

На правах рукописи

Косивцов Юрий Юрьевич

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ
ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ**

05.17.04 – технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва

2011

Работа выполнена в Тверском государственном техническом университете

Научный консультант: доктор химических наук, профессор,
заслуженный химик РФ

Сульман Эсфирь Михайловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Кошель Георгий Николаевич, Ярославский
государственный технический университет

доктор технических наук, профессор,

Тимошенко Андрей Всеволодович, Московская
государственная академия тонкой химической
технологии им.М.В.Ломоносова

доктор технических наук, профессор,

Лыков Олег Петрович, Российский государственный
университет нефти и газа им. И.М.Губкина

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Объединенный институт
высоких температур РАН

Защита состоится 28 октября 2011 г. в 11:00 на заседании совета Д212.204.02
при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адре-
су:

125047 Москва, Миусская пл., 9, ауд.443 (конференц-зал)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Российского химико-
технологического университета по адресу: 125047 Москва, Миусская пл., 9

Тел.: (499) 978-86-48

Автореферат разослан « ____ » сентября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д212.204.02

Козловский Р.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы.

В настоящее время все большее значение приобретают научные работы в области физико-химических исследований процессов переработки органического сырья с целью получения жидкого и газообразного топлива. Актуальность исследований по освоению нетрадиционных источников энергоснабжения связана с решением одной из крупных проблем современной экономики, науки и техники – обоснованием возможности переработки и использования для получения энергии доступных природных органических материалов каким является торф. В связи с благоприятной конъюнктурой природного газа и нефти на мировом рынке, т.е. с целесообразностью их продажи возникает угроза энергетической безопасности для регионов РФ. Однако многие регионы России имеют запасы собственных энергоносителей, среди которых торф является перспективным сырьем для получения энергии.

Пламенное сжигание торфа происходит при довольно высоких температурах горения (приблизительно 1300°C) с выделением в окружающую среду различных вредных веществ, загрязняющих атмосферу и прилегающие территории. Высокая температура горения налагает соответствующие требования к конструкции теплогенераторов и котлов. Актуальным является поиск новых принципов получения тепловой энергии, которые повысят эффективность использования местных ресурсов и, вместе с этим, могут привести к улучшению экологической обстановки. Одним из решений данной проблемы может быть низкотемпературная (до 700°C) термодеструкция органических соединений. Низкотемпературная деструкция (пиролиз) возможна в присутствии алюмосиликатных материалов. Добавка алюмосиликатов повышает эффективность процесса термической переработки органики (торф и другие материалы) за счет увеличения выхода горючих газов с высокой теплотой сгорания и снижения температуры пиролиза.

Применение физико-химических методов для исследования процесса пиролиза торфа в присутствии алюмосиликатных природных и искусственных материалов позволяет определить оптимальные параметры (температура, концентрация алюмосиликата) проведения процесса термической переработки сырья, а также изучить и выбрать эффективный алюмосиликатный катализатор. Современные методы исследования дают возможность изучить такие важные параметры процесса пиролиза, как состав и концентрация компонентов получаемой газовой смеси, исследовать теплотворную способность получаемых пиролизных газов, что дает возможность оценить эффективность проведения пиролиза торфа, а также определить каталитически активные кислотные центры (метод DRIFTS), элементный состав и площадь поверхности алюмосиликатных материалов.

В последние двадцать лет существенно увеличилось промышленное производство пластических масс, что привело к образованию большого числа полимерных отходов. Актуальность исследований по освоению новых методов утилизации полимерных отходов напрямую связана с экологическим аспектом загрязнения окружающей среды отходами пластмасс. Ограниченность запасов природных энергоресурсов диктует поиск новых методов переработки полимерных отходов, что позволит решить ряд проблем современной экономики и энергетики.

Во многих промышленно развитых странах в связи с ростом автопарка ежегодно накапливается огромное число изношенных автомобильных шин. Существующие методы переработки не могут в полной мере решить проблему их утилизации, так как

значительная часть вторичных шин по-прежнему складывается на полигонах ТБО или сжигается.

Одним из перспективных методов переработки изношенных шин является метод дробления с получением резиновой крошки. Поскольку потребность предприятий в резиновом регенерате растет, объемы переработки вторичных шин данным методом продолжают расти. Однако и этот метод не лишен недостатков, поскольку в процессе переработки образуется до 30 % (по массе) сложной смеси полимерного корда и резиновой крошки. В виду того, что процесс разложения полимерного корда в естественных условиях протекает крайне медленно, а продукты его распада способны наносить существенный вред окружающей среде, встает вопрос о дальнейшей утилизации извлекаемого полимерного корда.

В настоящее время перспективным методом переработки сложных полимерных отходов является низкотемпературная деструкция (пиролиз). Процесс низкотемпературной деструкции проводится в присутствии катализаторов, способствующих интенсификации процесса и позволяющих увеличивать выход жидких и газообразных топлив при более низких энергетических затратах на проведение процесса. Для усовершенствования термических методов переработки полимерных отходов актуальным является поиск новых катализаторов, обладающих высокой активностью и дешевизной.

Широко известна каталитическая активность хлоридов металлов подгруппы железа в процессах термодеструкции органического сырья. Установление основных закономерностей протекания пиролиза полимерного корда в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа с помощью физико-химических методов анализа позволит определить оптимальные параметры проведения процесса (температура, вид и концентрация хлорида металла), что в дальнейшем скажется на увеличении эффективности процесса переработки полимерного корда.

Цель работы заключается в установлении физико-химических основ низкотемпературного каталитического пиролиза и разработке технологии переработки органического сырья с получением горючих газов.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

- установление возможности использования процесса термодеструкции торфа для получения смеси горючих газов, поиск оптимальных условий проведения процесса;
- разработка методики анализа состава пиролизного газа и его теплотворной способности;
- определение зависимости теплоты сгорания получаемой горючей смеси от температуры процесса, вида и содержания алюмосиликатов;
- физико-химическое исследование природных и искусственных алюмосиликатных материалов с помощью методов РФА, низкотемпературной адсорбции азота, метода седиментации, метода DRIFTS;
- анализ влияния температуры, вида и концентрации алюмосиликатов на качественный состав горючей газовой смеси, получаемой в процессе термодеструкции;
- разработка методики проведения пиролиза в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа, а также методик анализа состава пиролизного газа и его теплотворной способности;

- анализ влияния хлоридов металлов подгруппы железа на конверсию полимерного корда в жидкие и газообразные продукты и определение оптимальных параметров проведения процесса;
- определение качественного состава пиролизных газов, а также установление зависимости теплоты сгорания получаемой горючей смеси от температуры процесса и вида катализатора;
- анализ влияния выбранных оптимальных условий проведения процесса на состав жидких продуктов и твердого остатка пиролиза полимерного корда;
- построение кинетической модели процесса пиролиза полимерного корда;
- разработка промышленной установки каталитического пиролиза;
- проведение опытно-промышленных испытаний данного метода переработки полимерных органогенных материалов.

Научная новизна

Впервые проведено физико-химическое исследование термодеструкции органогенного сырья в присутствии природных и искусственных алюмосиликатных материалов; разработан комплекс лабораторных средств для аналитического обеспечения исследований процесса, изучено влияние температуры, вида и содержания алюмосиликатов на изменение концентрации углеводородных компонентов в газовой смеси, на теплоту сгорания получаемого пиролизного газа; проведен поиск оптимальных условий проведения данного процесса. Полученные экспериментальные данные были использованы для определения физико-химических параметров процесса низкотемпературного пиролиза торфа, таких как порядок реакции, кинетических параметров, кажущейся энергии активации.

Исследована термодеструкция полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа. Изучено влияние температуры, вида и содержания хлоридов металлов на изменение количественных и качественных характеристик газообразных продуктов, в том числе и теплоту сгорания газовой смеси; а также на состав жидких и твердых продуктов пиролиза. Проведен поиск оптимальных условий проведения процесса.

Установлено, что использование хлоридов металлов подгруппы железа в процессе пиролиза полимерного корда приводит к росту общей теплоты сгорания газообразных продуктов. Применение хлоридов металлов подгруппы железа в качестве катализаторов пиролиза полимерного корда способствует увеличению массовой доли газообразных и жидких продуктов, что является важным в процессах переработки отходов полимеров.

Практическая значимость

Разработан комплекс лабораторных средств для аналитического обеспечения исследований процесса термодеструкции торфа.

Низкотемпературная деструкция (пиролиз) в присутствии алюмосиликатов позволяет повысить эффективность процесса термической переработки органики (торф и другие материалы) за счет увеличения выхода горючих газов с высокой теплотой сгорания и снижения температуры пиролиза. В работе предложено экспериментальное обоснование для разработки новой технологии переработки местного топливного сырья и биомассы.

