

УДК 621.311: 502.504

В.В. БЕРЕЗЮК, А.И. ЯКОВЛЕВ*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ТОПЛИВ ИЗ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ**

Рассмотрен новый метод получения экологически чистых жидких топлив из растительной биомассы. Топлива не содержат серу, а выделяющийся при их горении диоксид углерода вновь участвует в росте растений. Топлива получают из продуктов газификации биомассы воздухом при невысоком давлении и температуре с использованием процесса синтеза углеводов по методу Фишера – Тропша. Обсуждаются проблемы экономии ресурсов горючих ископаемых и денежных ресурсов, затрачиваемых на их покупку. Исследуется возможность переработки и использования для получения энергии доступных природных органических материалов и их твердых органических отходов.

Ключевые слова: биомасса, газификация, синтез, топливо, процесс Фишера – Тропша, переработка.

Введение

В настоящее время энергетические потребности мира составляют ~ 11 – 12 млрд. т условного топлива (у. т.) и удовлетворяются за счет нефти и газа на 58 – 60 %, угля - на 30 %, гидро- и атомной энергии - на 10 – 12 % [1]. Применение возобновляемой растительной биомассы для производства жидких топлив целесообразно и даже необходимо в связи с ограниченностью запасов нефти. По данным XIII Нефтяного конгресса (1991 г.), разведанные запасы нефти в мире оцениваются в 140 – 145 млрд. т (160 млрд. м³), которых при современном потреблении нефти в мире может хватить на 35 – 45 лет. Ресурсы ежегодно возобновляемой растительной биомассы энергетически в 25 раз превышают добычу нефти [2]. В настоящее время сжигание растительной биомассы составляет ~ 10 % от потребляемых энергоресурсов (примерно 1 млрд. т у. т. или 0,7 млрд. т нефтяного эквивалента (н. э.)), в будущем ожидается существенное расширение использования биомассы в виде продуктов ее переработки (жидких, твердых топлив и др.), и в первую очередь отходов, которые скапливаются и разлагаются, загрязняя окружающую среду [2]. На фоне быстрого роста цен на нефть данный процесс весьма перспективен.

Во всем мире интенсивно ведутся работы по поиску возможностей производства топлив из растительного масла, которое можно было бы использовать непосредственно и как добавку к традиционным топливам. Особое внимание уделяется технологии получения биодизельного топлива в процессе его синтеза из растительного масла и метанола [3]. Полученные топлива могут быть использованы в

современных дизельных двигателях (биодизелях), в тепловых биогазовых установках, обычных бензиновых двигателях в области аэрокосмической техники, а также в агропромышленном комплексе и сельском хозяйстве. При этом общая мощность и крутящий момент для большинства двигателей практически не изменяются, хотя расход топлива на 5 – 7 % выше.

Постановка задачи

Существует задача получения компонентов жидких топлив из растительной биомассы. Ранее она решалась, но есть вопросы, которые хотелось бы рассмотреть и исследовать.

1. Количество исходного сырья, необходимое для получения 1 т компонентов жидкого топлива.

2. Изменение выхода жидких углеводородов при изменении состава взятого до опыта газа, при невысокой температуре, при невысоком давлении (0,1 МПа), при повышении его до 1 МПа.

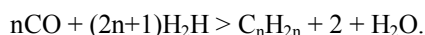
3. Влияние повышения давления и применения различных катализаторов на общий КПД синтеза жидкого топлива.

Решение задачи

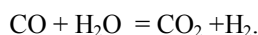
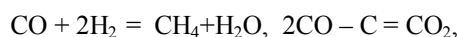
Описание рассматриваемых процессов. Газификация воздухом (при неполном сгорании) – известный технологический процесс переработки твердого органического сырья – биомассы: соломы, торфа, бурого угля, отходов кукурузы, хлопка и др. Газификация и сжижение биомассы происходят как в присутствии, так и в отсутствие окислительных (O₂), (воздух) и восстановительных (CO, H₂) газов

[1]. При нагревании биомассы происходит распад углеродсодержащих молекул с образованием ряда газообразных, жидких и твердых продуктов. Специфические продукты реакции определяются температурой реакции, тепловой мощностью, степенью измельчения и типом биомассы, а также присутствием неорганических примесей и катализатора.

