

УДК 66.096.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ В ВИБРООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИНЕРТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. А. Языков, А. В. Трачук, Ю. В. Дубинин, А. Д. Симонов, В. А. Яковлев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, yazykov@catalisis.ru

Исследован пиролиз древесины в виброожигенном слое частиц дисперсных насадок — катализаторов глубокого окисления веществ и инертных материалов. Показано, что свойства материала дисперсной насадки виброожигенного слоя не оказывают существенного влияния на скорость и степень превращения древесины в летучие вещества. Присутствие катализатора в виброожигенном слое приводит к увеличению количества CO_2 , CO , H_2 , CH_4 в газовой фазе по сравнению с пиролизом древесины в виброожигенном слое инертного материала. Наибольшую активность в конверсии летучих веществ в CO_2 , CO , H_2 , CH_4 проявил катализатор ИК-12-73 ($\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$). Накопление углерода в составе катализатора ИК-12-73 мало влияет на степень конверсии летучих веществ в газосые продукты. Степень выгорания частиц древесины в условиях виброожигенного слоя катализатора ИК-12-73 составляет 99.7 % и хорошо согласуется с данными по каталитическому сжиганию древесины в псевдоожигенном слое.

Ключевые слова: пиролиз древесины, летучие вещества, виброожигенный слой, катализатор.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с перспективой истощения нефтяных ресурсов и ростом цен на нефтяные топлива интенсивно исследуются новые источники энергии. Одним из таких является биомасса в различных видах, в том числе древесина и отходы ее переработки [1]. Традиционное факельное сжигание биомассы с последующим использованием теплоты для энергетических целей обладает существенным недостатком — высоким выбросом токсичных веществ с дымовыми газами.

В Институте катализа СО РАН разработана технология каталитического сжигания топлив, основанная на сочетании следующих принципов: использование кипящего слоя частиц катализатора; сжигание смесей топлива и воздуха, близких к стехиометрии; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином слое катализатора [2]. Присутствие катализатора в реагирующей системе снижает температуру сжигания органического топлива с 1 000 ÷ 1 200 до 300 ÷ 700 °С, при этом сохраняется высокая скорость горения и обеспечивается полное сгорание топливно-воздушных смесей.

Выполненные в Институте катализа исследования по сжиганию различного рода органического сырья, включая древесину и продукты ее переработки, в псевдоожигенном слое катализатора полного окисления веществ показали, что по сравнению с псевдоожигенным слоем инертного материала (песок, оксид алюминия) присутствие катализатора существенно снижает температуру горения летучих веществ, а также коксовых остатков. В зависимости от вида сырья выгорание углерода достигает 95 ÷ 99 % при температуре 500 ÷ 700 °С и времени контакта менее 1 с [3].

Горение твердых органических веществ протекает в две стадии: выделение летучих веществ (пиролиз) и их сгорание в газовой фазе; сгорание коксового остатка [4, 5]. В псевдоожигенном слое катализатора выделяющиеся при пиролизе твердого топлива летучие органические вещества окисляются в основном на поверхности катализатора. Каталитическое окисление CO и летучих веществ приводит к увеличению концентрации кислорода вблизи частицы коксового остатка и к возрастанию скорости ее выгорания. В слое катализатора вокруг частицы коксового остатка пламя не образуется и температура частицы равна температуре слоя [3].

На выход продуктов пиролиза биомассы влияют такие параметры, как температура

Работа выполнена в соответствии с госконтрактом Минобрнауки РФ № 16.526.12.6012.

© Языков Н. А., Трачук А. В., Дубинин Ю. В., Симонов А. Д., Яковлев В. А., 2013.

процесса, скорость нагрева исходного сырья. В условиях высокоскоростного пиролиза в значительной мере увеличивается выход смолистых веществ и газообразных продуктов [6]. Регулировать направление пиролиза биомассы можно путем использования катализаторов [7].

При высоких скоростях нагрева частиц биомассы ($1000 \div 10000$ °C/с) до температуры 650 °C доля образующегося углистого вещества минимальна [8]. При более высоких температурах процесса основным продуктом является неконденсируемый газ.