Представленные исследования проводились в рамках реализации проекта "Энергосберегающие технологии каталитического пиролиза твердых бытовых отходов и сырья биогенного происхождения" Федеральной целевой научно-технической программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техни-

ки", а также проекта "Разработка технологии и реакторного блока для проведения пиролиза органических биогенных материалов, подготовка рекомендаций по аналитическому сопровождению процесса пиролиза" по заказу ОАО "Рыбинский завод приборостроения".

Проведены опытно-промышленные испытания на ОАО «Рыбинский завод приборостроения». Испытания показали эффективность каталитического пиролиза для получения горючих газов из твердого органического сырья.

Работы в области низкотемпературного каталитического пиролиза торфа были поддержаны грантом РФФИ 10-08-00651-а «Формирование научных основ процесса низкотемпературного пиролиза торфа в присутствии алюмосиликатных материалов».

Термодеструкция полимерного корда в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа позволяет утилизировать отходы переработки покрышек, а также, дает возможность снизить энергозатраты на переработку. Применение катализаторов повышает объем образующихся горючих газов. Представленные исследования проводились в рамках реализации проекта «Переработка и утилизация полимерных материалов с использованием катализаторов нового поколения» Министерства образования и науки, проекта №08-08-00457-а "Формирование научных основ каталитической технологии низкотемпературной переработки полимерных материалов для получения газообразных и жидких топлив" Российского фонда фундаментальных исследований.

Для подтверждения эффективности данного метода переработки проведены опытно-промышленные испытания пиролиза полимерного корда на установке ЗАО «УК ГП «Искож - Тверь». Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность данного метода переработки.

Разработана и смонтирована промышленная установка переработки органического сырья методом каталитического пиролиза. Установка смонтирована на территории НПО «Экомашгруп» г.Тверь. На данной установке отработаны методики пиролиза органических материалов различной природы.

По результатам диссертационной работы разработаны и внедрены в учебный процесс методические материалы, а также аналитический комплекс для исследования газообразных продуктов деструкции полимерных материалов и отходов пластмасс. Результаты исследований используются студентами при изучении курса «Химия высокомолекулярных соединений», «Физико-химические методы анализа».

Личный вклад автора

В цикле работ, составляющих диссертацию, автору принадлежит решающая роль в выборе направления исследований, разработке методических подходов, обобщении достигнутых результатов и выработке рекомендаций по промышленному внедрению процесса. Все представленные данные получены при непосредственном участии автора в проведении и постановке эксперимента.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XI ежегодная польская конференция по катализу (Польша, Краков, 2008); XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2008» (Волгоград, 2008); XVIII Международной конференции по химическим реакторам CHEMREACTOR-18 (Мальта, 2008); XV Региональные каргинские чтения; Четвертая международная конференция «Энергия из биомассы» (Киев, 2008); IX Международная конференция «Europacat» (Саламанка, 2009) и проч.

Публикации. По результатам настоящей работы опубликовано 40 работ, в том числе 1 монография, 16 публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, 3 патента на изобретение и 1 патент на полезную модель.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Текст изложен на 385 страницах, включает 120 рисунков, 43 таблицы. Список использованных источников содержит 357 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных, доказывающий необходимость комплексного подхода к разработке технологии каталитического пиролиза органических материалов. Показано, что органические материалы различного происхождения и структуры подвергаются термодеструкции по различным механизмам. В мировой практике разработано большое число вариантов технологий пиролиза органического сырья, однако, проблема снижения энергозатратности процесса, повышения качества продуктов и степени конверсии исходного сырья стоит достаточно остро. Литературный обзор показывает, что применение катализаторов позволяет, в ряде случаев, достичь высоких технологических показателей.

Во **второй главе** дано описание лабораторных экспериментальных установок и приборов.

Детально описана методика проведения экспериментов по термической конверсии, представлены экспериментальная установка и аналитический комплекс лабораторных средств для исследований процесса пиролиза, приведены методики выполнения анализов. Эксперименты по пиролизу проводились в периодическом режиме на разработанной лабораторной установке, изображенной на рис. 1. Состав газовой смеси, получаемой при проведении процесса пиролиза торфа, а также ее теплотворная способность анализировались на специально разработанном комплексе лабораторных средств, который состоял из следующих устройств:

- хроматографический анализатор концентраций газообразных углеводородов в газовых средах, реализованный на базе хроматографа «Кристалюкс 4000М»;
- анализатор низшей объемной удельной теплоты сгорания газовых сред выполненный на базе хроматографа «Кристалюкс 4000М»;
- анализатор объемной концентрации водорода в газовых средах на базе хроматографа «Газохром 2000»;
- хроматографический анализатор концентрации оксида углерода в газовых средах выполненный на базе модифицированного хроматографа «Газохром 2000».

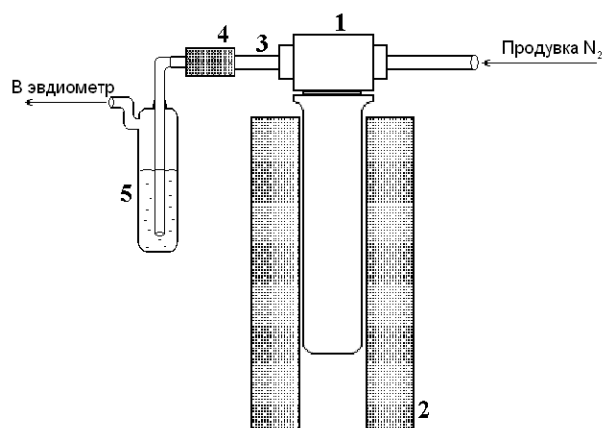


Рисунок 1 – Лабораторная экспериментальная установка:

- 1 – реактор, 2 – обогреватель, 3 – штуцер,
4 – прободборник, 5 – затвор

В третьей главе «Низкотемпературный каталитический пиролиз торфа» рассмотрен ряд вопросов, касающихся получения горючего газа. Проведенный в данной главе обзор литературы показывает, что в качестве катализаторов пиролиза могут применяться алюмосиликатные материалы.

Были изучены элементный состав природных алюмосиликатов (глин) (РФА), площадь их удельной поверхности, распределение пор по размерам, а также определены каталитически активные кислотные центры (метод DRIFTS) у природных и искусственных алюмосиликатных материалов. Представлены экспериментальные данные по седиментации изучаемых глин. Проведено исследование активности алюмосиликатов в процессе низкотемпературного пиролиза торфа.

Анализ экспериментальных данных по элементному составу природных глин позволил сделать вывод о том, что изучаемые образцы состоят в основном из глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит) с незначительным содержанием железа (0,3–3,4 %) в зависимости от вида глины (табл.1). Помимо железа в исследуемых образцах были обнаружены следы Ag, Mn и Ti. Одним из факторов, определяющих доступность каталитических центров, является величина удельной поверхности. Как видно из данных табл. 2, площадь удельной поверхности среди представленных образцов глинистых материалов достигает наибольших значений у бентонитовой глины, а из искусственных цеолитов у H-Beta-25. Данные по площади поверхности и распределения пор по объему представлены в таблицах 2 и 3. Результаты распределения пор по размеру (табл.3) свидетельствуют о том, что в основном структура всех исследованных образцов представлена мезопорами.

Таблица 2 – Площадь поверхности образцов глин

Вид глины	Площадь удельной поверхности S, м ² /г (метод БЭТ)
Каолиновая глина	9
Бентонитовая глина	59
Кембрийская глина	30
Глинистый мергель	20
H-Beta-25	807
H-MORD	605

Таблица 1 – Элементный состав исследуемых глин

Компонент	Концентрация, %
Бентонитовая глина (Al ₂ Si ₄ O ₁₃ H)	
Ti	0,46
Mn	0,06
Fe	2,47
Ag	0,05
Каолиновая глина (Al ₂ Si ₂ O ₆ H ₄)	
Fe	0,34
Кембрийская глина (Al ₂ Si ₄ O ₆ H ₄)	
Fe	4,34
Глинистый мергель (Al ₂ Si ₄ O ₆ H ₂)	
Mn	0,07
Fe	2,20

Для определения размеров частиц глин в водной суспензии, которая применялась для нанесения глинистых материалов на субстрат, использовался седиментационный анализ. Анализ экспериментальных данных для изучаемых видов глин показал, что у образца каолиновой глины (1) в суспензии доминируют частицы с радиусом около $20 \cdot 10^{-8}$ м и $65 \cdot 10^{-8}$ м; у глинистого мергеля – частицы радиуса $6 \cdot 10^{-8}$ м; каолина (2) (кембрийская глина) – частицы радиуса $15 \cdot 10^{-8}$ м; бентонитовой глины – частицы радиуса около $17 \cdot 10^{-8}$ м. Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что глины образуют с водой высокодисперсные (коллоидные) системы. Такие размеры частиц глины позволяют им легко проникать в поры торфа.

