

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ ЛЬНОПЕРЕРАБОТКИ

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман

Тверской государственной технической университет, г. Тверь

В статье представлены результаты исследования процесса быстрого пиролиза отходов льнопереработки в присутствии катализатора ZSM-5 импрегнированного переходными металлами и металлами платиновой группы. В присутствии металлосодержащих цеолитных катализаторов повышается содержание метана, этилена, водорода и углекислого газа в составе пиролизного газа, что связано с крекингом летучих продуктов, проходящих через слой нагретого катализатора. Катализатор 2% Co-ZSM-5 показал высокую активность в процессе деоксигенирования поскольку его применение приводило к увеличению низшей объемной теплоты сгорания получаемого газа в 1,3-1,5 раз, а также к снижению содержания смол до 0,01 % (масс.).

Ключевые слова: отходы, лен, костра, быстрый пиролиз, цеолиты, металлы

Ограниченность ископаемых видов топлива, экологические проблемы их использования и постоянный рост цен на традиционные энергоносители создает предпосылки для научного поиска новых источников энергии [1].

Потенциальной альтернативой ископаемого топлива являются отходы растительной биомассы в связи с их возобновляемостью, широким распространением, а также постоянством баланса CO₂ в атмосфере при их использовании в энергетических целях [2].

Как показывает мировой опыт, сельскохозяйственные отходы растительного происхождения могут быть использованы для получения тепловой и электрической энергии, что подтверждается большим количеством опытно-промышленных установок в таких странах мира, как Дания, Швеция, Испания, Германия, Польша, Канада, США, Китай и др. [3]. Количество отходов растениеводства в Российской Федерации, которые могут свободно использоваться в энергетических целях без ущерба для нужд сельского хозяйства, превышает 50 млн т.у.т./год [4].

В северо-западном регионе РФ имеются большие, постоянно возобновляемые запасы льняной костры, которые в настоящее время не используются. Несмотря на большое количество отходов растительной биомассы, использование биомассы в энергетических целях имеет много трудностей, что связано с видовыми различиями, невысокой теплотой сгорания биомассы, высокой влажностью биомассы, изменчивостью ее

состава даже в пределах одного вида [5]. Поэтому до сих пор не создана индустриализированная и эффективная технология переработки отходов растительной биомассы в энергетических целях, которая могла бы конкурировать с традиционной энергетикой [6].

Разработка технологий, направленных на использование отходов биомассы для получения максимального практического эффекта, весьма актуальна в настоящее время и осуществляется многочисленными рабочими группами с использованием различных методов и подходов [7].

Отходы растительной биомассы могут быть преобразованы в ценные продукты и биотопливо с использованием различных термических, физико-химических и биологических процессов [8]. Для производства этих продуктов возможно использование сырья растительного происхождения как одного из альтернативных способов получения различных углеводов [9]. Таким образом, разработка фундаментальных основ эффективного способа переработки, позволяющего использовать биомассу в энергетических целях, по мнению авторов, является актуальной задачей современности.

Изучение процесса пиролиза представляет большой интерес, так как этот способ требует наименьших капитальных затрат среди множества вариантов промышленной реализации существующих способов термической обработки. Важным аспектом пиролиза является то, что все продукты, полученные в процессе, могут быть использованы для снижения энергоемкости процесса [10].

Быстрый пиролиз, по мнению многих исследователей [7], является одним из наиболее эффективных способов переработки отходов растительного сырья, поскольку обладает такими преимуществами, как: низкое содержание смол в летучих продуктах; возможность создания автономных мобильных электростанций замкнутого цикла, работающих в непрерывном режиме; возможность управления конверсией в целевые продукты за счет управления временем пребывания сырья в зоне нагрева.

Тем не менее, несмотря на возможную перспективность, метод быстрого пиролиза не лишен недостатков. Несмотря на относительно низкое содержание смол в газообразных продуктах, для стабильной работы газозлектрических генераторов требуется их дополнительная «тонкая» очистка. Кроме того, высокое содержание кислорода в составе образующихся жидких продуктов быстрого пиролиза приводит к повышенной кислотности, агрегативной неустойчивости во времени, низкой растворимости в углеводородных топливах и т. д. [11].

