УДК 622.331:552.577.02

А.Е. АФАНАСЬЕВ, О.С. МИСНИКОВ, Э.М. СУЛЬМАН, В.В. АЛФЕРОВ
Тверской государственный технический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ГАЗИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Представлены результаты исследований по каталитической газификации (пиролизу) торфа и торфоминеральных композиций. Экспериментально установлено повышение теплотворной способности пиролизных газов за счет увеличения в их составе углеводородов. Обосновано применение в качестве каталитических систем глинистых материалов, залегающих под торфяными месторождениями или в непосредственной близости от них.

The result of investigations of peat and peat-mineral compounds catalytic gasifications (pyrolysis) are presented in this work. Increase of gas heat of combustion by the increase of hydrocarbons concentration was experimentally proved. Use of aluminosilicate-mineral materials, lying under peat deposits or near of them, as catalytic systems was founded.

При газификации органических материалов возникает целый ряд проблем, связанных с оптимизацией технологического процесса, энергосбережением и металлоемкостью оборудования. Высокая температура в кислородной зоне газогенераторных установок, необходимая для термического разложения органического вещества и последующего синтеза горючих газов, приводит к плавлению золы многих видов твердого топлива. Продукты плавления, в свою очередь, засоряют колосниковую решетку газификатора. Применение известных методов снижения температуры приводит к снижению КПД процесса.

Каталитическая газификация твердого топлива, а также других органических материалов позволяет при среднетемпературном термолизе значительно упростить конструкцию газогенераторов без снижения КПД установок. Основной трудностью решения этого вопроса является разработка катализатора для конкретных видов и типов органических материалов.

В экспериментах в качестве исходного сырья использовались различные органические материалы биогенного происхождения: верховой и низинный типы торфа, органический сапропель, композиции торфа с глинистыми материалами.

Процесс термолиза твердого топлива представляет собой совокупность ряда последовательных и параллельных реакций, которые вследствие сложности строения их элементарных структурных единиц, протекают в несколько стадий. Эти стадии включают определенный ряд однотипных групп реакций со специфическими кинетическими закономерностями. Торф сравнительно простым путем может быть разделен на группы веществ с характерными только для них химическими свойствами. Поэтому появляется реальная возможность изучения механизма термического разложения и подбора опти-

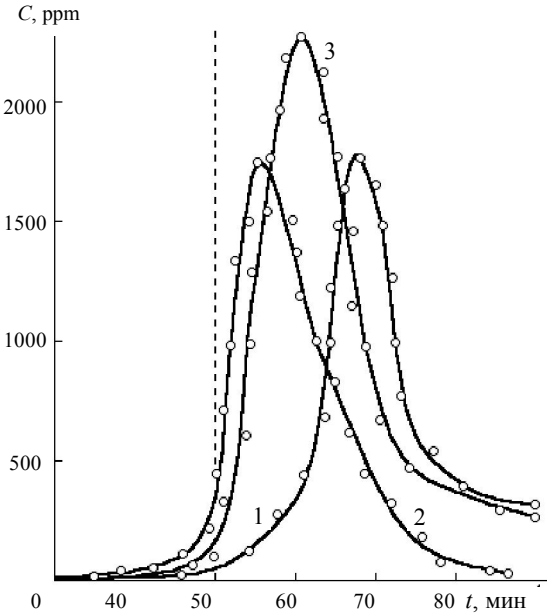


Рис.1. Зависимость концентрации углеводородов *C* от времени *t* при газификации верхового пушицево-сфагнового торфа в присутствии катализаторов на основе никеля (1), платины (2) и палладия (3)

