты (смолы), содержащие воду и сложную смесь углеводородов – продукты деструкции лигноцеллюлозы биомассы (фрагменты лигнина, низшие альдегиды, кетоны, кислоты, спирты, фенолы, фурфурол, глицерин) [4]. На поверхности катализатора в зависимости от природы каталитических центров углеводороды

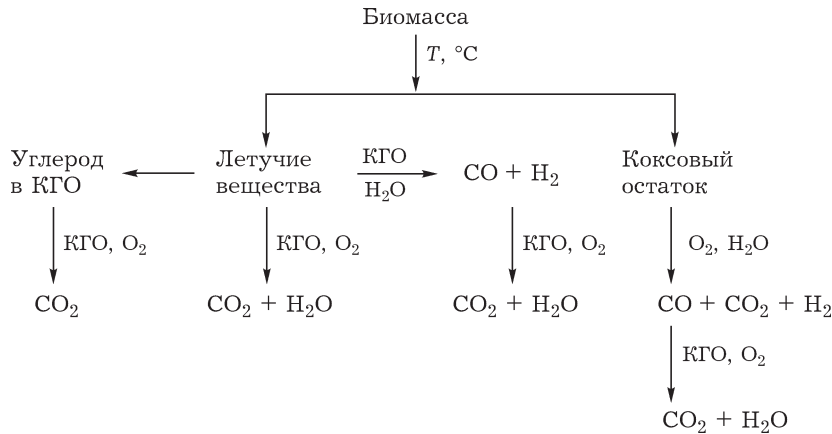


Рис. 1. Маршруты термической конверсии твердой биомассы в присутствии O_2 и катализаторов глубокого окисления.

могут взаимодействовать не только с кислородом, но и с водой, образуя, например, метан, водород и CO [5]. В общем виде процесс терморазложения и окисления биомассы в присутствии катализаторов глубокого окисления (КГО) представлен на рис. 1.

Таким образом, чтобы детально понять природу процесса горения твердых топлив (биомассы, каменные и бурые угли, торф и т. д.), необходимо рассматривать перечисленные процессы отдельно с использованием либо определенных условий, либо модельных субстратов. Пиролиз углеродсодержащего сырья – одна из основных стадий его горения, поэтому важно исследовать влияние КГО на состав продуктов пиролиза сырья. В качестве модельного сырья использованы опилки сосны, так как древесная лигноцеллюлоза при пиролизе выделяет значительное количество летучих компонентов, следовательно, опосредованное влияние катализаторов на состав летучих продуктов будет заметнее. С другой стороны, представлялось целесообразным изучить процесс парового риформинга кислородсодержащих продуктов пиролиза биомассы в присутствии КГО. В качестве модельного соединения нами выбран глицерин, который отличается высоким содержанием кислорода (сопоставимо с целлюлозой) и склонен к коксообразованию через дегидратацию и ароматизацию.

В то же время глицерин является побочным продуктом производства биодизеля [6, 7] и содержит значительное количество воды и $NaCl$, что фактически переводит его в раз-

ряд промышленных отходов. Загрязненный глицерин подвергают биологической переработке с получением целевых продуктов [7] либо используют в качестве топлива [8]. Однако практический опыт факельного сжигания обводненных отходов глицерина показывает, что для стабилизации факела необходимы дополнительные объемы топлива, особенно если глицерин содержит значительное количество воды [8].

В Институте катализа СО РАН (Новосибирск) разработана технология каталитического сжигания топлив, основанная на сочетании четырех принципов: 1) применение КГО; 2) сжигание топлив в псевдооживленном слое катализатора; 3) сжигание смесей топлива и воздуха, близких к стехиометрии; 4) совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора [5]. Наличие в реакционной системе катализатора снижает температуру сжигания органического топлива с 1000–1200 до 500–700 °С, при этом сохраняются высокие скорости горения и обеспечивается полное сгорание топливно-воздушных смесей [9, 10]. Применение этой технологии позволяет также эффективно сжигать низкокалорийные твердые отходы, в том числе с высокой влажностью, без введения дополнительного топлива [11].

В настоящей работе с целью стадийного исследования процессов горения твердых топлив предлагается изучить процессы пиролиза и парового риформинга древесины и глицерина в псевдооживленном слое КГО органических веществ.