Изучение природных и искусственных алюмосиликатных материалов методом DRIFT показало наличие в них сильных и слабых Льюисовских кислот-

ных центров. В H-MORD-20-IE и в Fe-H-MORD-20-IE присутствуют также сильные Бренstedовские кислотные центры, сдвиг частоты валентных колебаний C≡N при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 32 см⁻¹. Различие в каталитическом поведении искусственных цеолитов и глин может быть также связано с тем, что цеолиты имеют кристаллическую упорядоченную структуру, а глины – аморфные алюмосиликаты.

Таблица 3 – Распределение пор по объему

Диаметр пор, нм	Бентонитовая глина		Каолиновая глина		Кембрийская глина		Глинистый мергель	
	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%
Меньше 6	0	0	0,00271	16,40	0,0105	21,35	0	0
8-6	0	0	0,00166	10,06	0,0046	9,35	0	0
8 – 10	0	0	0,00133	8,06	0,00361	7,34	0	0
10 – 12	0,00201	0,11	0,00134	8,10	0,0034	6,92	0,00116	0,12
12 – 16	0,00968	0,51	0,00161	9,77	0,00413	8,40	0,00504	0,53
16 – 20	0,01396	0,73	0,00144	8,73	0,00366	7,45	0,01027	1,08
20 – 80	1,89008	98,65	0,00512	31,00	0,01455	29,60	0,69005	72,48
Больше 80	0,00020	0,01	0,00130	7,89	0,00471	9,58	0,24558	25,79
Всего	1,91593	100	0,01651	100	0,04916	100	0,95210	100

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на объем получаемой газовой смеси. Экспериментально показано, что в присутствии природных алюмосиликатных материалов и искусственных цеолитов пиролиз торфа приводит к увеличению объема получаемого пиролизного газа. Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что объем газовой смеси в присутствии алюмосиликатных материалов увеличивается в 1,1-1,2 раза.

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на концентрацию углеводородов в получаемом пиролизном газе. При использовании алюмосиликатов наблюдалось заметное увеличение количества выделяющихся углеводородов в газовой смеси. Их значения более чем в 1,3-2 раза превысили величины, полученные при пиролизе образца, не содержащего алюмосиликаты (рис. 5). Наибольшее количество углеводородов было получено в присутствии бентонитовой глины и искусственного цеолита Fe-H-ZSM-5-IE, что согласуется с литературными данными, описывающими цеолит H-ZSM-5 как наиболее оптимальный алюмосиликат для процессов пиролиза. Наибольшее количество пропана наблюдалось при проведении процесса пиролиза торфа в присутствии Fe-H-ZSM-5-IE, Fe-H-Mord-20-IE и бентонитовой глины. Количество пропана в присутствии этих алюмосиликатных материалов превышало результаты процесса без алюмосиликатов в 1,8-2,4 раза. Необходимо отметить, что в присутствии выше указанных алюмосиликатных материалов, количество таких углеводородов как метан, этан, этилен также было значительно выше по сравнению с результатами, полученными при пиролизе торфа в их отсутствие. Наибольшую активность в образовании метана и этана проявляют бентонитовая глина, Fe-H-ZSM-5-IE и глинистый мергель. Количество этих компонентов в 1,4-1,7 раза для метана и в 1,5-1,9 для этана выше значений для процесса, протекающего в отсутствие указанных алюмосиликатов. Увеличение

концентрации низших углеводородов, таких как метан, этан, этилен и пропан, выделяющихся в присутствии алюмосиликатных минералов, может быть связано, прежде всего, с тем, что изучаемые алюмосиликаты обладают свойствами твердых кислот, что согласуется с литературными данными. Благодаря наличию гидроксильных групп, алюмосиликаты взаимодействуют с углеводородами с образованием ионов карбония вследствие термодеструкции торфа:

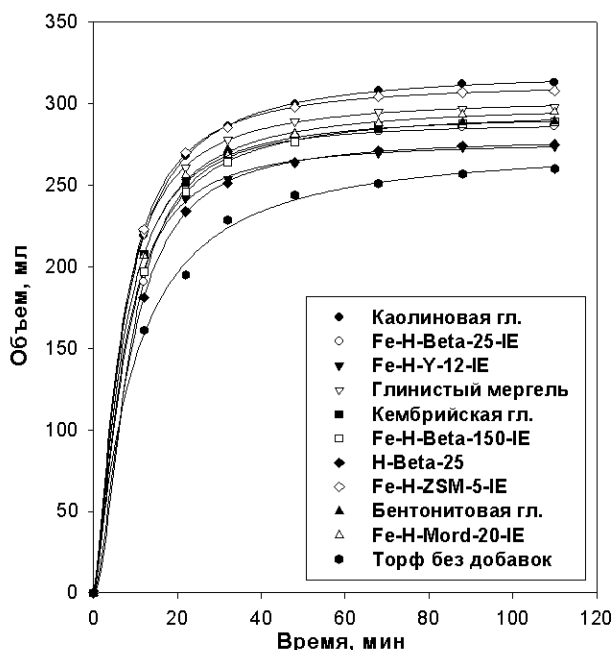
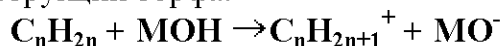


Рисунок 4 – Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза в присутствии различных алюмосиликатов при температуре 460°C, концентрация алюмосиликата составляла 30%

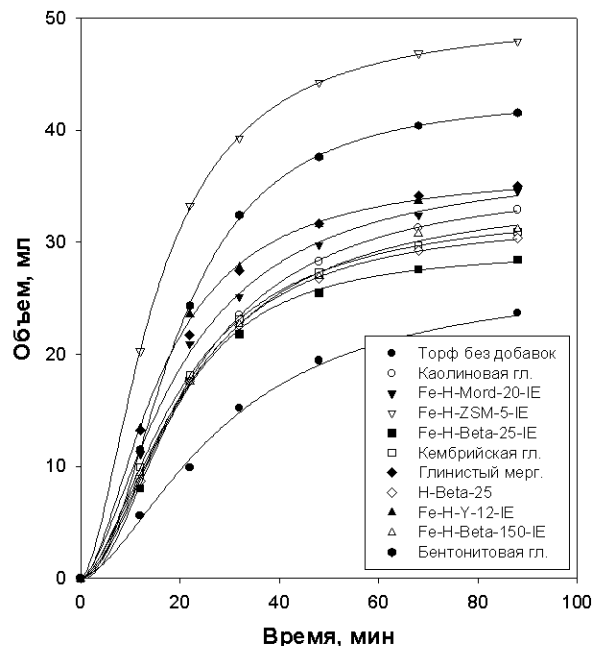
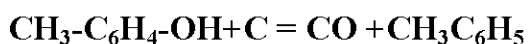


Рисунок 5 – Изменение количества углеводородов в процессе пиролиза торфа в присутствии различных алюмосиликатов при температуре 460°C

Ионы карбония $C_nH_{2n+1}^+$ неустойчивы и способны распадаться на молекулы углеводородов с более короткой углеродной цепью и новый ион карбония. Такой ион достаточно легко отрывает водород в виде гидрид-иона от исходных нейтральных молекул. В результате этой реакции образуется углеводород с короткой цепью, и регенерируется ион карбония. Таким образом, развивается цепной процесс расщепления углеводородов. Происходит изменение механизма с радикально-цепного на ионный, также остающийся цепным. Газовая смесь, получаемая при пиролизе торфа, состоит главным образом из окиси и двуокиси углерода, предельных и непредельных углеводородов и некоторого количества водорода. Образование водорода при пиролизе торфа происходит вследствие термической деструкции главным образом лигнина, а также за счет процессов спекания, т.е. конденсации ароматических углеводородов. Образование CO_2 и CO происходит в результате термического распада соответственно гуминовых кислот и лигнина. Наличие Fe_2O_3 в бентонитовой глине, согласно литературным данным, при термической обработке торфа способствует образованию углерода, который восстанавливает высокомолекулярные фенолы в углеводороды, что также приводит к образованию оксида углерода:



Наибольшее количество окиси углерода выделяется в присутствии Fe-H-ZSM-5-IE, Fe-H-Beta-150-IE, Fe-H-Mord-20-IE, а также кембрийской и бентонитовой глины. В присутствии этих алюмосиликатных материалов количество этого компонента увеличивается в 1,4-1,7 раза и составляет 18,9-19,5% от общего количества компонентов смеси. Содержание водорода в пиролизной газовой смеси крайне невелико по сравнению с остальными ее компонентами и составляет 0,2-1,6% от общего количества газов.