Синтез углеводородов из CO и H₂ на гетерогенных катализаторах (синтез Фишера – Тропша) в настоящее время рассматривается как реальная альтернатива их получению из нефти. Процесс представляет собой совокупность последовательных и параллельных, протекающих на поверхности гетерогенного катализатора. Основными являются реакции гидрополимеризации CO с образованием парафинов и олефинов [4]:



Побочные реакции – прямое гидрирование CO в метан и реакция водяного газа, интенсивно протекающая на железных катализаторах:



Максимальный теоретически возможный выход углеводородов из 1 м³ синтез – газа состава CO : H₂ = 1 : 2 составляет 208 г [4].

В промышленности для процесса Фишера – Тропша [2] синтез – газ получают каталитической конверсией метана с водяным паром при невысоких температурах.

Возможности получения компонентов жидких топлив из растительной биомассы, посредством ее газификации и синтеза из газа жидких углеводородов в общем виде представлены на рис. 1 [3].

Биомассу превращают в жидкость, напоминающую тяжелую топливную нефть, путем реакции ее с восстановительными газами (оксид углерода и водород) в присутствии катализатора. Обычно необ-

ходимо давление 250 бар и температура 600 – 700°С [5]. Состав газа находится в пределах (%): CO 15–25, H₂ 12 – 15, CO₂ 7 – 12, N₂ 45 – 50. Может присутствовать небольшое количество других примесей, например CH₄.

Газы газификации воздухом в зависимости от исходного сырья [2] имеют следующий состав (%), представленный в табл. 1:

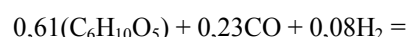
Таблица 1
Состав газов газификации воздухом

Исходное сырье, %	CO	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
Древесная щепа	28,1	15,4	6,8	0,5	46,3
Солома	15,4	14,8	13,2	0,2	53
Бурый уголь	25,5	14	6,2	0,2	51,7

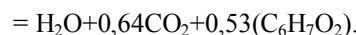
Как видно, азот содержится в больших количествах (45 – 55 %). Восстановительные газы путем пиролиза или окислительной газификации большего количества биомассы подготавливают к процессу сжижения.

Типичный процесс сжижения соломы (древесины) выражается следующей реакцией (данные Питтсбургского энергетического центра) [6]:

Биомасса



Сжиженная нефть



Солому (ее не нужно высушивать) размалывают в муку и смешивают с частью продуцированной нефти. В качестве катализатора добавляют карбонат натрия в количестве 5 % по массе. Смесь древесины, нефти, пара и катализатора подвергают первоначальному давлению 29 бар и нагревают до 300°С в течении часа для обеспечения 99 %-ного превращения соломы и выхода нефти 56 %. Данные методы были предложены ранее.

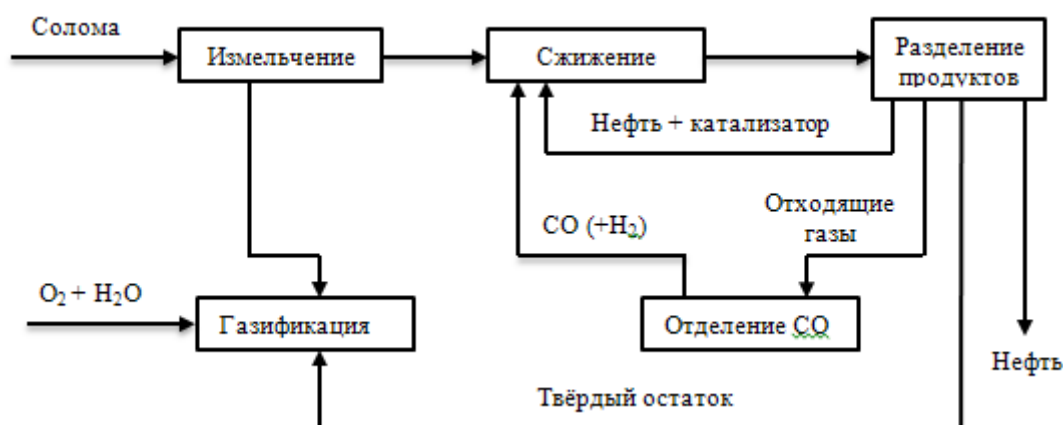
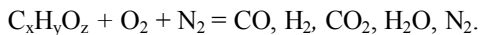


Рис. 1. Прямое сжигание растительной биомассы

Описание и анализ исследования. Рассмотрим протекание приведенных выше процессов при изменении исходных данных (температуры, давления, применяемых катализаторов, состава взятого до опыта газа). В процессе газификации биомассы ($C_xH_yO_z$) воздухом образовывается газ, содержащий оксид углерода, водород, диоксид углерода и азот [7, 8]:



Состав продуктов газификации напрямую зависит от исходного сырья (древесная щеп, солома, отходы технических культур, хлопка).