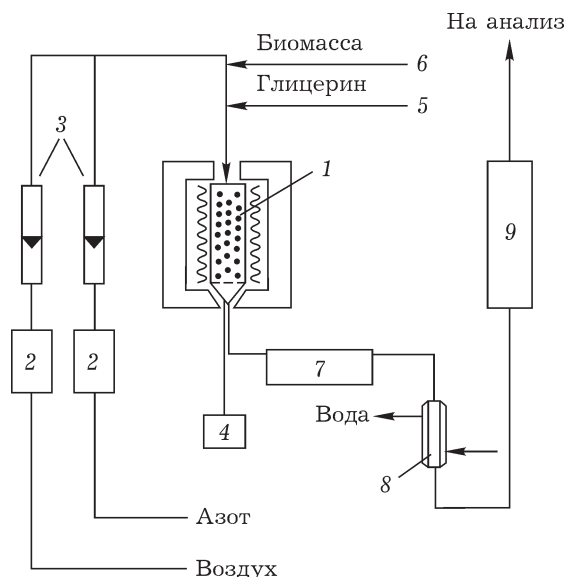


Рис. 2. Лабораторная установка с виброоживленным слоем частиц: 1 – реактор; 2 – блоки дозирования газов; 3 – ротаметры; 4 – вибратор; 5 – линия подачи глицерина; 6 – линия подачи биомассы; 7 – осадительная камера; 8 – холодильник; 9 – осушительная колонка с адсорбентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса термического разложения биомассы и глицерина в присутствии катализаторов проводили на лабораторной установке (рис. 2). В реактор с внутренним диаметром 23 мм загружали 30 см³ катализатора. Виброоживленный слой дисперсной насадки (катализатор или песок) создавали с помощью вибратора, соединенного с реактором. Характеристики вибрации: амплитуда 1 мм, частота 50 Гц. Слой разогревали до рабочей температуры (500–750 °С) с использованием внешнего электронагревателя. При достижении необходимой температуры устанавливали расход азота, равный 4.1 л/ч. Расход гли-

церина составлял 16.5 г/ч, молярное соотношение вода/глицерин варьировали от 0 до 4.

Для проведения экспериментов с биомассой использовали сосновые опилки с размером частиц <0.5 мм, которые предварительно высушивались при 110 °С в течение 4 ч и выдерживались в эксикаторе. Расход опилок составлял 3.4 г/ч.

Анализ газовой смеси на выходе из реактора проводили с использованием хроматографов ЛХМ80. Анализируемые газы: Н₂, О₂, N₂, СО, СН₄, СО₂.

В работе использовали сферические катализаторы ИК-12-72 (MgCr₂O₄/Al₂O₃) и ИК-12-73 (Mg_{0.5}Cu_{0.5}Cr₂O₄/Al₂O₃) производства АО “Катализатор” (Новосибирск). Катализаторы CuO/Al₂O₃, Co₃O₄/Al₂O₃, NiO + NiCo₂O₄/Al₂O₃ готовили пропиткой водными растворами соответствующих нитратов по влагоемкости носителя с последующей сушкой при 50 °С в течение 4 ч и прокалкой при 700 °С в течение 2 ч. В качестве носителя использовали γ-Al₂O₃ производства АО “Катализатор” (Новосибирск) со следующими характеристиками: удельная поверхность по БЭТ 200 м²/г, размер гранул 2–3 мм, насыпная плотность 0.75 г/см³, суммарный объем пор 0.57 см³/г. Характеристики катализаторов приведены в табл. 1.

В качестве образца сравнения использовали речной песок с размером частиц 1–1.5 мм.

Количество углерода в катализаторах после термической переработки глицерина определяли по потере массы после прокаливания катализаторов при 800 °С в течение 2 ч.

Процесс каталитического сжигания биомассы (сосновые опилки) и глицерина проводили в виброреакторе. Загрузка катализатора составляла 30 см³, расход воздуха – 90 л/ч, расход биомассы – 3.4 г/ч, расход глицерина – 16.5 г/ч.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики катализаторов

Катализаторы	Содержание активного компонента, %	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г
CuO/Al ₂ O ₃	15	0.99	175
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	20	1.10	151
NiO+NiCo ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	20	1.10	147
Mg _{0.5} Cu _{0.5} Cr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	23	1.02	180
MgCr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	23	1.03	180

Степень окисления биомассы или глицерина (β) при каталитическом сжигании определяли по изменению концентрации CO_2 в отходящих газах по формуле:

$$\beta = [\text{CO}_2]_p / [\text{CO}]_0$$

где $[\text{CO}_2]_p$ – концентрация CO_2 на выходе из реактора; $[\text{CO}]_0$ – расчетное значение концентрации CO_2 при полном окислении биомассы или глицерина.