Цель данной работы — исследование влияния температуры и природы катализаторов на состав и количество образующихся летучих веществ при пиролизе древесины. Эксперименты выполнены в виброожиженных слоях катализаторов глубокого окисления веществ и инертных материалов в условиях, позволяющих с достаточной точностью воспроизвести данные по пиролизу и сжиганию биомассы в псевдоожиженном слое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса пиролиза древесины проводили на лабораторной установке (рис. 1) в виброожиженном слое дисперсной насадки — частиц катализаторов или инертных материалов. Исследовали древесину хвойных пород (сосна) с размером частиц опилок < 0.5 мм, которые предварительно высушивали при 110 °C

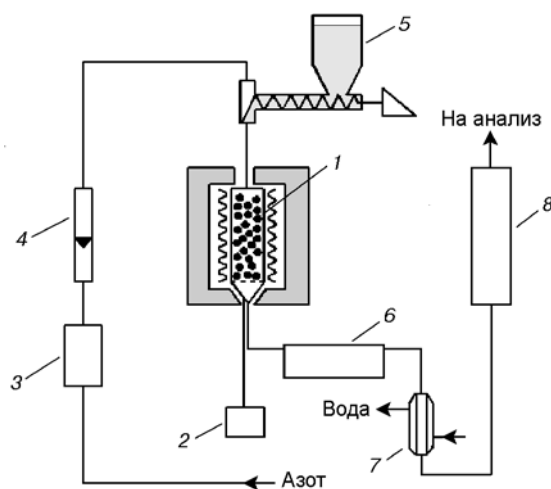


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — реактор, 2 — вибропривод, 3 — блок дозировки газов, 4 — расходомер, 5 — шнековый дозатор, 6 — осадительная камера, 7 — холодильник, 8 — адсорбер

в течение 4 ч и выдерживали в эксикаторе 24 ч. Содержание летучих веществ в горючей массе опилок $V_r = 84.7$ %, зольность сухих опилок $A_c = 0.93$ %. В качестве дисперсных насадок использовали: катализатор ИК-12-72 ($MgCr_2O_4/Al_2O_3$, удельная поверхность $S_{уд} = 180$ м²/г, размер гранул $d_{гр} = 1.5 \div 2.0$ мм, насыпная плотность $\rho = 1.03$ г/см³); катализатор ИК-12-73 ($Mg_{0.5}Cu_{0.5}Cr_2O_4/Al_2O_3$, $S_{уд} = 180$ м²/г, $d_{гр} = 1.5 \div 2.0$ мм, $\rho = 1.02$ г/см³); оксид алюминия ($\gamma-Al_2O_3$, $S_{уд} = 200$ м²/г, $d_{гр} = 1.5 \div 2.0$ мм, $\rho = 0.75$ г/см³); речной песок ($S_{уд} = 0.16$ м²/г, $d = 1.5 \div 2.0$ мм, $\rho = 1.48$ г/см³). Катализаторы и оксид алюминия изготовлены в ОАО «Катализатор», г. Новосибирск.

Схема установки изображена на рис. 1. В реактор с внутренним диаметром 23 мм загружали дисперсную насадку объемом 16 см³. Виброожиженный слой насадки создавали вибратором, соединенным с реактором. Характеристики вибрации: амплитуда 1 мм, частота 50 Гц. Слой разогревали до рабочей температуры ($500, 600, 700$ °C) внешним электронагревателем. При достижении необходимой температуры устанавливали расход азота 5 л/ч и шнековым дозатором подавали древесные опилки в количестве 3.41 г/ч. На выходе из реактора коксовый остаток отделялся в осадительной камере. Для очистки отходящих газов от смолистых веществ и воды их охлаждали в холодильнике, а затем пропускали через колонку с адсорбентом (силикагель).

Анализ очищенной газовой смеси на выходе из реактора проводили хроматографическим методом на хроматографе с детектором по теплопроводности. В качестве газа-носителя использовали гелий. Разделение CO, CH_4, H_2, O_2, N_2 осуществляли на колонке с NaX. На колонке с паропакетом Q разделяли CO_2, SO_2 и $O_2 + N_2$.

Степень превращения древесины в летучие вещества определяли по разности количеств поступающей в слой древесины и образующегося коксового остатка на выходе из слоя:

$$C_{\text{кокс}} = 1 - \frac{G_{\text{кокс}}}{G_{\text{опилки}}(1 - A_0)},$$

где $G_{\text{кокс}}$ — количество коксового остатка, образующегося в единицу времени, г/ч; $G_{\text{опилки}}$ — массовый расход сосновых опилок, г/ч; A_0 — доля золы в сосновых опилках.