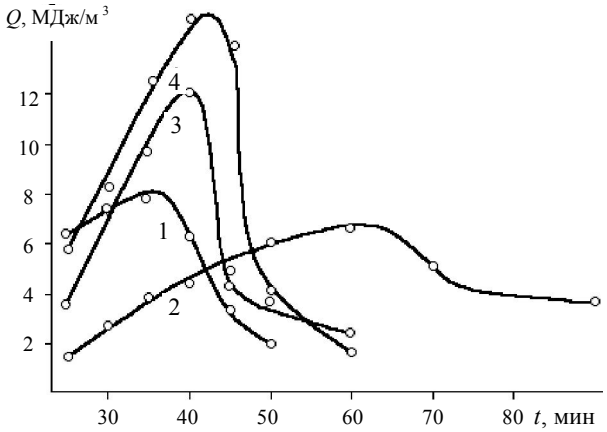


Рис.2. Зависимость теплотворной способности газа *Q* без катализатора (1) и при использовании кислот Льюиса $NiCl_2$ (2), $ZnCl_2$ (3), $AlCl_3$ (4)

мальной сырьевой базы для создания высокопроизводительных газогенераторных установок.

При нагреве выше 250-275 °С органические составляющие торфа и сапропеля подвергаются деструкции с образованием ряда летучих компонентов, способных к дальнейшему взаимодействию друг с другом, веществами, вводимыми в реакционную смесь, и с исходными субстратами. Возможны также и реакции внутримолекулярного распада. Но при деструкции органических составляющих торфа получаются, в основном, моноуглеродные продукты.

Процессы газообразования при термолизе имеют достаточно высокие энергии активации, и для их осуществления необходимы значительные температуры. Введение катализатора в реакционную систему обеспечивает протекание реакций с меньшими энергиями активации и соответственно при меньших температурах.

К настоящему времени разработано большое число каталитических систем, причем подавляющее их большинство создано на основе *d*-элементов (в основном, металлов платиновой группы). Газификация торфа в присутствии катализатора на основе фталоцианина никеля (рис.1, кривая 1) показывает, что он существенного воздействия на процесс конверсии топлива не оказывает. В его присутствии при температуре 300-350 ºС происходит полукоксование (бертинирование), а состав и содержание газообразных продуктов практически такое же, как при газификации без катализатора. Платина, нанесенная на оксид алюминия (рис.1, кривая 2), интенсифицирует окисление пиролизных газов торфа и не влияет на выход углеводородов. Необходимо отметить, что в данном случае происходит полное окисление торфа и выделение газов заканчивается. Использование палладиевого катализатора (рис.1, кривая 3) при обработке горючих газов приводит к значительному повышению выхода углеводородов. Их содержание в выделяющейся газовой смеси примерно в 1,5 раза выше, чем при газификации торфа без катализатора.

Одним из перспективных направлений в получении горючего газа из торфа и дру-

гих органических материалов является его газификация в присутствии кислот Льюиса. При таком виде газификации в качестве каталитических систем используются хлориды металлов $AlCl_3$, $ZnCl_2$ и $NiCl_2$, нанесенные пропиткой из спиртового раствора в количестве 1 % от массы образца торфа. В этом случае носителем катализатора является сам органический субстрат.

Исследования термолиза торфа, пропитанного солями металлов, при температурах 300-350 °С, показывают, что в случае непосредственного контакта катализатор ускоряет не только образование горючих газов, но и термическую деструкцию органического вещества торфа в целом.

При газификации торфа в присутствии хлорида никеля (рис.2, кривая 2) теплота сгорания газа существенно не меняется (рис.2, кривая 1). Однако необходимо отметить, что время выделения газа при этом возрастает примерно в 2 раза. При проведении газификации торфа в присутствии хлорида цинка (рис.2, кривая 3) и хлорида алюминия (рис.2, кривая 4), наблюдается резкое увеличение теплоты сгорания выделяемого газа.