Влияние вида глинистых материалов и искусственных цеолитов на теплотворную способность газовой смеси, получаемой в процессе пиролиза торфа.

Теплотворная способность газовой смеси имеет прямую зависимость от состава и количества горючих компонентов. Наиболее выгодным составом и количеством горючих компонентов газовой смеси, с точки зрения теплотворной способности, обладают горючие газы, полученные в присутствии бентонитовой глины, Fe-H-ZSM-5-IE и Fe-H-Mord-20-IE.

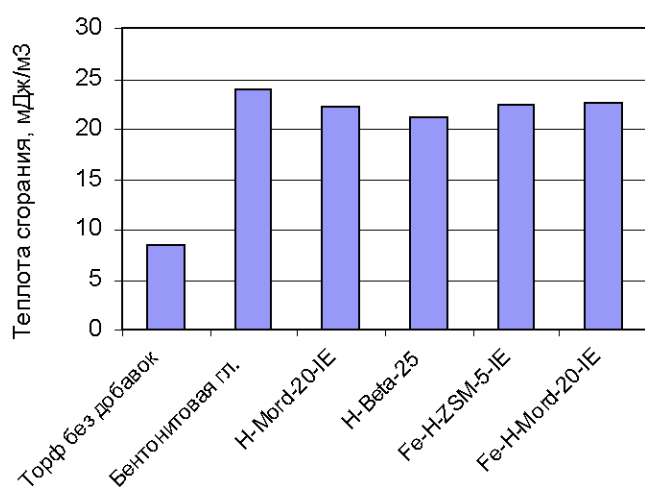


Рисунок 6 – Зависимость теплоты сгорания газовой смеси, полученной при пиролизе торфа, от вида алюмосиликата

Анализируя данные по исследованию теплотворной способности газовой смеси, полученной при пиролизе торфа в присутствии различных алюмосиликатных материалов, можно сделать вывод, что выше перечисленные алюмосиликаты действительно содействуют повышению теплоты сгорания пиролизных газов (рис. 6). Так, теплота сгорания газовой смеси в присутствии данных алюмосиликатов увеличивается в 2,3-2,9 раза по сравнению с процессом без алюмосиликатов.

Таким образом, анализируя экспериментальные данные по активности глинистых материалов и искусственных цеолитов, можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальными являются бентонитовая глина, Fe-H-ZSM-5-IE и Fe-H-Mord-20-IE. Дальнейшее исследование влияния алюмосиликатов на процесс пиролиза торфа проводилось в присутствии бентонитовой глины, которая является наиболее дешевой, доступной и эффективной.

Влияние концентрации природных и искусственных алюмосиликатов на процесс пиролиза торфа. Концентрация алюмосиликатов является важным параметром, который оказывает влияние на скорость химических реакций, протекающих при проведении процесса пиролиза, а также на конверсию торфа. Анализ экспериментальных данных, полученных при исследовании влияния концентрации бентонитовой глины на процесс пиролиза торфа, позволяет сделать вывод о том, что с ростом концентрации этого алюмосиликатного материала объем получаемой газовой смеси увеличивается (рис. 7). С ростом концентрации бентонитовой глины в пиролизном газе также увеличивается количество углеводородов (рис. 8), диоксида углерода и водорода. Наибольшие значения объема углеводородов в газовой смеси наблюдались при внесении природных алюмосиликатных материалов в концентрации

30%, в случае искусственных цеолитов была оптимальной концентрация 2% (рис. 9, 10).

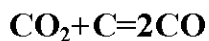
Влияние влажности на процесс пиролиза торфа. Было проведено исследование влияния влажности на процесс пиролиза торфа. Концентрация воды в торфе составляла 20, 30 и 40% от массы навески субстрата. Было выявлено, что с ростом концентрации воды до 20%, количество пиролизных газов значительно возрастает по сравнению с пиролизом неувлажненного торфа (рис. 14). Было установлено, что с ростом концентрации воды в торфе до 30% количество углеводородов в газовой смеси возрастает в 2,06 раза по сравнению с пиролизом неувлажненного субстрата. Известно, что в присутствии воды в реакционной смеси при пиролизе торфа происходит гидролитическое расщепление эфиров. В результате этой реакции происходит образование жирных кислот. Таким образом, рост объема углеводородов в газовой смеси с увеличением влажности торфа можно объяснить повышенным выходом жирных кислот, распадающихся под воздействием температуры с образованием низших углеводородов. При исследовании влияния влажности торфа на теплоту сгорания пиролизных газов, было выявлено, что с увеличением концентрации воды в реакционной смеси значение теплоты сгорания газовой смеси возрастает. Так, значение теплоты сгорания газовой смеси, полученной при пиролизе торфа с содержанием воды 30% на 14-й мин эксперимента, превышало в 1,4 раза данное значение, полученное при термодеструкции неувлажненного торфа.

Влияние температуры на процесс пиролиза торфа в присутствии бентонитовой глины. Температура оказывает заметное воздействие на протекание процесса пиролиза торфа, составляющие которого разлагаются с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов. Выбор оптимального значения температуры предопределяет эффективность осуществления процесса термической переработки торфа. Исследование влияния бентонитовой глины на процесс пиролиза торфа проводилось при варьировании температуры в диапазоне 410–650°C. Анализируя полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что с ростом температуры количество пиролизного газа, в газовой смеси увеличивается (рис. 12), что связано в первую очередь с более полным термическим разложением торфа.

Так по сравнению с объемом газовой смеси при температуре 460°C, объем пиролизного газа при температурах 500°C, 550°C, 600°C и 650°C увеличивается соответственно в 1,04, 1,21, 1,3 и 1,61 раза.

Количество углеводородов в получаемой газовой смеси с ростом температуры также возрастает и достигает максимума при температуре 650°C, превышая это значение соответствующее температуре 460°C в 2,31 раза (рис. 13). Такая же зависимость, как и в случае углеводородов, наблюдается при анализе экспериментальных данных по изменению количества оксида углерода и водорода в пиролизном газе. Максимальное количество оксида углерода и водорода было получено при температуре 650°C, которое превышало это значение отвечающее 460°C соответственно в 1,54 раза и 41,71 раза.

Однако было выявлено, что количество CO₂ с ростом температуры уменьшается. Это может быть связано с тем, что при увеличении температуры протекает следующая реакция:



Было исследовано влияние температуры на теплоту сгорания газовой смеси. Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что при

увеличении температуры процесса пиролиза торфа, теплота сгорания получаемой газовой смеси уменьшается (рис. 14).

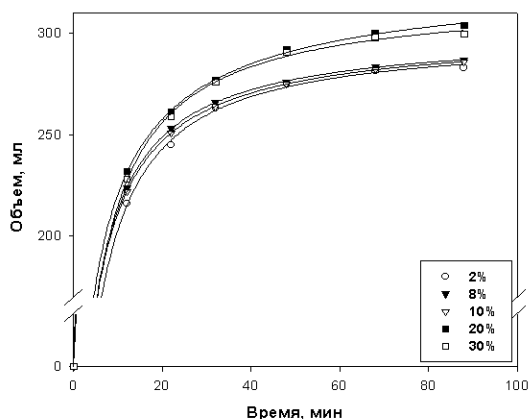


Рисунок 7 – Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза торфа в присутствии бентонитовой глины различной концентрации

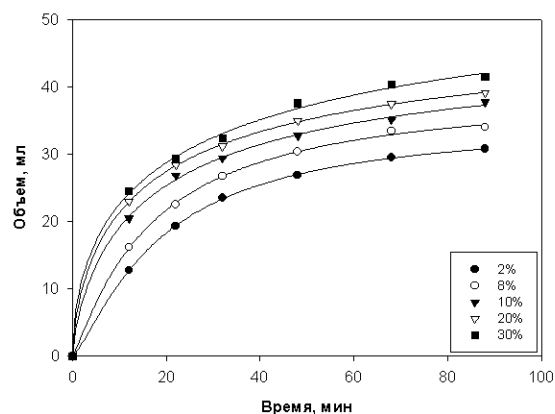


Рисунок 8 – Изменение объема углеводородов в газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

