

УДК 544.4

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНАЯ ГАЗИФИКАЦИЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА ПРОДУКТОВ ФЕРМЕНТАЦИИ БИОМАССЫ

© 2014 г. А. С. Федотов, Д. О. Антонов, В. И. Уваров, В. Н. Корчак,
М. В. Цодиков, академик И. И. Моисеев

Поступило 07.08.2014 г.

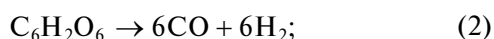
DOI: 10.7868/S0869565214340131

Газификация биомассы – важный мостик, связывающий углерод биомассы с продуктами основного органического синтеза [1]. Углеводные компоненты биомассы термически нестойки и подвергаются разрушению в довольно мягких условиях. Главные маршруты термоллиза включают в себя реакции с выделением углерода:



$$\Delta H = +92.40 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S = +293.88 \text{ э.е.}$$

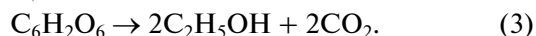
Стехиометрически возможен также термоллиз с образованием синтез-газа:



$$\Delta H = +612.06 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta S = +426.36 \text{ э.е.}$$

В настоящей работе впервые предложена и осуществлена двухстадийная схема газификации, позволяющая получать синтез-газ из углеводов любой биомассы, которую можно сбраживать.

В первой стадии исходное сырье подвергается ферментации:



Во второй стадии спирт и образовавшаяся углекислота вступают в катализируемый риформинг с образованием синтез-газа:



Найденные нами пористые керамические никель-кобальтсодержащие мембранные катализаторы позволяют превращать в синтез-газ не только этанол, но и побочно образующиеся сивушные

масла и кетоны [2–12], причем значительно более интенсивно, чем это происходит в традиционном реакторе с насыпным слоем катализатора такого же состава ввиду улучшенного массо- и теплообмена [13].

В качестве объектов исследования использовали образцы пористых керамических мембран, приготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, которые ранее были исследованы в процессе углекислотного риформинга метана [14]. В зависимости от задачи в качестве прекурсоров применяли порошки металлического Ni (ПНЭ-1 производства ООО НПФ “Материалы-К”, Тула), 5% металлического Al и смеси металлического Ni, содержащего алюминий, и оксида кобальта Co_3O_4 (ООО “Спектр-Хим”, “ч”, ГОСТ 4467-79) в различных соотношениях. Промышленные порошки никеля содержат 5% Al (АСД-4, СТО 436138-006-006). Получены готовые материалы с различным содержанием Ni и Co: соотношение Ni/Co равно 19, 4 и 1. В составе мембранного материала также присутствуют следы остаточного углерода графитовой пресс-формы, в которой происходило спекание мембран.

По конструкции такие мембраны представляют собой пористые, газопроницаемые трубки, у которых один конец запаян, а на другом, свободном, находится круглая шляпка большего диаметра для закрепления мембраны внутри реактора. Длина рабочей зоны (трубки) мембраны составляет 80 мм, внешний диаметр 16 мм, толщина стенки 3 мм, средний диаметр пор, установленный методами ртутной порометрии и “пузырька”, 1–3 мкм, пористость материала 40–60%.

Процесс углекислотного риформинга этанола (УРЭ) и модельной смеси продуктов ферментации (ПФ) проводили на мембранно-каталитической установке в проточном реакторе с установленной мембраной в следующих условиях: $EtOH/CO_2 = 1 : 5$, $T = 150\text{--}650^\circ C$, $W_{вход} - \text{до } 1500 \text{ л/ч}$, $P_{вход} = 1.1 \text{ атм}$, $P_{выход} = 1 \text{ атм}$, $EtOH(ПФ)/H_2O = 1 : 2$.

*Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева*

Российской Академии наук, Москва

*Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения*

*Российской Академии наук,
Черноголовка Московской обл.*

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова

Российской Академии наук, Москва

*Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

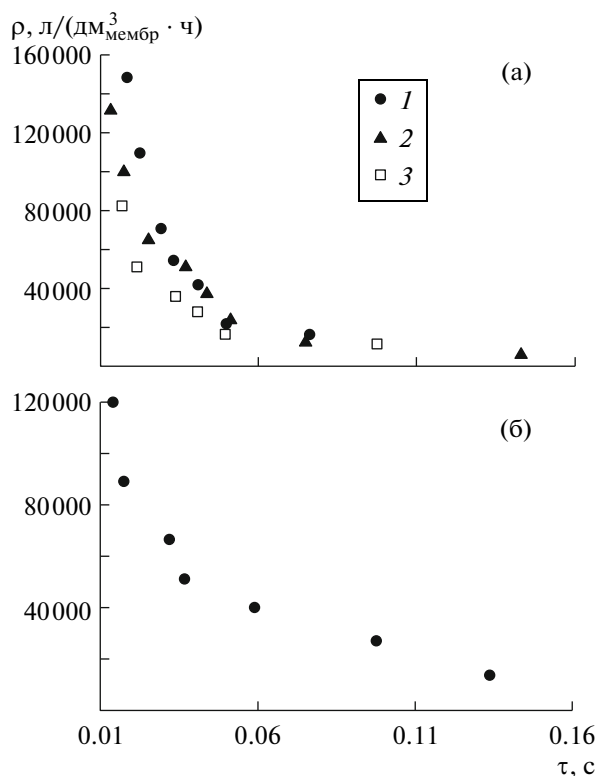


Рис. 1. Удельная производительность синтез-газа (ρ) в углекислотном риформинге этанола (а), 650°C , и продуктов ферментации (б), 700°C .

Здесь и на рис. 2 соотношение $\text{Ni}/\text{Co}_3\text{O}_4$ равно: 50 : 50 (1), 95 : 5 (2), 80 : 20 (3).

Состав исходной газовой смеси и продуктов реакции определяли on-line методом газовой хроматографии на хроматографе CHROM5 с использованием в качестве детектора катарометра, в качестве газа-носителя – аргона высокой чистоты (содержание аргона не менее 99.998 об. %, ТУ 6-21-12-94, расход 20 мл/мин) и двух хроматографических колонок. Наполнитель колонок – активированный уголь марки СКТ, который перед загрузкой в колонку обрабатывали паром с целью снижения адсорбционного объема микропор (длина колонки 1 м, диаметр 3 мм, размер частиц 0.2–0.3 мм). Концентрации газов определяли по калибровочным кривым с использованием программного обеспечения Экохром. Концентрацию исходного этанола, а также возможных оксигенатов находили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Varian 3400.

Последовательность протекания реакций в процессе УРЭ изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на установке, включающей гравиметрическую ячейку и высокоточные термовесы SETSYS Evolution, для регистрации изменения массы образца в ходе процесса, а также масс-спектрометр Omnistar GSD 301 для уста-

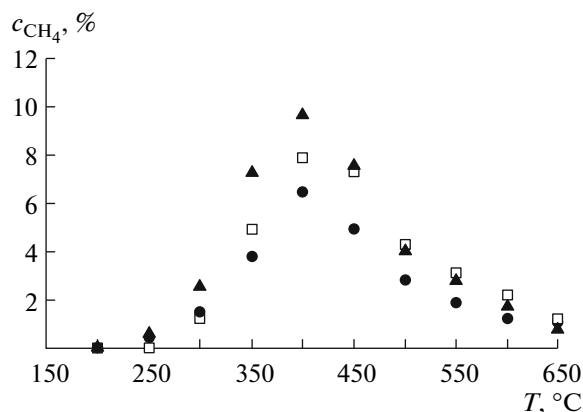


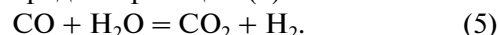
Рис. 2. Содержание метана в продуктах реакции при различных температурах углекислотного риформинга этанола.

новления изменения концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

Эксперименты по ТГА проводили с навеской гранулированного образца пористого мембранного материала Ni-Co (20–80%, $m_{\text{навески}} \approx 100$ мг, фракционный состав 0.25–0.5 мм) в температурном диапазоне 30 – 650°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в токе различных реагентов ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1 : 1$, CO_2), скорость 10 – 20 мл/мин.

Исчерпывающая конверсия этанола в процессе УРЭ на всех мембранах достигается при $\approx 400^\circ\text{C}$, в то время как на гранулах катализатора идентичного состава – при $\approx 700^\circ\text{C}$, что говорит о большей эффективности мембранных катализаторов по сравнению с гранулированным катализатором такого же состава.