Удельная поверхность определялась на основе данных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, полученных на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведен состав продуктов термической бескислородной деструкции сухих сосновых опилок в виброожиженном слое КГО (ИК-12-72 и ИК-12-73) и инертного материала (речной песок) в зависимости от температуры.

Как для катализаторов, так и для инертного материала с ростом температуры количество образующегося коксового остатка и конденсирующихся соединений (углеводороды и вода) уменьшается, а количество CO_2 , CO , H_2 , CH_4 возрастает. Данная температурная зависимость характерна для процесса пиролиза лигноцеллюлозы: летучие компоненты, адсорбируясь на поверхности песка и катализатора, подвергаются дальнейшему терморазложению с образованием легких неконденсируемых газообразных соединений и твердых углеродных отложений. С ростом тем-

пературы процесс терморазложения интенсифицируется, на что и указывает увеличение выхода CO_2 , CO , H_2 , CH_4 . Количество углеродных отложений на поверхности песка или катализатора слабо зависит от температуры процесса и природы материала (см. рис. 3). Это может быть связано с тем, что разложение идет на поверхности частицы катализатора или песка с блокировкой пор носителя, либо образующийся на поверхности катализатора углерод может обтираться, за счет чего увеличивается количество коксового остатка, не связанного с катализатором. Возможно, наблюдаемый эффект обусловлен совокупностью обоих процессов.

По-видимому, выделение дополнительного количества неконденсирующихся газов при пиролизе древесины в присутствии катализаторов связано с каталитическим разложением углеводородов конденсата в присутствии паров воды. Влияние содержания воды на количество и состав образующихся газов при термическом разложении углеводородов конденсированной фазы в присутствии катализаторов определялось на примере глицерина.

На рис. 4 приведены данные по изменению состава сухих газов, образующихся при термическом разложении глицерина, и выходу неконденсируемых газов в зависимости от температуры в слое катализатора ИК-12-73. Максимальный выход неконденсируемых газов наблюдается в интервале температур 700–750 °С. При этом с повышением температуры от 600 до 750 °С объемное содержание

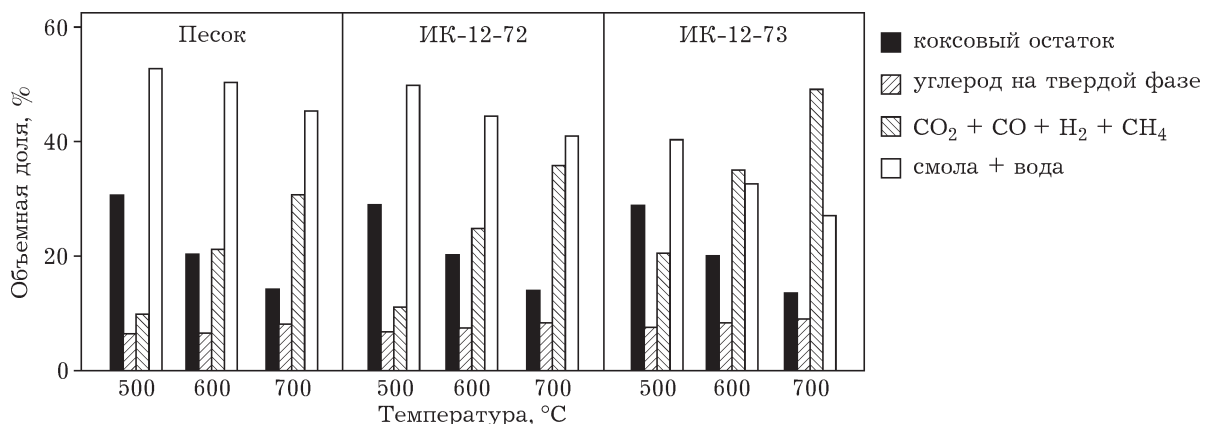


Рис. 3. Состав продуктов пиролиза сосновых опилок в виброожиженном слое катализаторов глубокого окисления (ИК-12-72 и ИК-12-73) и инертного материала (песок) в зависимости от температуры.