По мнению авторов, наиболее эффективным подходом к повышению эффективности процессов пиролиза является стратегия, включающая две стадии переработки растительного сырья. Первый этап связан с химической переработкой, которая направлена на получение ценных химических продуктов – фурфурола, ванилина и сиреневого альдегида, а также производных фенилпропана (гваяцил- и

сирингилпропанолов). На втором этапе предполагается использовать быстрый пиролиз со стадией термokatалитического обессмоливания [12].

Как правило, повышение эффективности процесса пиролиза, а также качества получаемых конечных продуктов в основном решается за счет использования катализа [13]. Одним из перспективных методов переработки и повышения качества жидких фракций, получаемых при термической переработке биомассы, является метод каталитического газового крекинга.

Каталитический крекинг обеспечивает процессы обескислороживания путем одновременной дегидратации, декарбоксилирования и декарбонилирования, протекающих в присутствии цеолитных катализаторов [14].

Модернизация и изменение химического состава цеолита посредством внесения активной металлической фазы может повлиять на свойства жидких фракций и газообразных продуктов термической переработки биомассы [15], а мезопористая структура синтетического промышленного цеолита делает его эффективным катализатором термического разложения смол. Использование ZSM-5 в качестве носителя активной фазы в процессах термодеструкции чаще всего встречается в современных публикациях [8], поэтому экспериментальное изучение влияния ZSM-5 импрегнированного переходными металлами на процессы деоксигенации летучих продуктов быстрого пиролиза отходов льнопереработки представляет научный и практический интерес.

Методы и методики

В качестве отходов льноперерабатывающих производств взяты образцы костры льна с размером частиц костры льна от 1 до 2 мм с исходной влажностью 4,5%, зольностью 4,1% и низшей удельной теплотой сгорания – 17,25 кДж/г.

Для изучения процесса быстрого пиролиза была использована лабораторная установка с шнековым питателем, проходящим через трубчатый реактор, обогреваемый индукционной печью с зоной нагрева длиной 10 см. Расчетное время нахождения частиц сырья в нагретой зоне, составляло 4 - 5 с при скорости нагрева сырья около 500°C/с. Температурный диапазон исследований процесса пиролиза был одинаков для обоих случаев и находился в интервале от 500 до 700 °C. Массовые доли продуктов быстрого пиролиза определялись гравиметрически.

Состав газообразных продуктов определялся с использованием газохроматографического комплекса на основе хроматографов Газохром 2000 и Кристаллюкс 4000М.

В рамках исследования проведено изучение влияния цеолита ZSM-5 на состав и свойства продуктов пиролиза отходов переработки льна в диапазоне температур 350-750 °C.

В работе был использован цеолит марки ZSM-5 производства «Sorbis Group» (г. Гонконг) в нативной форме, а также его производные представляющие образцы цеолита с импрегнированными водной пропиткой соединений металлов Pt, Pd, Ni в диапазоне концентраций от 0,1 до 10% (масс.).

В ходе процесса быстрого пиролиза отходов льна катализатор помещался в отдельную печь с контролируемой температурой при варьировании температур слоя катализатора от 350 до 750 °С. Температура реактора быстрого пиролиза в проделанной серии опытов составляла 700 °С, при времени удерживания сырья в зоне нагрева около 4 с. Масса отходов переработки льна составляла 10 г, а масса катализатора – 3 г. Катализатор заворачивался в несколько слоев стеклоткани и помещался на закрепленную в середине печи решетку. Предварительно печь была откалибрована по температуре, при этом термопара помещалась в середину слоя катализатора.

В ходе исследования был выполнен синтез и исследование цеолитных катализаторов ZSM-5 содержащих переходные металлы (Fe, Co, Ti, V, Mn, Zn, Cu, Cr) с ранее установленной 2% концентрацией в процессе деоксигенирования летучих продуктов термолиза отходов льнопереработки при найденных ранее оптимальных условиях.