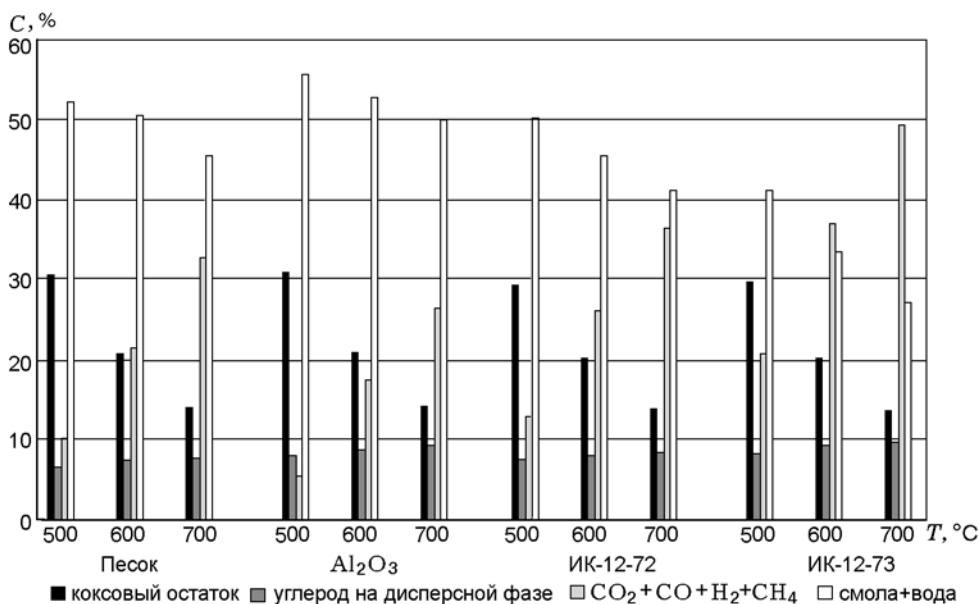


Рис. 2. Количество продуктов пиролиза древесины в зависимости от температуры и материала дисперсной насадки виброожиженного слоя

Содержание летучих веществ и золы в исходных сосновых опилках и коксовом остатке определяли техническим анализом по ГОСТ 6382-2001, ГОСТ 11022-95 соответственно.

Количество углерода в катализаторах и инертном материале после пиролиза опилок определяли по потере массы после прокаливания катализаторов при 800 °С в течение 2 ч:

$$C_{\text{кокс}} = \frac{G_{\text{кокс (кат)}}}{G_{\text{опилки}}(1 - A_0)},$$

где $G_{\text{кокс (кат)}}$ — масса углерода, образующегося в твердой фазе в единицу времени.

Регенерацию катализатора ИК-12-73 после пиролиза древесины осуществляли в виброреакторе в потоке воздуха при 600 °С (расход воздуха 5 л/ч).

Сжигание опилок проводили в виброреакторе при 700 °С, расход воздуха — 38 л/ч, загрузка катализатора ИК-12-73 — 16 см³, расход опилок — 3.41 г/ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 2 иллюстрирует выход продуктов пиролиза древесины в виброожиженном слое различных дисперсных насадок (частиц песка, оксида алюминия, катализаторов) в зависимости от температуры. На всех насадках с ростом температуры массовое количество образующегося коксового остатка и конденсирующихся

газов (вода, смола, кислоты) уменьшается, а количество неконденсирующихся газов (CO₂, CO, H₂, CH₄) возрастает.

Из представленной на рис. 3 зависимости степени превращения древесины в летучие вещества (X) от температуры виброожиженного слоя следует, что свойства материала дисперсной насадки виброожиженного слоя в интервале температур 500 ÷ 700 °С не оказывают существенного влияния на степень превращения.