Процесс синтеза жидких углеводородов происходит из CO и H_2 . Каталитическая газификация биомассы проводится с помощью водяного пара с подводом тепла извне в трубчатых печах на никелевых катализаторах. В этом случае из 1 т биомассы получается 15 – 16 кг водорода, диоксид углерода отделяется. В процессе газификации израсходуется 10,3 кДж тепла на 1 молекулу водорода, а при сжигании 1 молекулы выделяется 28,5 кДж.

Рассмотрим синтез углеводородов из генераторных газов газификацией воздухом растительного сырья. В качестве аналогов газа газификации в настоящей работе используется смесь газов следующих составов (%): CO – 30, H_2 – 15, CO_2 – 5, N_2 – 50; CO – 15, H_2 – 20, CO_2 – 15, N_2 – 50; CO – 28, H_2 – 15, CO_2 – 7, N_2 – 45 [7, 8].

Применяемая опытная установка включает газификацию биомассы воздухом при 180 – 1500°C, очистку газа и синтез жидких углеводородов. Принципиальная схема установки показана на рис. 2 [9].

Согласно [5, 10] исследование проводится при давлениях 0,1 и 1 МПа и температурах от 180 до 300°C. Применяется промышленный кобальт (Co) – катализатор и катализатор, который готовится смешением основного карбоната кобальта с носителем. Все катализаторы восстанавливаются в потоке водорода при 450°C.

Co обладает значительной гидрирующей активностью, поэтому часть CO неизбежно превращается в метан. Эта реакция резко ускоряется с повышением температуры, поэтому кобальтовые катализаторы не могут использоваться в высокотемпературном процессе синтеза. Полученные результаты при атмосферном давлении и давлении 1 МПа, при разном составе взятого для опыта газа, представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Таблица 2
Результаты, полученные при атмосферном давлении

CO, %	H_2 , %	CO_2 , %	N_2 , %	C1	C2-C4	>C5	Общ-ий
30	-	67	-	6	22	41	69
30	5	15	50	3	9	64	64
15	15	20	50	8	9	35	52

Таблица 3
Результаты, полученные при давлении 1 МПа

CO, %	H_2 , %	CO_2 , %	N_2 , %	C1	C2-C4	>C5	Общ-ий
30	67	-	-	20	37	80	137
15	20	15	50	30	18	90	138
10	20	20	50	37	23	98	158