Более эффективным способом каталитического воздействия на газификацию является перевод процесса в гомогенные условия, так как при этом снимается диффузионное торможение на стадиях взаимодействия торф – кислород. Такой эксперимент позволит определить максимально возможную эффективность того или иного вида каталитической системы, а также оптимальную концентрацию катализатора. При газификации в среде высококипящего органического растворителя в присутствии растворимых катализаторов сначала происходит растворение органического компонента торфа или сапропеля, а затем процесс протекает в гомогенных условиях.

Основной проблемой, сдерживающей применение такого подхода к вопросам термической деструкции органических материалов, является отсутствие достаточно дешевых и экологически безопасных растворителей с высокой температурой кипения. Но метод жидкофазного термолиза можно применять для научного обоснования потенциальных возможностей газификационных процессов, происходящих при термическом разложении твердых топлив.

Некоторые химические соединения, входящие в состав природных минеральных материалов, золы растений и топлива, также не остаются инертными при термической обработке. Так, например, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, аммиак и др. существенно влияют на процессы термолиза твердых топлив. Эффект действия зольных элементов, являющихся естественной составной частью растений или топлива, и влияние специально вводимых в топливо добавок зависят от состава минеральных примесей, сопутствующих органической части, и от химического состава добавок. Степень воздействия минеральной части на процесс термического распада и образования новых соединений зависит, кроме прочего, и от заданных параметров термической обработки.

В качестве минеральных добавок использовались глинистый мергель и озерно-болотная глина, залегающие под слоем торфа или находящиеся вблизи торфяных месторождений. Они вносились в низинный торф (степень разложения $R = 30$ %), предварительно раздробленный до размеров 3-5 мм, в количестве 5 % от массы абсолютно сухого вещества торфа.

При проведении газификации в жидкой фазе удалось установить, что применение природных минеральных материалов позволяет значительно повысить концентрацию углеводородов в горючем газе (рис.3). При этом максимальная концентрация метана возрастает на 30 %, этана в 3-3,5 раза, пропана в 3,8-4 раза. Кроме того, сокращается время процесса газификации. Таким образом, при некотором увеличении зольности твердого топлива, можно существенно повысить теплотворную способность и интенсифицировать процесс его газификации (или сжигания). В этом случае минеральные материалы сами являются «природными каталитическими системами».

Исследование глинистого мергеля и глины методами электронной микроскопии показало, что в их элементный состав вхо-