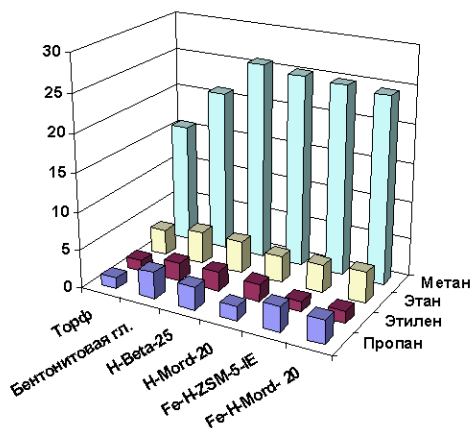


Рисунок 9 – Объем углеводородов в газовой смеси, полученной при пиролизе торфа с концентрацией алюмосиликатных материалов 2%

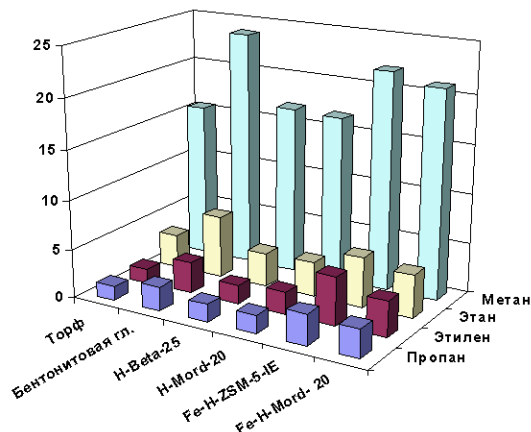


Рисунок 10 – Объем углеводородов в газовой смеси, полученной при пиролизе торфа с концентрацией алюмосиликатных материалов 30%

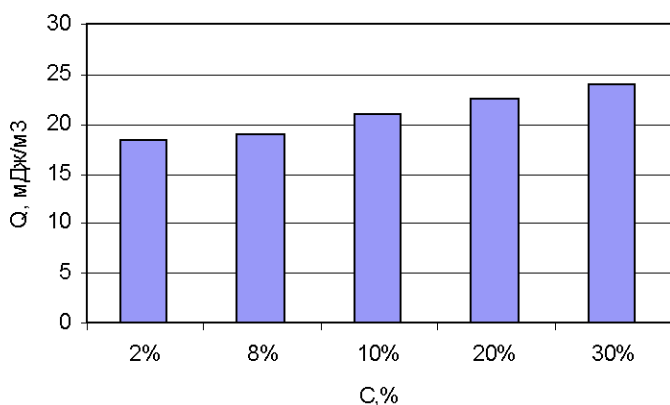


Рисунок 11 – Изменение теплоты сгорания газовой смеси в зависимости от концентрации бентонитовой глины при пиролизе торфа

Максимальное значение теплоты сгорания пиролизного газа соответствует температуре 460°C, что можно объяснить тем, что именно при этой температуре выделяется наибольшее количество углеводородов с высокой теплотенностью, тогда как при более высоких температурах в пиролизном газе присутствует в основном метан, а также водород и оксид углерода, что значительно снижает калорийность газовой смеси.

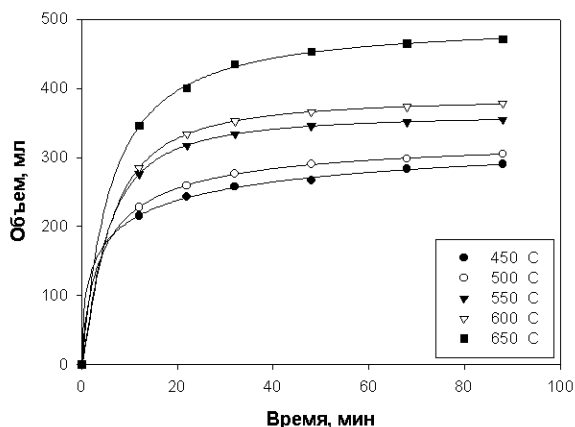


Рисунок 12 – Изменение объема газовой смеси в процессе пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

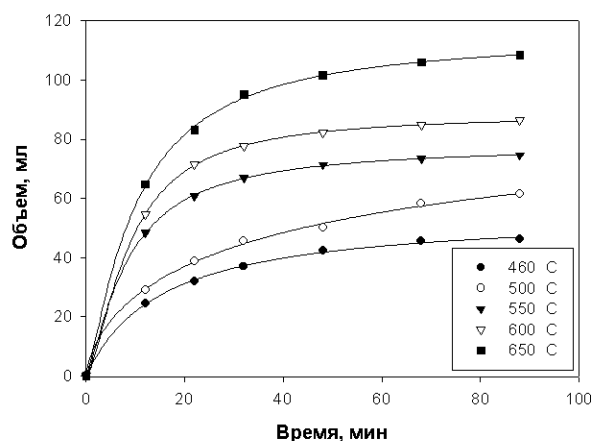


Рисунок 13 – Изменение количества углеводородов в газовой смеси в процессе пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

Каталитическому пиролизу торфа в присутствии алюмосиликатных материалов дано формально-кинетическое описание. Приведены расчеты порядков, кинетических параметров, а также параметров уравнения Аррениуса в случае каталитической и некаталитической реакции термодеструкции. Для определения закономерностей получения смеси углеводородных газов с добавлением бентонитовой глины и в контрольном эксперименте без ее использования проведены расчеты с использованием программы «Robust» (Институт Катализа СО РАН). Результаты расчетов показали, что процесс пиролиза с достаточной точностью описывается уравнением химической кинетики дробного порядка:

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k \times [C_0]^n \quad (1)$$

где [C] – суммарная концентрация продукта;

τ – время процесса, мин;

k – константа скорости реакции, 1/мин;

[C₀] – концентрация субстрата;

n – порядок реакции.

Исходя из данных, полученных для процесса, протекающего без бентонитовой глины можно постулировать псевдонулевой порядок реакции для получения каждого компонента смеси углеводородов, что согласуется с теоретическими предпосылками, так как субстрат находится в избытке. В процессе, протекающем в присутствии бентонитовой глины, реакции получения низших углеводородов описываются уравнением первого порядка, что говорит об изменении механизма реакции, на который оказывает определенное влияние данный алюмосиликат. Большой интерес представляет изучение кинетических закономерностей, обуславливающих протекание химических превращений в ходе процесса термодеструкции. Как было показано выше, процессы образования углеводородных газов, протекающие в отсутствие бентонитовой глины, подчиняются кинетическому уравнению нулевого порядка:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k = W, \quad (2)$$

Уравнения 1-го порядка (для процессов с бентонитовой глиной) подчиняются выражению:

$$-\frac{dC}{d\tau} = kC = WC_0 \quad (3)$$

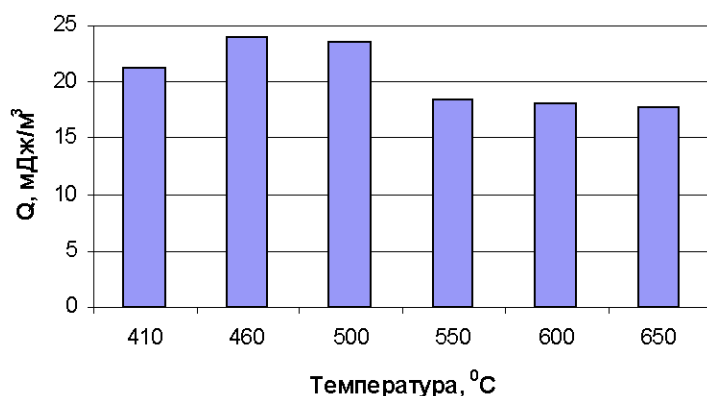


Рисунок 14 – Изменение теплоты сгорания газовой смеси, полученной при проведении процесса пиролиза торфа при варьировании температуры в присутствии бентонитовой глины в концентрации 30%

константа скорости реакции, что согласуется с уравнением Аррениуса.

Полученные значения кинетических параметров были использованы для построения графиков в координатах уравнения

$$\ln k = \left(-\frac{E_k}{R} \right) \times \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (4)$$

На рис. 16 представлен график для экспериментов без использования алюмосиликатов, на рис. 17 – для опытов с применением бентонитовой глины.