Результаты и обсуждения

В рамках исследования было подробно изучено влияние печи термокаталитической очистки, незаполненной катализатором на объем и теплоту сгорания газообразных продуктов в процессе быстрого пиролиза костры льна. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из данных рисунка 1а с ростом температуры печи термокаталитической очистки увеличивается объем газообразных продуктов. Для сравнения в таблицу добавлены данные с использованием печи нагретой до 750 °С без использования катализатора. Нагретая печь без использования катализатора также приводила к увеличению объема газообразных продуктов пиролиза, но в существенно меньшей степени, к тому же ее использование приводило к незначительному снижению теплоты сгорания за счет увеличения доли низкомолекулярных продуктов (см. рисунок 1б).

Теплота сгорания газообразных продуктов при использовании синтетического цеолита ZSM-5 возрастает в диапазоне от 350 до 700 °С и далее при увеличении температуры до 750°С практически не изменяется. Это объясняется тем, что с ростом температуры происходит увеличение концентрации углеводородов C₁-C₃ (см. рисунок 2).

Цеолит ZSM-5 также увеличивал содержание этилена, водорода и диоксида углерода, что вероятно связано с процессами крекинга летучих продуктов проходящих через слой нагретого до высоких температур катализатора. Оптимальной температурой для получения больших

объемов горючих газов с высокими значениями теплоты сгорания является температура 700 °С.

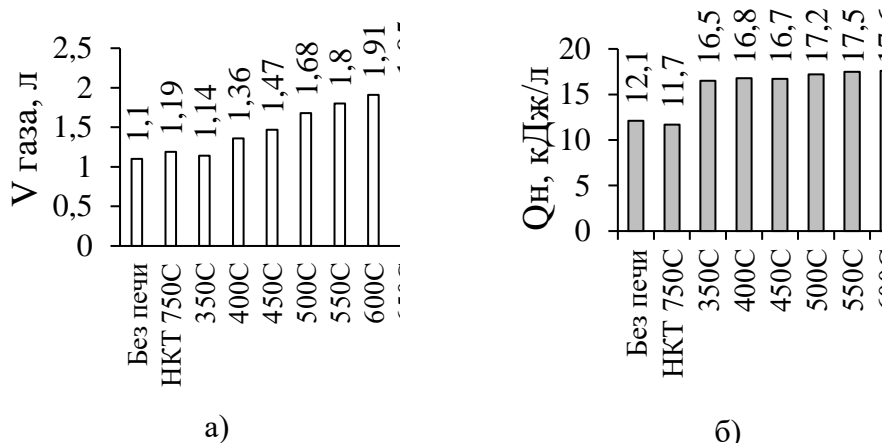


Рис. 1. Влияние стадии термодаталитической очистки на объем (а) и теплоту сгорания газообразных продуктов (б) в процессе быстрого пиролиза костры льна



Рис. 2. Влияние ZSM-5 на состав газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна при различных температурах (масса сырья 10 г, температура основного реактора быстрого пиролиза 700 °С, время удерживания сырья в зоне нагрева 4,4 с)

Данная температура способствует существенному снижению содержания смол в составе газообразных продуктов с 0,6% до 0,16% масс. Поэтому дальнейшее сравнение влияния вида активной металлической фазы катализатора на эффективность стадии термической очистки (деокисигенирования) была проведена при этой температуре.

В рамках этапа осуществлен синтез и исследование цеолитных катализаторов ZSM-5 содержащих металлы Pt, Pd, Ni в диапазоне от 0,1 до 10% масс, в процессе деокисигенирования летучих продуктов термолиза отходов растениеводства. Катализаторы были получены

посредством водной пропитки синтетического цеолита ZSM-5 хлоридами соответствующих металлов.

Согласно полученным экспериментальным данным, при увеличении концентрации металлов Pt, Pd и Ni от 0,1 до 2% (масс.) из расчета на массу цеолита происходил рост содержания метана в составе пиролизного газа. В области концентраций металлов от 5 до 10% происходило увеличение концентрации водорода, что приводило к некоторому снижению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа.

Согласно полученным экспериментальным данным, можно сделать вывод о том, что оптимальное содержание металла в синтетическом цеолите ZSM-5 составляет 2%, поскольку данная концентрация обуславливает максимальное значение теплоты сгорания газообразных продуктов при низком содержании смол в получаемом газе. Сравнение активности Ni, Pt и Pd в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза представлено на рисунок 3. Согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что активность Pt и Pd превышает активность Ni в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза. Однако, учитывая их высокую стоимость, экономически более оправдано использование более дешевых металлов.