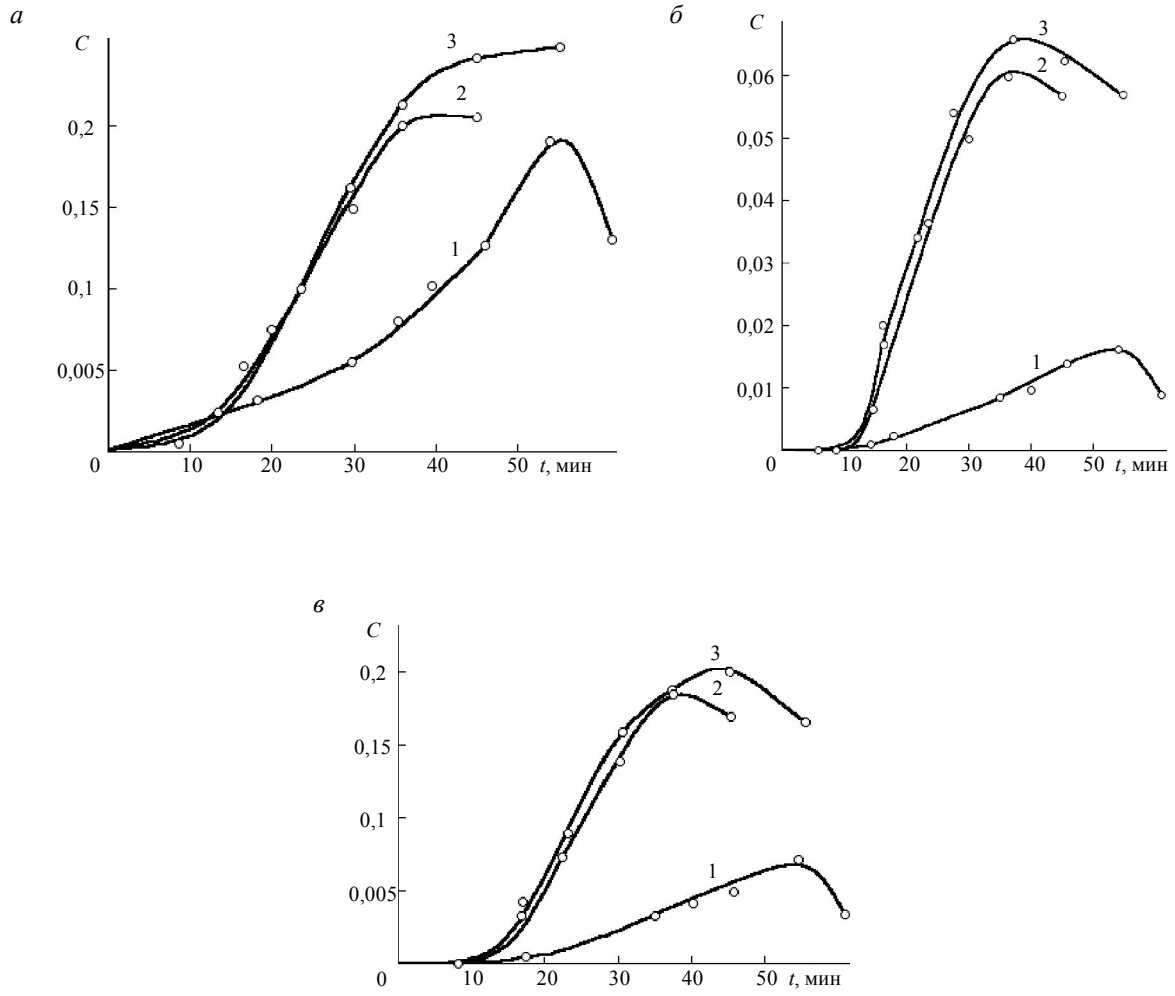


Рис.3. Кинетическая зависимость текущей относительной концентрации метана (*а*), этана (*б*) и пропана (*в*) в пиролизном газе, полученном при термическом разложении низинного торфа (1) и торфоминеральных композиций: торфа с глинистым мергелем (2) и озерно-болотной глиной (3)

дят алюминий, железо, кальций и т.д. Но, по предварительным оценкам, эффективность применения того или иного типа минерального глинистого материала, кроме состава, будет зависеть и от способа внесения его в торф. С нашей точки зрения, наиболее приемлемо формование (прессование, экструзия, окатывание и т.п.) предварительно подготовленной органоминеральной смеси. В этом случае контакты между реагирующими компонентами позволят значительно ускорить реакции термолиза и газообразования. Большого внимания заслуживает технологичность получения и применения такого вида топлива. Добавки минеральных компонентов значительно снижают начальную влажность, необходимую для экструзионного формования композиции.

Выводы

Проведенные исследования показали перспективность газификации твердого топлива (в частности, торфа) в композициях с минеральным глинистым сырьем. Минеральный материал значительно интенсифицирует процесс, выполняя роль каталитической системы. Широкое распространение глинистых материалов лишь незначительно увеличит затраты при внедрении технологии на промышленных предприятиях. В разра-

батываемой схеме газификации в общей структуре пиролизного газа большой удельный вес начинают занимать углеводороды, что способствует повышению эффективности функционирования газогенераторных установок. Применение эффективных каталитических систем снижает агрессивность выбросов вредных веществ в атмосферу. Из всех исследованных биогенных материалов для получения горючего газа наиболее эффективным оказался органический сапропель.

Выполнено теоретическое обоснование научных исследований, в которых рассматривается возможность дальнейшей химической переработки горючего газа.