Содержание Ni-Co-компонентов в мембране оказывает влияние на состав образующегося синтез-газа, в котором соотношение H_2/CO при 400°C возрастает вместе с увеличением содержания кобальта в образцах катализатора. На мембране, содержащей 5% Co, соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1.37$, в то время как на образце с 50% Co это соотношение равно 1.72. Отклонение от уравнения (4), вероятно, обусловлено образованием воды, которая, в свою очередь, взаимодействует с монооксидом углерода по реакции (5).



Увеличение содержания кобальта в составе пористой мембраны до 20% не приводит к существенному изменению ее активности в УРЭ. При более значительном увеличении содержания кобальтсодержащего компонента (до 50%) усиливается активность мембраны, в результате чего возрастает выход водородсодержащего газа (рис. 1а). Однако это различие выражено в меньшей степени по сравнению с конверсией метана, что, вероятно, связано с более высокой реакционной способностью этанола.

Таблица 1. Данные термогравиметрического анализа

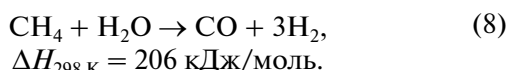
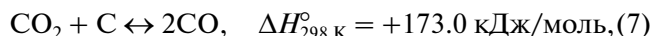
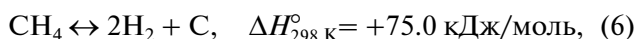
Способ обработки мембраны	Масса, мг · 10 ³		T, °C	Продукты реакции
	потеря	увеличение		
Восстановление водородом, обработка C ₂ H ₅ OH + CO ₂	–	–	300–400	H ₂ , CH ₃ CHO, CH ₄
	–	1	400–430	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O
	3.9	–	430–500	CO, H ₂
Обработка CO ₂	1.4	–	600–650	CO

Таблица 2. Состав продуктов высокоскоростного углекислотного риформинга этанола (650°C) и сивушных спиртов (700°C)

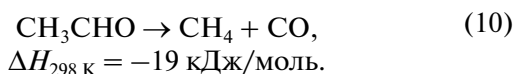
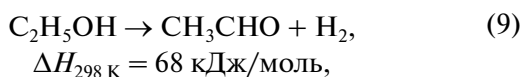
Продукты углекислотного риформинга	H ₂ , %	CO, %	CH ₄ , %	ρ, л/(дм ³ _{мембр} · ч)
Сивушные спирты	67.5	30.0	2.5	120000
Этанол	63.0	31.0	6.0	148500

Максимальная удельная производительность синтез-газа в УРЭ при 650°C достигнута на мембране состава Ni–Co₃O₄ (50–50%) и составляет ≈145 000 л/(дм³_{мембр} · ч).

Как видно из рис. 2, превращение этанола протекает с образованием метана, максимальное содержание которого приходится на 400–420°C. При этом увеличение в составе мембраны кобальта способствует некоторому снижению метанообразования. При дальнейшем повышении температуры содержание метана уменьшается, что, по видимому, связано с интенсификацией эндотермических реакций его превращения согласно уравнениям (6)–(8).



Данные ТГА представлены в табл. 1. Из данных этой таблицы видно, что при повышении температуры в интервале 300–400°C происходит конверсия этанола с образованием водорода, ацетальдегида и метана. При этом отмечается отсутствие монооксида углерода в газовой смеси, что указывает на протекание реакции дегидрирования этанола с последующим декарбонилированием ацетальдегида согласно уравнениям (9) и (10).



При повышении температуры до 420–430°C наблюдается снижение концентрации ацетальдегида с интенсивным ростом образования CO и

метана согласно уравнению (10). В этом интервале температур увеличивается масса катализатора (табл. 2), что указывает на его коксование, вероятно, в результате разложения на поверхности метана согласно реакции (6). При дальнейшем увеличении температуры от 430 до 500°C и выдерживании катализатора при этой температуре симбатно возрастают концентрации CO и H₂, что сопровождается резким снижением массы катализатора. В этом интервале температур, по видимому, происходит превращение метана в H₂ согласно реакциям (6) и (8), а также образование CO по реакции (7). При дальнейшем увеличении температуры до 650°C наблюдается снижение соотношения H₂/CO до значения ≈0.5 для всех исследуемых образцов, что, по всей вероятности, обусловлено протеканием реакции, обратной реакции (5).