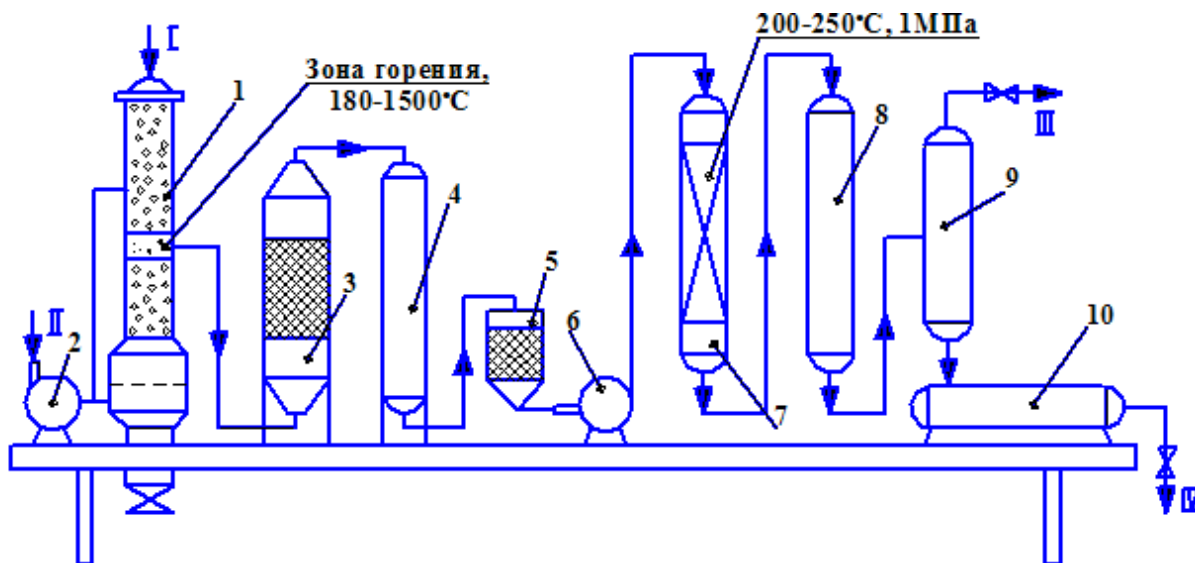


Рис. 2. Схема установки для получения жидкого топлива из растительной биомассы:
1 – газогенератор; 2 – воздушный компрессор; 3 – адсорбер; 4 – холодильник; 5 – фильтр тонкой очистки; 6 – компрессор; 7 – реактор; 8 – теплообменник; 9 – сепаратор; 10 – приемник жидкого топлива.
Линии: I – биомасса, II – воздух, III – отработанный газ, IV – синтетическое жидкое топливо

При увеличении давления с 0,1 до 1,0 МПа в присутствии Со – катализатора выход жидких углеводородов достигает 100 г/м³, без избыточного давления не превышает 60 г/м³. Если отнести этот выход к 1 кг использованной для газификации соломы (отходов древесины), то при 20%-ной влажности выход газа составит 2,5 – 3 м³/кг. Если принять выход углеводородов 2,75 м³/кг (в среднем), то из 1 т отходов можно получить от 135 до 160 кг жидкого топлива. При этом полученная углеводородная смесь содержит компоненты нефти, бензиновую и дизельную фракцию [5, 10].

Результаты исследования

В результате исследования установлено, что каталитической конверсией газа при 180 – 300° С можно получить компоненты жидкого топлива, бензиновые и дизельные фракции, хотя в газах синтеза содержится до 50 % азота. Процесс синтеза углеводородов обеспечивает высокую скорость превращения образовавшегося газа, изотермичность, эффективный отвод тепла. При этом потери катализаторов – минимальные.

Результаты синтеза жидких углеводородов из газов каталитической газификацией представлены в табл. 4 [5].

Таблица 4

Результат синтеза жидких углеводородов

CO, %	H ₂ , %	CO ₂ , %	C1	C2-C4	>C5	Общий
33	33	33	22	22	80	137
35	20	45	2	2	90	138
45	20	35	5	8	98	158

C1, C2-C4, >C5 – выход углеводородов г/м³

Выход жидких углеводородов из 1 м³ газа (состав в %: CO – 33, CO₂ – 33, H₂ – 33) достигает 114 – 117 г/м³, общий – 160 г/м³. Общий выход (с учетом газообразных продуктов) достигает 170 – 190 г/м³, аналогично процессу Фишера – Тропша [1] из CO – H₂. Газ каталитической газификации биомассы с водяным паром содержит также до 20 – 30 % CO₂. Азот воздуха в реакцию не вступал.

Схематически процесс показан на рис. 1, а состав сжиженной нефти дан в табл. 5 [3, 4].

Таблица 5

Состав и свойства сжиженной нефти

Состав, %			Свойства	
C, %	H ₂ , %	O ₂ , %	Плотность, г/см ³	Теплотворная способность, ГДж/т
76,1	7,3	16,6	1,1	31,4

При этих процессах 1 т компонентов жидкого топлива получается из 8 т исходного сырья [6]. Общий КПД синтеза жидкого топлива из исходного сырья (биомассы) составляет около 40 % (при 0,1 МПа) и около 60 % (при 1 МПа). Использование различных катализаторов (Со – катализатора, катализатора, который готовили смешением основного карбоната кобальта с носителем, никелевых катализаторов) значительно повысило селективность и выходы некоторых основных продуктов.

Выводы

1. Предложена методика получения жидкого топлива (нефти) из растительной биомассы (соломы, отходов технических культур и др.) при невысоком давлении и температуре.

2. Данная методика позволяет:

а) получить жидкие углеводороды в результате переработки растительного сырья посредством газификации и синтеза из газа. Эти компоненты можно использовать как в качестве топлива (обладают ~ на 50 – 55% свойствами нефти), так и для производства синтетических моющих средств;

б) экономить ресурсы горючих ископаемых путем замены их доступным органическим материалом;

в) обеспечить энергетические комплексы экологически чистыми топливными элементами [1], которые не содержат серу, а образующийся при их сгорании диоксид углерода вновь участвует в росте растений и не накапливается в атмосфере.