Таблица 5 – Кинетические параметры реакции (30% бентонитовая глина) при варьировании температуры

t	Процесс без бентонитовой глины				Процесс с бентонитовой глиной			
	Метан	Этан	Этилен	Пропан	Метан	Этан	Этилен	Пропан
460°C	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$5,42 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-5}$	$17,02 \cdot 10^{-5}$	$10,21 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-5}$	$6,51 \cdot 10^{-5}$
500°C	$5,02 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-5}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$6,77 \cdot 10^{-5}$	$22,01 \cdot 10^{-5}$	$11,32 \cdot 10^{-5}$	$6,57 \cdot 10^{-5}$	$8,94 \cdot 10^{-5}$
550°C	$30,11 \cdot 10^{-5}$	$25,06 \cdot 10^{-5}$	$8,75 \cdot 10^{-5}$	$12,02 \cdot 10^{-5}$	$46,41 \cdot 10^{-5}$	$29,05 \cdot 10^{-5}$	$11,47 \cdot 10^{-5}$	$22,33 \cdot 10^{-5}$
600°C	$46,23 \cdot 10^{-5}$	$41,09 \cdot 10^{-5}$	$24,01 \cdot 10^{-5}$	$29,07 \cdot 10^{-5}$	$56,12 \cdot 10^{-5}$	$52,03 \cdot 10^{-5}$	$36,35 \cdot 10^{-5}$	$44,24 \cdot 10^{-5}$

По экспериментальным данным с применением метода наименьших квадратов были построены прямые линии, которые позволили вычислить кажущуюся энергию активации процесса образования углеводородных газов. Результаты расчета представлены в таблице 6.

Данные таблицы показывают, что в присутствии бентонитовой глины происходит уменьшение кажущейся энергии активации процесса образования углеводородных газов, что может быть связано с изменением механизма их образования. Одновременно с этим на несколько порядков возрастает значение предэкспоненциального множителя, что говорит об увеличении числа реакционных центров.

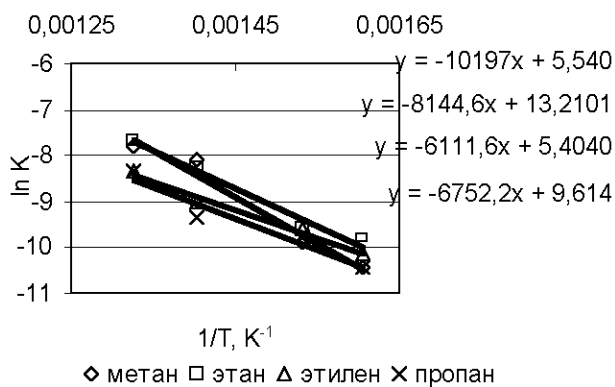


Рисунок 16 – Определение параметров уравнения Аррениуса для процесса без алюмосиликатов

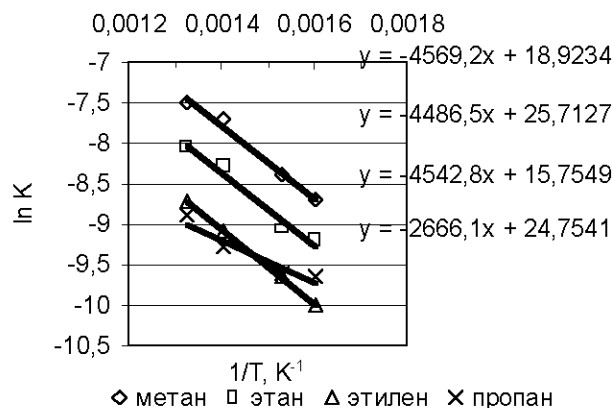


Рисунок 17 – Определение параметров уравнения Аррениуса для процесса в присутствии алюмосиликатов

Таблица 6 – Параметры уравнения Аррениуса

Параметры уравнения Аррениуса	Метан	Этан	Этилен	Пропан
Процесс в присутствии алюмосиликатов				
Еа, кДж/моль	38	37	38	22
k_0	$7 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^8$
Процесс без алюмосиликатов				
Еа, кДж/моль	85	68	51	41
k_0	$1 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	90	$3 \cdot 10^3$

Математическое моделирование пиролиза торфа исходит из следующих предпосылок. Состав материала, который обычно подвергается пиролизу включает в себя три основных компонента:

- целлюлоза, линейный полимер ангидроглюкозы C_6 со степенью полимеризации до 10000. Звенья, составляющие биомассу имеют формацию фибридов, механически крепких, но имеющих строгий анизотропный характер.;
- геми-целлюлоза, линейный полимер C_6 и C_5 блоков со степенью полимеризации менее 200;
- лигнин, представляющий собой случайную трехмерную структуру из фенольных компонентов.

Во время термической деградации торфа начинается деполимеризация. Три основных компонента начинают деполимеризоваться в различных температурных интервалах и в результате начинается большое число различных последовательных и параллельных реакций и получается большое количество различных продуктов реакции. Схематично это можно представить следующим рисунком (рис.18):

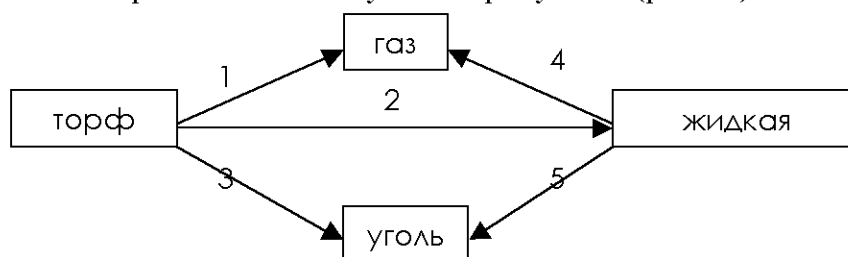


Рисунок 18 – Схема термической переработки торфа

В этом случае невозможным является получение кинетических параметров этих реакций по отдельности, все параметры усредняются по всем реакциям, протекающим по трем основным фракциям. Предлагается рассматривать скорость пиролиза как сумму реакций декомпозиции основных веществ. Усредненный параметр, полученный по сумме реакций, может быть с некоторыми ограничениями рассмотрен как общий кинетический параметр. Такой подход имеет смысл применять из-за того, что:

- фракции содержат множество различных компонентов;
- химическая композиция каждого компонента различна;
- представлены неорганические компоненты, алюмосиликаты, которые катализируют реакцию термической деградации торфа.

Модель процесса рассматривает пять различных компонентов:

- биомассу (торф);
- жидкую фракцию (биомасло);
- газ (включая CO, CO₂, H₂, CH₄ и другие газы) как один из продуктов;
- уголь.

Основные уравнения модели представлены ниже. Плотность биомассы описана в кг/м³ (твердой фазы).

Обозначим: r_i – скорость i -той реакции, согласно схемы, представленной на рисунке; ρ_w – плотность биомассы; ρ_c – плотность угля; ε_m – пористость микропор; ε_M – пористость макропор; P – давление; N_i – мольная доля i -го компонента; M_i – молекулярная масса i -го компонента; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; τ – время; y_i – фракция i -го компонента.

Изменение количества торфа:

$$\frac{\partial [(1 - \varepsilon_m - \varepsilon_M) \cdot \rho_w]}{\partial \tau} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (5)$$

Изменение количества угля:

$$\frac{\partial [(1 - \varepsilon_m - \varepsilon_M) \cdot \rho_c]}{\partial \tau} = r_3 + (\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot r_5 \quad (6)$$

Изменение количества жидкой фракции (смола):

$$\frac{\partial \left[(\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot \frac{y_t \cdot P \cdot M_t}{R \cdot T} \right]}{\partial \tau} = -\frac{1}{r^n} \cdot \frac{\partial (r^n \cdot N_t \cdot M_t)}{\partial r} + r_2 - (\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot (r_4 + r_5) \quad (7)$$

Изменение количества газовой фазы:

$$\frac{\partial \left[(\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot \frac{y_g \cdot P \cdot M_g}{R \cdot T} \right]}{\partial \tau} = -\frac{1}{r^n} \cdot \frac{\partial (r^n \cdot N_g \cdot M_g)}{\partial r} + r_1 - (\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot r_4 \quad (8)$$

Общее уравнение баланса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left[(\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot \frac{P}{R \cdot T} \right]}{\partial \tau} = & -\frac{1}{r^n} \cdot \frac{\partial (r^n \cdot (N_t + N_g + N_m))}{\partial r} + \frac{r_2}{M_t} - \frac{(\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot (r_4 + r_5)}{M_t} + \\ & + \frac{r_1}{M_g} + \frac{(\varepsilon_m + \varepsilon_M) \cdot r_4}{M_g} \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнение может быть решено при $\varepsilon_m = 0$ и ε_m – константе. Как показали эксперименты, размеры частиц при пиролизе остаются постоянными, и эти частицы содержат постоянный объем твердой фазы и постоянный объем газа в порах. Композиции твердой фазы изменяются во время конверсии из торфа как $\tau(\xi = 0)$ до пористого угля $\tau(\xi = 1)$, где ξ – конверсия. То есть, пористость угля формируется во время пиролиза и не участвует в процессе (закрытые поры).