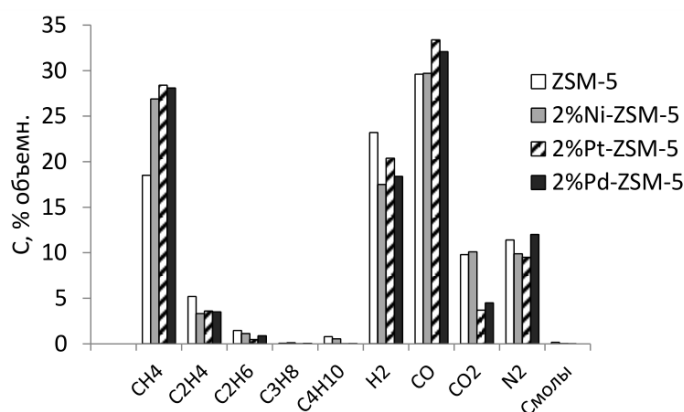


Рис. 3. Влияние типа металла на состав газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна

Результаты исследования цеолитных катализаторов ZSM-5 содержащих переходные металлы (Fe, Co, Ti, V, Mn, Zn, Cu, Cr) с ранее установленной 2% концентрацией в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза костры льна представлены на рисунке 4.

Такие металлы как Zn, Ti, V, Mn и Cr при внесении в матрицу цеолита приводили к некоторому увеличению содержания смол в газообразных продуктах по сравнению с использованием исходного

ZSM-5, тем не менее применение этих металлов приводило к увеличению выхода CO и H₂, а также к некоторому снижению концентрации CO₂.

Напротив внесение в матрицу цеолита Pd, Pt, Cu, Fe, Ni и Co снижало концентрацию смол и приводило к увеличению концентрации углеводородов C₁ - C₄. Использование данных металлов при синтезе цеолитного катализатора и дальнейшее использование для термокаталитической очистки летучих продуктов быстрого пиролиза приводило к снижению концентрации монооксида углерода и водорода, а также характеризовалось некоторым увеличением концентрации диоксида углерода. Изученные в рамках этапа работ металлы по активности в процессе деоксигенирования можно расположить в следующий ряд по убыванию: Pd > Pt > Co > Cu > Ni > Fe > Cr > Mn > V > Ti > Zn.

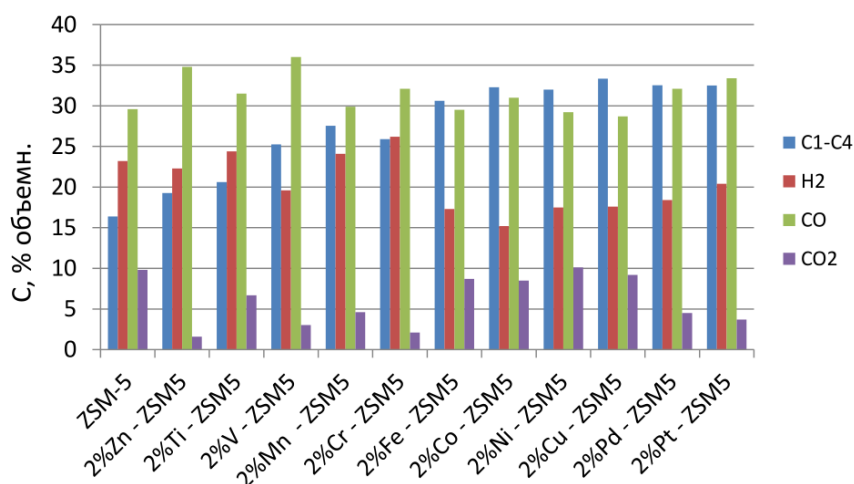


Рис. 4. Влияние вида металла импрегнированного в матрицу цеолита

Учитывая вышесказанное, а также экономические соображения наиболее подходящим является кобальтосодержащий цеолитный катализатор 2%Co-ZSM-5. Следует отметить, что катализатор 2%Co-ZSM-5 показал высокую активность в процессе деоксигенирования поскольку его применение приводило к увеличению низшей объемной теплоты сгорания получаемого газа в 1,3 - 1,5 раз, а также к снижению содержания смол до 0,01 % (масс.).