г) получить прибыль от малоценного (солома, отходы технических культур), вредного (бытовые и промышленные отходы) и трудноперерабатываемого сырья, не затрачивая денежные ресурсы на его покупку.

3. Полученные результаты представленного исследования дают возможность рекомендовать проводить процесс при как можно большем давлении, не повышая при этом температуру для увеличения показателей выхода углеводородов и общего КПД синтеза жидкого топлива.

Литература

1. Гелетуа Г.Г. Перспективы использования в Украине современных технологий термохимической газификации и пиролиза биомассы / Г.Г. Гелетуа, Т.А. Железная, И.И. Борисов, А.А. Халатов // Промышленная теплотехника. – 1997. – Т. 19, № 4,5. – 120 с.

2. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. Процесс Фишера – Тропша и оксо – синте / Э.А. Караханов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997. – Т. 19, № 3. – С. 7 – 69.

3. Кривцов В.С. Неисчерпаемая энергия.. Ветро-водородная энергетика: учеб. пособие для вузов / В.С. Кривцов, А.М. Олейников, А.И. Яковлев. – 4-е изд. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2007. – С. 462, 496 – 500.

4. Дубровін В.О. Біопалива (технології, машини і обладнання) / В.О. Дубровін. – К.: ЦТІ «Енергія і електрифікація», 2004. – 256 с.

5. Паушкин Я.М. Получение моторных топлив и водорода нетрадиционными методами из угля и биомассы / Я.М. Паушкин, С.Г. Головин, Е.Г. Горлов. – М.: Химия, 1985. – 322 с.

6. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья, термохимическая газификация [Текст] / Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаиш. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

7. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: учеб. для вузов / Под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986. – 496 с.

8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. для вузов / Н.Н. Лебедев. – 4-е изд. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

9. Гориславец С.П. Пиролиз углеводородного сырья / С.П. Гориславец, Д.Н. Тменов, В.И. Майоров; АН УССР, Ин-т газа. – К.: «Наук. Думка», 1977. – 307 с.

10. Фукс И.Г. Топлива и смазочные масла на основе растительных соединений / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов // Журн. рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. – 1993. – Т. 37, № 4. – С. 4 – 20.

Поступила в редакцию 1.04.2011

Рецензент: д-р техн. наук, проф., зав. кафедры электроснабжения городов В.А. Маляренко, Национальная академия городского хозяйства, Харьков.

ОТРИМАННЯ РІДКИХ ПАЛИВ ІЗ ПРОДУКТІВ ГАЗИФІКАЦІЇ ЗРОЩУВАЛЬНОЇ БІОМАСИ

В.В. Березюк, А.І Яковлев

Розглянуто новий метод отримання екологічно чистого рідкого палива із зрощувальної біомаси. Палива не містять сірки, а отриманий під час їх горіння діоксид вуглецю знову приймає участь в зростанні рослин. Паливо виходить із продуктів газифікації біомаси повітрям при низькому тиску і температурі з використанням процесу синтезу вуглеводнів по методу Фішера – Тропша. Обговорюються проблеми економії ресурсів горючих копалин і грошових ресурсів, витрачених на їх купівлю. Досліджується можливість переробки і використання для отримання енергії доступних природних органічних матеріалів і їх твердих органічних відходів.

Ключові слова: біомаса, газифікація, синтез, паливо, процес Фішера – Тропша, переробка.

PROVISION LIQUID FUELS FROM GASIFICATION PRODUCTS VEGETATIVE BIOMASS

V.V. Bereznyuk, A.I. Yakovlev

The new method of provision ecology clean liquid fuels from a vegetative biomass is considered. Fuel don't contain sulfur, and the dioxide of carbon allocated at their burning participates again in growth of plants. Fuel turn out from products of gasification of a biomass air at low pressure and temperature with use of process of synthesis of hydrocarbons on method Fisher – Tropsh. Problems of economy of resources of the combustible fossil and financial resources spent for their purchase are discussed. Possibility of processing and use for provision of energy of accessible natural organic materials and their firm organic waste is investigated.

Key words: biomass, gasification, synthesis, fuel, process of Fisher – Tropsh, procession.

Березюк Вікторія Владимировна – студентка кафедри енергоустановок и двигателей летательных аппаратов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина.

Яковлев Александр Иванович – д-р техн. наук, проф., профессор кафедры энергоустановок и двигателей летательных аппаратов, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Харьков, Украина.