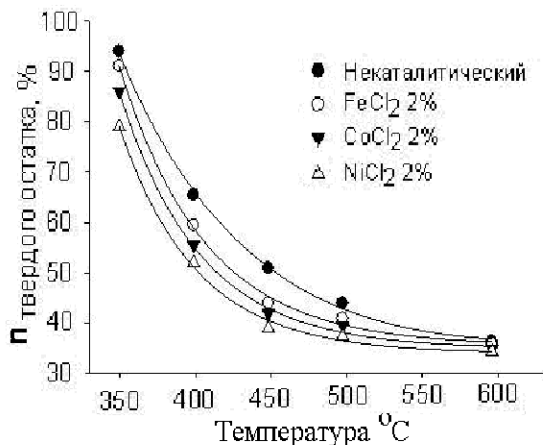


Рисунок 19 – Зависимость массовой доли твердого остатка пиролиза от температуры процесса пиролиза

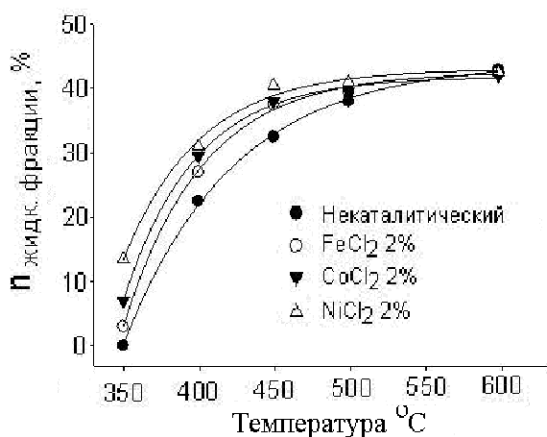


Рисунок 20 – Зависимость массовой доли жидкой фракции пиролиза от температуры процесса пиролиза

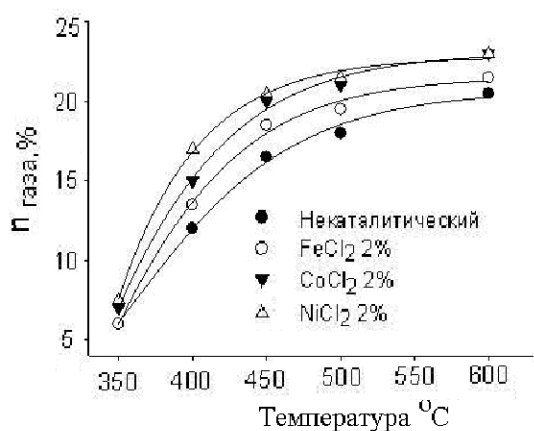


Рисунок 21 – Зависимость массовой доли газообразных продуктов пиролиза от температуры процесса пиролиза

Согласно литературным данным, кинетика пиролиза для уравнений (8)-(9) может быть описана следующим образом:

$$r_i = k_{i0} \cdot e^{(-Ea/R_g \cdot T)} \cdot (1 - \varepsilon_m - \varepsilon_i) \cdot \rho_w$$

в то время как концентрация газовой фазы в уравнениях (8) и (9) может быть скорректирована давлением или температурой:

$$r_i = k_{i0} \cdot e^{(-Ea/R_g \cdot T)} \cdot \frac{y_i \cdot P \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (11)$$

Расчет по модели показал хорошую сходимость результатов. Предложенную модель можно использовать для расчета параметров процесса пиролиза и реакторов.

На основании полученных экспериментальных данных и их интерпретации были предложены возможные способы реализации технологии пиролиза торфа в присутствии алюмосиликатных материалов и предложена технологическая схема. Результаты исследования пиролиза торфа позволили разработать технологию получения горючего газа методом каталитического пиролиза. Указанная технология опробована на установке Рыбинского завода приборостроения. Проведенные опытно-промышленные испытания подтвердили эффективность разработки. Акт испытаний приведен в приложении к диссертационной работе.

В четвертой главе «Пиролиз полимерного корда» рассмотрены закономерности термодеструкции полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа. Рассмотрено влияние хлоридов металлов подгруппы железа на массовое распределение продуктов пиролиза, объем, состав и теплоту сгорания образующихся газообразных продуктов.

Было выполнено исследование влияние отдельных видов пластмасс (ПЭТФ и резина) в составе сложных полимерных смесей на массовое распределение продуктов пиролиза в присутствии хлорида кобальта (как наиболее эффективного катализатора). Рассмотрено влияние аниона на активность соединений кобальта в процессе пиролиза полимерного корда.

Для образцов исходного полимерного корда и корда с добавлением хлорида кобальта проведено исследование с помощью методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Проведено исследование кислотных центров хлорида кобальта на поверхности полимерного корда изношенных шин методом ИК диффузного отражения (DRIFT).

Метод ИК спектроскопии использовался для исследования жидких продуктов пиролиза, полученных при некаталитическом процессе, а также при использовании хлорида кобальта в оптимальном температурном режиме проведения процесса. Для исследования влияния миграции хлорида кобальта в жидкую фракцию, предварительно минерализованные жидкие продукты пиролиза были исследованы методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Анализ твердых остатков полимерного корда осуществлялся методами РФА, РФЭС и БЭТ. Данные методы анализа были выполнены как для твердых остатков, полученных при проведении некаталитического процесса, так и для остатков, полученных в присутствии хлорида кобальта.

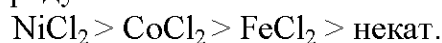
Влияние катализатора на процесс пиролиза полимерного корда оценивалось по изменению следующих параметров:

- массового распределения газообразных, жидких и твердых продуктов;
- объема и скорости образования газообразных продуктов;
- состава и теплотворной способности газообразных продуктов;
- состава жидких продуктов;
- элементного состава твердых углеродсодержащих остатков пиролиза;
- удельной площади поверхности твердого углеродсодержащего остатка пиролиза.

Для исследования влияния хлоридов металлов подгруппы железа на конверсию полимерного корда изношенных автомобильных шин вычислялись массы твердого остатка, жидкой фракции и газообразных продуктов, которые сравнивались со значениями, полученными для некаталитического процесса.

Массовая доля продуктов пиролиза в зависимости от температуры процесса для опытов с использованием исследуемых хлоридов металлов и некаталитического процесса представлена на рис. 19, 20, 21.

В случае использования катализаторов существенное снижение массы твердого остатка и увеличение массы газообразных и жидких продуктов наблюдалось в интервале 350 - 450 °С, при дальнейшем увеличении температуры процесса массовое распределение продуктов изменялось незначительно, в отличие от некаталитического процесса при котором массовое распределение продуктов изменялось на протяжении всего исследованного интервала температур. При использовании всех исследуемых хлоридов металлов подгруппы железа в качестве катализаторов процесса пиролиза наблюдалось увеличение скорости образования и объема газообразных продуктов, причем по степени влияния хлоридов металлов подгруппы железа данные характеристики исследуемые соли соответствуют ряду:



Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации катализатора происходит увеличение объема газообразных продуктов пиролиза. При этом не наблю-

далось увеличение массы пиролизного газа. Данный факт объясняется увеличением объемов низкомолекулярных продуктов, в большей степени водорода. Следовательно, это приводит к снижению значения удельной теплоты сгорания газообразной смеси. Поэтому использование исследуемых хлоридов металлов с массовым содержанием свыше 2% экономически не выгодно. Большая часть газообразных продуктов образовывалась в течение первых 25 минут от начала эксперимента. В зависимости от вида используемого катализатора объем образующихся газообразных продуктов каталитического пиролиза полимерного корда возрастает на 15 – 45 % по сравнению с некаталитическим процессом (рис.22).

Зависимость объемов газообразных углеводородов от времени проведения процесса для случаев использования исследуемых катализаторов пиролиза и некаталитического процесса представлена на рис.23.

При использовании хлоридов металлов подгруппы железа наблюдалось увеличение образования объемов углеводородов $C_1 - C_3$ в 1,65 – 1,9 раз, причем наибольшее количество было получено в присутствии хлорида кобальта. Увеличение концентрации низших углеводородов, таких как метан, этан, этилен, пропан в составе газообразных продуктов пиролиза в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа может быть связано с влиянием апротонных кислотных центров хлоридов металлов подгруппы железа, что согласуется с литературными данными.

Увеличение концентрации хлоридов металлов подгруппы железа в субстрате свыше 2% (масс.) не оказывает значительного влияния на изменение массового распределения продуктов пиролиза.

Поэтому концентрация катализатора в субстрате 2% (масс.) является достаточной для получения высокого выхода жидких и газообразных продуктов.