Заключение

В ходе исследования процесса термокаталитической очистки летучих продуктов быстрого пиролиза костры льна на основе цеолитного катализатора ZSM-5 импрегнированного различными металлами можно сделать следующие выводы:

- 1 Использование стадии термокаталитической очистки от смол в интервале температур 350-700°C приводило к увеличению объема и теплоты сгорания газообразных продуктов быстрого пиролиза;

- 2 По активности в процессе деоксигенирования можно расположить в следующий ряд по убыванию: Pd > Pt > Co > Cu > Ni > Fe > Cr > Mn > V > Ti > Zn;
- 3 Катализатор 2%Co-ZSM-5 показал высокую активность, что приводило к увеличению теплоты сгорания получаемого газа в 1,3–1,5 раз, а также к снижению содержания смол до 0,01 % (масс.).
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (20-69-47084).

Список литературы:

- 1 Martins F., Felgueiras C., Smitkova M. et al. Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries // *Energies*. 2019. V. 12 P. 964.
- 2 Reid W.V., Ali M.K., Field C.B. // *Glob Change Biol*. 2020.V. 26, P. 274.
- 3 Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Трибой А.В. Перспективы выращивания и использования энергетических растений // Аналитическая записка БАУ, 2014. V10, С. 15-16.
- 4 Caraschi J.C., Goveia D., Dezajacomo G., Prates G.A. // *Floresta e Ambiente*, 2019, 26 (Spec # 2), DOI:10.1590/2179-8087.043318
- 5 Nunes L., Godina R., Matias J. // *Sustainability*. 2019. V. 11. P. 528.
- 6 Hua X., Gholizadeh M. // *J. Energy Chem*. 2019. V.39. P. 109.
- 7 Bhoi P.R., Ouedraogo A.S., Soloiu V., Quirino R., // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. V. 121 P. 109676. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115668
- 8 Ross K., Mazza G., // *Int. J. Mol. Sci*. 2010, V. 11. P. 4035-4050.
- 9 Chowdhury Z.Z. et al.// *Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste*. 2017. P. 4-5.
- 10 Ozcimen D., Ersoy-Mericboyu A.// *Renew. Energy*. 2010. V. 35. P. 1319–1324.
- 11 Lugovoy Y., Chalov K., Stepacheva A., Kosivtsov Y., Sidorov A., Sulman M., // *Chemical Engineering Transactions*. 2021. V. 86, P. 79-84.
- 12 Ratnasari D. K.; Bijl A.; Yang W.; Jönsson P. G.// *Catalysts*. 2020. V.10 P. 868.
- 13 Liang J., Shan G., Sun Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 139. P. 110707.
- 14 Mati A., Buffi M., Dell’Orco S., Ramiro M.P., Kersten S.R.A., Chiaramonti D. // *E3S Web of Conferences*. 2021. V. 238. P. 01009.

Об авторах:

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: pn-just@yandex.ru

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской

государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: tschalov-kv@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, г. Тверь, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

THERMOCATALYTIC CLEANING OF VOLATILE PRODUCTS OF FAST PYROLYSIS OF FLAX PROCESSING WASTE

Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, Yu.Yu. Kosivtsov, M.G. Sulman

Tver State Technical University

The article presents the results of a study of the process of rapid pyrolysis of flax processing waste in the presence of a ZSM-5 catalyst impregnated with transition metals and platinum group metals. In the presence of metal-containing zeolite catalysts, the content of methane, ethylene, hydrogen, and carbon dioxide in the composition of the pyrolysis gas increases, which is associated with the cracking of volatile products passing through the heated catalyst bed. The 2%Co-ZSM-5 catalyst showed high activity in the deoxygenation process, since its use led to an increase in the net volumetric calorific value of the resulting gas by 1.3-1.5 times, as well as to a decrease in the resin content to 0.01% (wt.).

Keywords: *waste, flax, shive, fast pyrolysis, zeolites, metals*