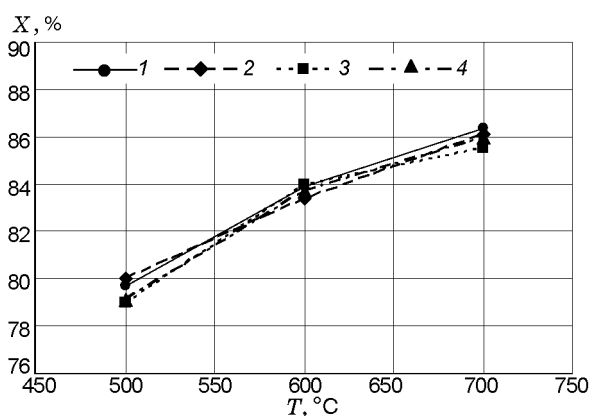


Рис. 3. Степень превращения древесины в летучие вещества в зависимости от температуры пиролиза:

1 — катализатор ИК-12-73, 2 — ИК-12-72, 3 — γ -Al₂O₃, 4 — песок

Общая степень пиролиза древесины до коксового остатка определяется в основном температурой слоя. Полный выход летучих веществ для использованной в работе древесины, определенный по стандартной методике, составил 84.7 % на горючую массу.

Виброожиженный слой дисперсной насадки обеспечивает интенсивное перемешивание и теплообмен с частицами древесины, фильтрующимися через слой сверху вниз. Время фильтрации частиц древесины диаметром 0.1 ÷ 0.5 мм через слой дисперсной насадки составляет 1 ÷ 2 мин. Время полного массового выхода частиц подчиняется распределению Гаусса с максимумом выхода около 50 с. Дополнительно за счет обратного подсоса виброожиженный слой обеспечивает интенсивное перемешивание и циркуляцию газа, подаваемого в слой [9]. При этом соблюдается изотермичность виброожиженного слоя как в отношении насадки, так и в отношении частиц древесины, подаваемых в слой. Ниже приведен расчет времени нагрева частиц древесины в виброожиженном слое по [10]. Расчет выполнен при следующих условиях: средний диаметр частиц древесины $d = 0.25$ мм, коэффициент теплопроводности $\lambda = 0.27$ Вт/(м·°C), плотность частиц $\rho = 500$ кг/м³, удельная теплоемкость частиц $c_p = 2700$ Дж/(кг·°C), коэффициент температуропроводности $a = 2 \cdot 10^{-7}$ м²/с, тепловая энергия к частице поступает через поверхность с коэффициентом теплоотдачи $\alpha = 400$ Вт/(м²·°C).

Время нагрева частиц древесины

$$t_{\text{нагр}} = \frac{Fo(d/2)^2}{a} = 0.675 \text{ с,}$$

где $Fo = 8.64$ — критерий Фурье.

Учитывая малое время прогрева частиц древесины до температуры виброожиженного слоя насадки (менее 1 с) и их интенсивную циркуляцию в слое насадки, проточный реактор с виброожиженным слоем дисперсной насадки можно отнести к реакторам полного смешения. Тогда скорость пиролиза древесины W в случае протекания процесса по реакции первого порядка в изотермических условиях можно определить по формуле [2, 11]

$$W = \frac{C_0 X V}{v} = \frac{C_0 X}{t} = k C_0 (1 - X).$$

Здесь C_0 — концентрация древесины в потоке азота, г/л; V — объемный расход азота, л/с;

v — реакционный объем, л; X — конверсия древесины; t — время пиролиза сосновых опилок в реакторе; $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ — константа скорости.

Энергию активации процесса пиролиза частиц древесины в виброожиженных слоях исследованных дисперсных насадок находили путем аппроксимации степени превращения древесины в летучие вещества (см. рис. 3) в координатах $\ln k - 1/T$. Она равна 30.5 кДж/моль. При этом $k_0 = 23.5 \text{ с}^{-1}$. В статических условиях энергия активации составила 59.9 кДж/моль, а $k_0 = 38.3 \text{ с}^{-1}$ [5]. Аналогичным образом в работе [12] получена энергия активации пиролиза сосновых опилок — 56 ÷ 81 кДж/моль. Различие значений энергии активации связано с низкой скоростью нагрева частиц древесины (≈ 10 К/с) в статических условиях. При нагреве частиц древесины в потоке инертной среды в виде аэрозвеси получено близкое к условиям в виброожиженном слое значение энергии активации 32.2 кДж/моль [5].

Таким образом, химическая природа дисперсной насадки виброожиженного слоя не оказывает существенного влияния на степень и скорость термического разложения древесины до коксового остатка, которые мало отличаются от этих параметров при термическом разложении древесины в газовом потоке, реализуемом при факельном горении.