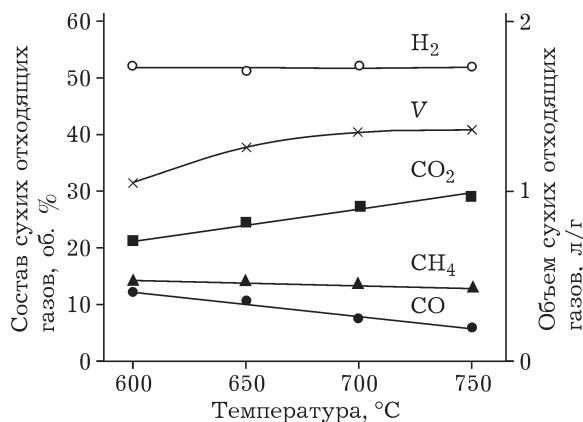


Рис. 4. Зависимость состава сухих газов в процессе термической деструкции глицерина (молярное соотношение глицерин/вода = 1 : 4) и объема образующихся газов (V) из 1 г глицерина от температуры процесса в присутствии катализатора ИК-12-73.

водорода практически не изменяется, но постепенно увеличивается содержание CO₂ и уменьшается содержание CH₄ и CO. Это может быть связано с увеличением вклада реакций парового риформинга CH₄ и CO. Из материального баланса по углероду и данных по содержанию углерода в катализаторе следует, что термическое разложение глицерина происходит с образованием неконденсируемых газов и углерода на катализаторе.

С ростом молярного соотношения вода/глицерин от 0 до 1 объем образующихся при разложении глицерина неконденсирующихся газов возрастает (рис. 5). При этом в составе газов

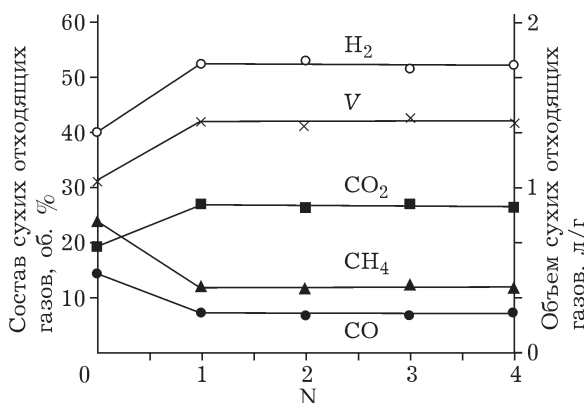
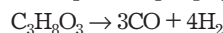


Рис. 5. Зависимость состава и объема (V) сухих отходящих газов в процессе термической деструкции 1 г глицерина от молярного соотношения вода/глицерин (N) при температуре процесса 700 °C в присутствии катализатора ИК-12-73.

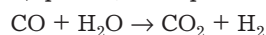
повышается содержание CO₂ и H₂, а содержание CO и CH₄ уменьшается. Очевидно, что добавление воды способствует более полному паровому риформингу таких продуктов терморазложения глицерина, как CO и CH₄. Известно, что хромит меди проявляет высокую активность в отношении конверсии CO водяным паром [5]. При этом с уменьшением содержания меди в составе катализатора активность его в отношении конверсии CO уменьшается [12].

Согласно данным [13], весь процесс каталитического парового риформинга глицерина при температуре 500–700 °C можно описать следующим набором реакций:

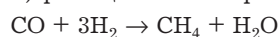
1) паровой риформинг глицерина:



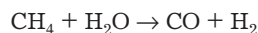
2) реакция парогазового сдвига:



3) реакция метанирования:



Кроме того, при высоких температурах может протекать реакция паровой конверсии метана [14]:



Образование метана при температурах 500–700 °C наблюдается для всех рассматриваемых в литературе нанесенных катализаторов [15–17]. Исследования показали, что наиболее эффективные катализаторы риформинга CO с наибольшим образованием CO при максимальной конверсии глицерина и минимальном образовании метана – катализаторы на основе Rh и Ni на Al₂O₃ [17]. Таким образом, согласно данным [15–17], образование метана имеет исключительно каталитическую природу, поскольку гидрирование CO при температурах 500–700 °C в газовой фазе невозможно. Тем не менее, в эксперименте по паровой конверсии глицерина в виброожиженном слое инертного материала – песка (табл. 2) – установлено образование значительных количеств CH₄ при 700 °C.