В ходе обработки образца мембраны, зауглероженного в процессе УРЭ, диоксидом углерода в интервале 600–650°C остаточный углерод интенсивно взаимодействует с CO₂ с образованием CO по реакции (7). На интенсивное протекание реакции (7) также указывает резкое уменьшение массы катализатора по мере нагревания в этом интервале температур (табл. 1).

В ферментативных процессах брожения образуются побочные продукты, так называемые сивушные спирты, представляющие собой главным образом более высокомолекулярные спирты. Количество побочных продуктов зависит от режима брожения и исходного сырья. Эти продукты также могут найти применение для получения энергоносителей путем углекислотного риформинга с использованием пористой мембранно-каталитической системы.

На рис. 1б представлены результаты по углекислотному риформингу модельной смеси продуктов ферментации, не содержащей этанола (пропанол 19.1 об. %, изобутиловый спирт 17.5%, изоамиловый спирт 63.4 об. %).

Как видно из рис. 1б, производительность синтез-газа в процессе углекислотного риформинга модельной смеси сивушных спиртов при составе исходного сырья сивушные спирты/ $\text{CO}_2 = 1/5$ достигает $120000 \text{ л}/(\text{дм}^3_{\text{мембр}} \cdot \text{ч})$. Этот процесс относится к смешанному углекислотно-паровому риформингу, так как термическое разложение более высокомолекулярных спиртов приводит к образованию воды. В табл. 2 приведены сравнительные данные по составу продуктов, полученных в процессе высокоскоростного углекислотного риформинга сивушных спиртов и этанола, из которых видно, что составы продуктов превращения при больших скоростях подачи исходного сырья весьма близки и соответствуют составу синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2-2.25$.

Таким образом, превращение этанола в процессе углекислотного риформинга отличается от риформинга метана. Практически исчерпывающая конверсия этанола в каталитических каналах мембраны наблюдается при температурах выше 400°C против 800°C в случае конверсии метана. Согласно данным программированного ТГА, главным отличием является протекание реакции дегидрирования части этанола с образованием ацетальдегида и его последующее декарбонилирование в метан.

В мембранно-каталитической системе интенсифицируется процесс риформинга этанола по сравнению с процессом в проточном реакторе, содержащем стационарный слой гранулированного катализатора такого же состава.

Полученные результаты показывают перспективность переработки побочных продуктов фер-

ментации, что существенно расширяет сырьевые ресурсы получения основных химических энергоносителей на базе возобновляемого сырья.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (соглашение № 14.607.21.0033) и Президиумом РАН (программа фундаментальных исследований № 8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Lasa H., Salices E., Mazumder J., Lucky R.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 5404–5433.
2. *Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S.* // Catal. Lett. 1997. V. 48. P. 223.
3. *Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina P.R.* // J. Catal. 2002. V. 209. P. 306.
4. *Llorca J., Dalmon J.-A., de la Piscina P.R., Homs N.* // Appl. Catal. A. 2009. V. 243. P. 261.
5. *Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A.* // J. Power Sources. 2003. V. 124. P. 99.
6. *Llorca J., de la Piscina P.R., Dalmon J.-A., Sales J., Homs N.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 43. P. 355.
7. *Llorca J., de la Piscina P.R., Dalmon J.-A., Homs N.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 3573.
8. *Batista M.S., Santos R.K.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A.* // J. Power Sources. 2004. V. 134. P. 27.
9. *Batista M.S., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A.* // Intern. J. Hydrogen. Energy. 2006. V. 31. P. 1204.
10. *Zhang B., Tang X., Li Y., Cai W., Xu Y., Shen W.* // Catal. Commun. 2006. V. 7. P. 367.
11. *Sahoo D.R., Vajpai S., Patel S., Pant K.K.* // Chem. Eng. J. 2007. V. 125. P. 139.
12. *Cavallaro S., Mondello N., Freni S.* // J. Power. Sources. 2001. V. 102. P. 198.
13. *Gallucci F., Fernandez E., Corengia P., van Sint Annaland M.* // Chem. Eng. Science. 2013. V. 92. P. 40–66.
14. *Fedotov A.S., Tsodikov M.V., Golubev K.B., Uvarov V.I., Demin A.K., Zaykov Y.P.* In: XI Intern. Conf. on Catalysis in Membrane Reactors. Porto, July 7–11. 2013. Porto, 2013. P. 149.