Одним из факторов, нивелирующих действие дисперсных насадок разной природы

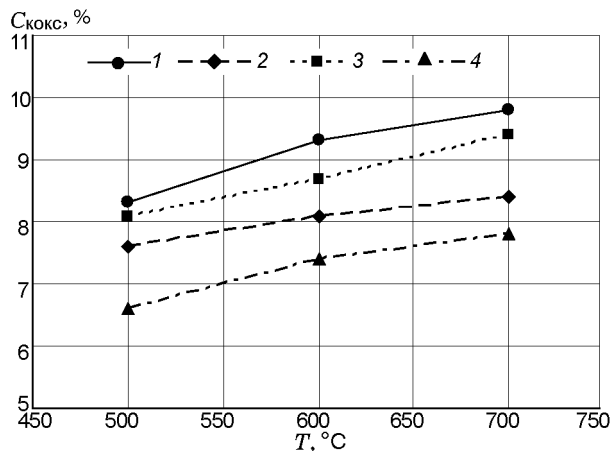


Рис. 4. Степень накопления коксового остатка на различных насадках виброожиженного слоя:

1 — катализатор ИК-12-73, 2 — ИК-12-72, 3 — Al₂O₃, 4 — песок

в процессе пиролиза древесины, могло бы быть коксование поверхности насадок. Действительно на всех насадках с ростом температуры увеличивается количество выделяющегося в процессе пиролиза коксового остатка (рис. 4). Количество кокса на поверхности насадок разной природы отличается на 1 ÷ 2 %. При этом удельная поверхность песка составляет 0.16 м²/г, а оксида алюминия и катализаторов на основе оксида алюминия — 180 ÷ 200 м²/г.

По-видимому, основная масса кокса выделяется только на внешней поверхности пористых дисперсных насадок без существенного участия внутренней поверхности. Аналогичное закоксовывание гранул пористых катализаторов наблюдается, например, при крекинге нефти, где кокс выделяется в основном на внешней поверхности гранул. В частности, присутствие меди в составе катализаторов способствует неравномерному выделению кокса только на внешней поверхности гранул [13].

На рис. 5 показано изменение степени превращения частиц древесины в неконденсируемые газы (СО₂, СО, Н₂, СН₄) в зависимости от температуры виброожиженного слоя дисперсной насадки. Во всех случаях с ростом температуры пиролиза увеличивается выход неконденсирующихся газов, при этом наибольшее их количество образуется при использовании катализатора ИК-12-73.

На рис. 6 приведено изменение степени превращения древесины в конденсирующиеся газы (смолистые вещества и вода). С ростом

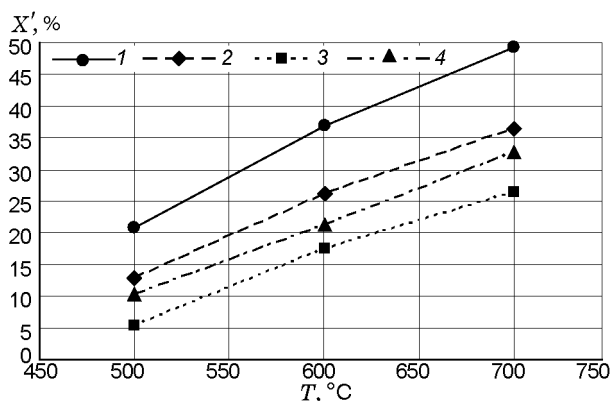


Рис. 5. Степень превращения древесины в неконденсируемые газы:

1 — катализатор ИК-12-73, 2 — ИК-12-72, 3 — Al₂O₃, 4 — песок

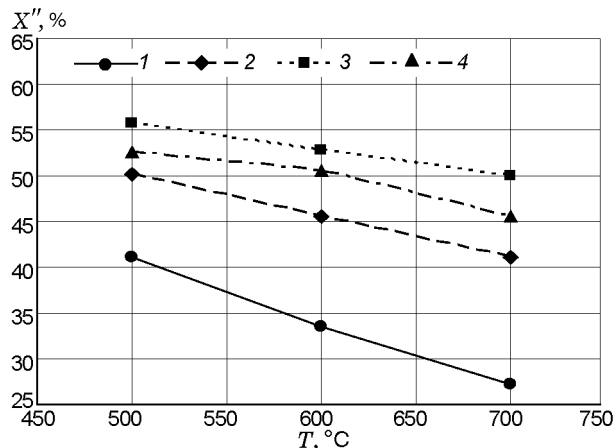


Рис. 6. Степень превращения древесины в конденсирующиеся газы (смолистые вещества и вода):

1 — катализатор ИК-12-73, 2 — ИК-12-72, 3 — Al₂O₃, 4 — песок

температуры степень превращения уменьшается для всех используемых насадок. Меньше всего конденсирующихся газов образуется на насадке из катализатора ИК-12-73.