В табл. 2 приведены данные по объему и составу газов, образующихся при термической деструкции глицерина при 700 °C в присутствии паров воды с использованием ряда КГО и инертного материала. Появление CH₄ в эксперименте с песком указывает на существование дополнительного маршрута образования метана путем прямого крекинга глицерина.

ТАБЛИЦА 2

Влияние состава катализатора на выход продуктов термической деструкции глицерина при 700 °С (загрузка катализатора 30 см³, расход глицерина 16.5 г/ч, молярное соотношение глицерин/вода = 1 : 4)

Катализаторы	Расход глицерина, г/ч	Концентрация, об. %				V _г [*] , л/г глицерина
		CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	
NiO + NiCo ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	16.5	22.5	57.3	16.0	4.1	1.57
NiO + NiCo ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	31.0	16.8	63.1	18.4	1.6	3.0
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	16.5	21.6	57.0	15.1	6.3	1.54
CuO/Al ₂ O ₃	16.5	21.7	53.1	15.9	9.3	1.29
ИК-12-72	16.5	25.5	49.3	10.4	14.8	1.21
ИК-12-73	16.5	26.9	52.6	7.6	12.9	1.36
Песок	16.5	17.2	48.8	25.1	8.9	0.91

*Суммарный объем газообразных продуктов, образующихся из 1 г глицерина (при нормальных условиях).

В присутствии всех исследованных КГО выход неконденсируемых газов (CO₂, H₂, CO, CH₄) по сравнению с инертным песком увеличивается, что указывает на вклад парового риформинга и крекинга, происходящих на поверхности катализатора. Для катализатора ИК-12-73 (смешанный хромит меди и магния на оксиде алюминия) установлен минимальный выход CO и максимальный выход CO₂ (см. табл. 2). Учитывая, что данные катализаторы применяются с целью обеспечить полное окисление топлива до CO₂ и H₂O, низкое содержание CO в случае катализатора ИК-12-73 играет положительную роль.

Как следует из данных табл. 2, увеличение скорости подачи глицерина почти вдвое в эксперименте с катализатором NiO + NiCo₂O₄/Al₂O₃ привело к резкому уменьшению относительного содержания CH₄ в составе продуктов паровой конверсии глицерина. Уменьшение соотношений катализатор/гли-

церин и H₂O/глицерин, по-видимому, приводит к дополнительному коксованию глицерина без образования метана. Это, в свою очередь, позволяет увеличить содержание CO и H₂ за счет реакции

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

Действительно, наряду с разложением глицерина на поверхности катализатора происходят процессы поликонденсации продуктов каталитической дегидратации глицерина с образованием кокса [18, 19]. Нами определено распределение углерода в неконденсируемых продуктах, в катализаторе и в конденсируемой смолистой фазе (табл. 3). В случае NiO + NiCo₂O₄/Al₂O₃, ИК-12-73 и Co₃O₄/Al₂O₃ термическое разложение происходит в основном до неконденсируемых газов и углерода. В случае применения инертного песка наблюдается образование смолистого конденсата в значительном количестве по сравнению с экспериментами с КГО. Следует также отметить

ТАБЛИЦА 3

Баланс по углероду при термической деструкции глицерина при 700 °С в присутствии паров воды для различных катализаторов

Катализаторы	Содержание углерода, %		
	в твердой фазе	в газах	в органической конденсируемой фазе
NiO + NiCo ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	16.2	83.8	0
Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	16.8	83.1	0.1
CuO/Al ₂ O ₃	19.4	74.4	6.2
ИК-12-72	15.1	77.0	7.9
ИК-12-73	18.9	81.1	0
Песок	14.1	58.6	27.3

- 14 Zhang B., Tang X., Cai W., Xu Y., Shen W. // Catal. Commun. 2006. Vol. 7. P. 367–372.
- 15 Luo N., Fua X., Cao F., Xiao T., Edwards P. P. // Fuel. 2008. Vol. 87, Issue. 17–18. P. 3483–3489.
- 16 Chen G., Zhao L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, Issue. 1. P. 765–773.
- 17 Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. // Catal. Today. 2007. Vol. 129, Issue 3–4. P. 355–364.
- 18 Стегнер Г., Баландин А. А., Руденко А. П. // Изв. АН СССР. ОХН. 1960. № 1. С. 24–30.
- 19 Буянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 334 с.
- 20 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. Л.: Химия, 1967. С. 49.