Таким образом, хотя природа дисперсной насадки виброожиженного слоя мало влияет на степень превращения древесины в летучие вещества, она, однако, существенно влияет на степень превращения древесины в неконденсируемые и конденсируемые газы. Присутствие катализаторов приводит к увеличению степени превращения частиц древесины в неконденсируемые газы за счет взаимодействия выделяющихся летучих органических веществ и активного компонента катализаторов с образованием дополнительного количества СО₂, СО, Н₂, СН₄. На катализаторе ИК-12-73 при 700 °С практически все смолистые вещества превращаются в неконденсируемые газы (см. рис. 5).

Изменение состава неконденсируемых газов в зависимости от температуры на насадках различной природы показано на рис. 7. С ростом температуры процесса на всех исследованных насадках наблюдается возрастание концентраций Н₂, СО, СН₄ и СО₂ на выходе из реактора. Рост концентраций пропорционален увеличению выхода неконденсируемых газов (рис. 5) и уменьшению количества образующихся конденсирующихся газов (рис. 6).

Таким образом, наличие развитой пористой структуры и присутствие оксидного активного компонента, проявляющего высокую

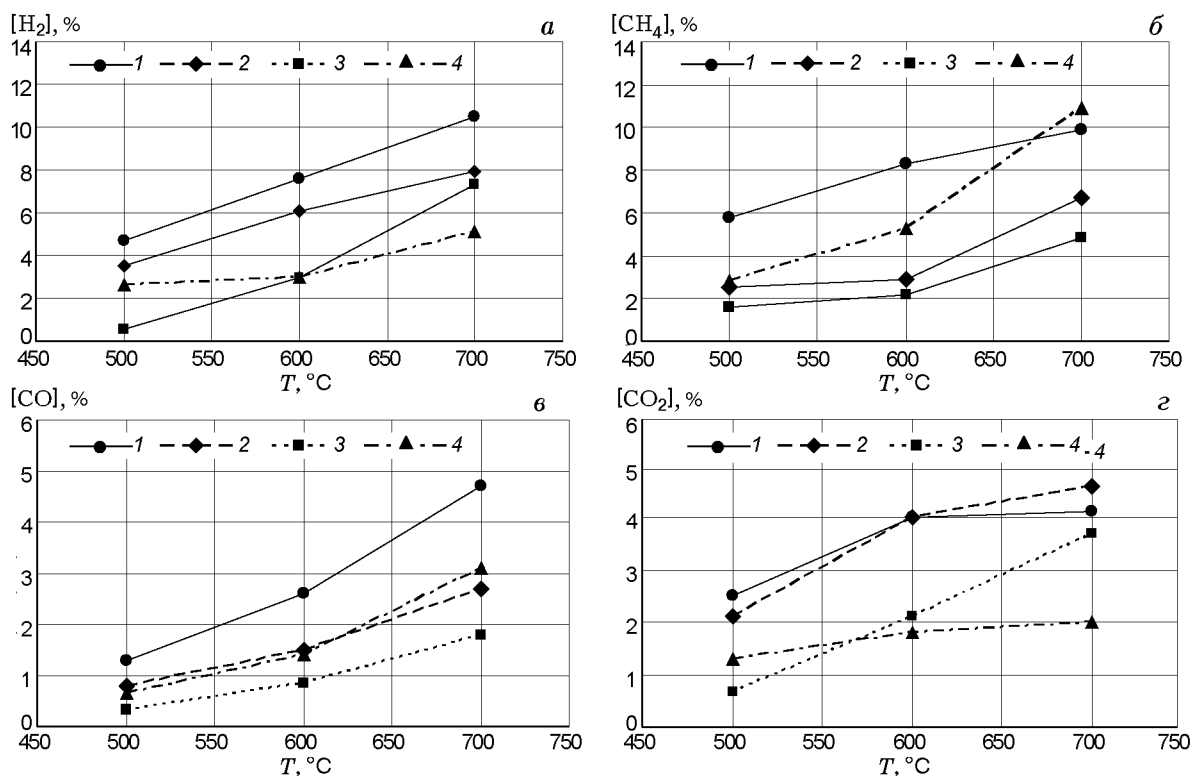


Рис. 7. Зависимость концентраций H_2 , CO , CH_4 , CO_2 в неконденсируемых газах на выходе из реактора от температуры:

a — водород, *б* — метан, *в* — оксид углерода, *г* — диоксид углерода; 1 — катализатор ИК-12-73, 2 — ИК-12-72, 3 — $\gamma-Al_2O_3$, 4 — песок

каталитическую активность в процессах окисления органических веществ, приводят к увеличению концентрации неконденсируемых газов для катализаторов ИК-12-73 и ИК-12-72 при пиролизе древесины. В свою очередь, при горении древесины в виброоживленном слое дисперсной насадки из катализатора происходит более глубокое окисление летучих веществ, так как окисление протекает на поверхности катализатора, а не в газовой фазе, как в случае инертной насадки. При сжигании частиц древесины в виброоживленном слое катализатора ИК-12-73 при температуре 700 °C степень выгорания углерода $99.5 \div 99.7 \%$. В дымовых газах объемное содержание CO и CH_4 менее 0.01 %. При сжигании древесины при таких же условиях в виброоживленном слое песка достигается близкая степень выгорания углерода. Однако в дымовых газах объемное содержание CO и CH_4 — 0.14 и 0.70 % соответственно. Полученные данные по сжиганию древесины в виброоживленном слое частиц песка и катализатора хорошо согласуются с данными по

сжиганию древесины и отходов ее переработки в псевдооживленном слое катализатора и песка [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства материала дисперсной насадки виброоживленного слоя не оказывают существенного влияния на скорость и степень превращения древесины в летучие вещества. Присутствие катализатора в виброоживленном слое приводит к увеличению количества CO_2 , CO , H_2 , CH_4 в газовой фазе по сравнению с данными по пиролизу древесины в виброоживленном слое инертного материала. Наибольшую активность в конверсии летучих веществ в CO_2 , CO , H_2 , CH_4 проявил катализатор ИК-12-73. Накопление углерода в составе катализатора ИК-12-73 мало влияет на степень конверсии летучих веществ в газовые продукты. Степень выгорания частиц древесины в условиях виброоживленного слоя катализатора ИК-12-73 составляет 99.7 % и хорошо согласуется с данны-

ми по каталитическому сжиганию древесины в псевдоожигенном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соуфер С., Заборски О. Биомасса как источник энергии. — М.: Мир, 1985.
2. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. — М.: Наука, 1986.
3. Симонов А. Д., Языков Н. А. Каталитические процессы переработки и обезвреживания твердых органических отходов и биомассы // Хим. пром-сть. — 1996. — № 3. — С. 47.
4. Канторович Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива. — М., 1958.
5. Померанцев В. В., Арефьев К. М., Ахмедов Д. Б. и др. Основы практической теории горения. — Л.: Энергоатомиздат, 1986.
6. Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. — Новосибирск: Наука, 1990.
7. Кузнецов Б. Н. Каталитическая химия биомассы // Соровский образоват. журн. — 1996. — № 12. — С. 47–55.
8. Гелетуха Г. Г., Железная Т. А. Обзор современных технологий получения жидкого топлива из биомассы путем быстрого пиролиза. Ч. 1 // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2000. — № 2. — С. 3–10.
9. Членов В. А., Михайлов Н. В. Виброкипящий слой. — М.: Наука, 1972.
10. Уонг Х. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров. — М.: Атомиздат, 1979.
11. Катализ в кипящем слое / под общ. ред. И. П. Мухленова, В. М. Померанцева. — Л.: Химия, 1978.
12. Aho A., Kumar N., Fränen K., Backman P., Hupa M., Salmi T., Murzin D. Catalytic pyrolysis of woody biomass // Catalysis in Industry. — 2008. — N 2. — P. 49–57.
13. Буянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. — Новосибирск: Наука, 1983.

Поступила в редакцию 9/VI 2012 г.