В присутствие ионных соединений, каковыми являются хлориды металлов подгруппы железа, процесс пиролиза может изменять свой механизм с радикально-цепного на ионный, также являющийся цепным.

Основными углеводородами в составе газообразных продуктов пиролиза полимерного корда являются метан, этан, этилен, пропан. Содержание этих углеводородов в составе пиролизного газа в большей степени определяет его теплотворную способность.

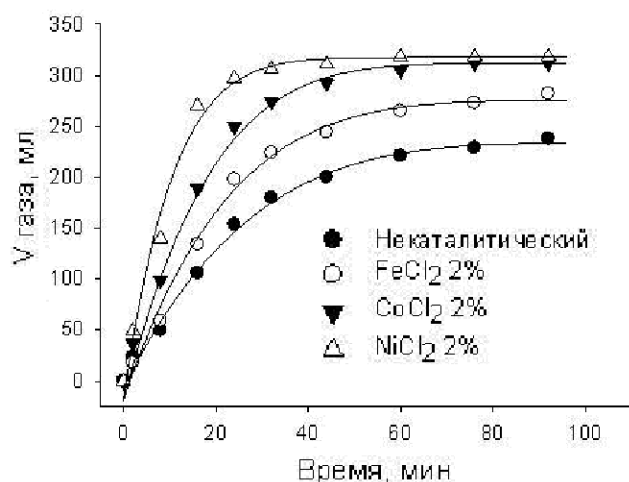


Рисунок 22 – Зависимость объема газообразных продуктов от времени процесса (t = 450 °C)

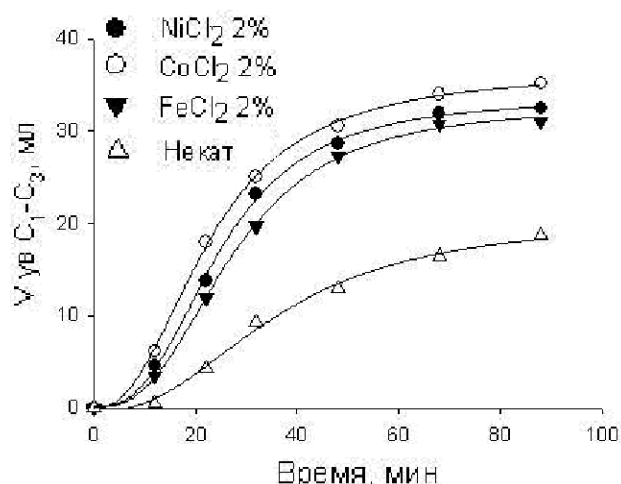


Рисунок 23 – Зависимость объема газообразных углевод. $C_1 - C_3$ от времени процесса (t = 450 °C)

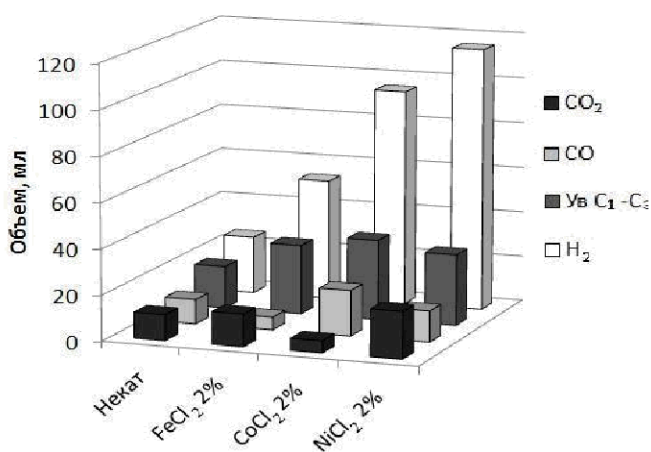


Рисунок 24 – Зависимость состава газообразных продуктов от вида катализатора при $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

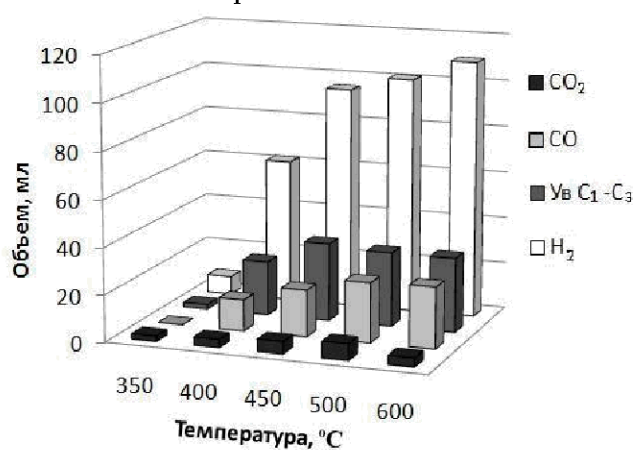


Рисунок 25 – Зависимость состава газообразных продуктов от температуры процесса в присутствии $\text{CoCl}_2\text{ }2\%$

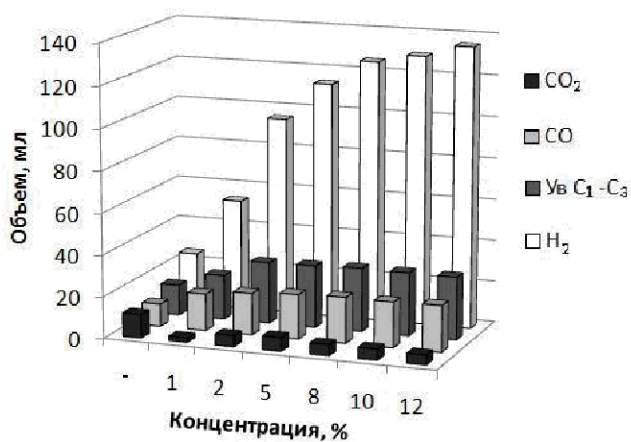


Рисунок 26 – Зависимость состава газообразных продуктов от концентрации CoCl_2 $t = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Зависимость объемов газообразных углеводородов от времени проведения процесса для случаев использования исследуемых катализаторов пиролиза и некаталитического процесса представлена на рис. 23.

При использовании хлоридов металлов подгруппы железа наблюдалось увеличение образования объемов углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_3$ в 1,65 – 1,9 раз, причем наибольшее количество было получено в присутствии хлорида кобальта. Увеличение концентрации низших углеводородов, таких как метан, этан, этилен, пропан в составе газообразных продуктов пиролиза в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа может быть связано с влиянием апротонных кислотных центров хлоридов металлов подгруппы железа, что согласуется с литературными данными.

Увеличение концентрации хлоридов металлов подгруппы железа в субстрате свыше 2% (масс.) не оказывает значительного влияния на изменение массового распределения продуктов пиролиза.

Поэтому концентрация катализатора в субстрате 2% (масс.) является достаточной для получения высокого выхода жидких и газообразных продуктов.

В присутствие ионных соединений, каковыми являются хлориды металлов подгруппы железа, процесс пиролиза может изменять свой механизм с радикально-цепного на ионный, также являющийся цепным.

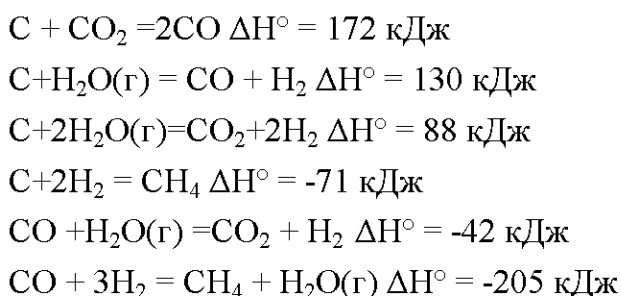
Использование катализаторов приводило к росту углеводородной составляющей $\text{C}_1 - \text{C}_3$, оксида углерода (II) и водорода (рис. 24, 26), что приводило к увеличению общей теплоты сгорания газообразных продуктов пиролиза. Общая теплота сгорания газообразных продуктов пиролиза при использовании хлорида железа, кобальта и никеля увеличивалась соответственно в 1,7; 2,0; 1,8 раза по сравнению с некаталитическим процессом. Увеличение температуры процесса свыше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и концентрации катализатора более

2% (масс.) не приводило к возрастанию общей теплоты сгорания полученной газообразной смеси.

Это может быть объяснено тем, что значения объемов образующихся горючих газов (углеводороды C₁-C₃, оксида углерода (II) и водорода) остаются практически постоянными (рис. 24, 25). Объемы водорода, образованные в процессе каталитического пиролиза, увеличиваются в ряду от хлорида железа к хлориду никеля и превышают объемы водорода, образованные в ходе проведения некаталитического процесса в 2,1; 3,8 и 4,6 раза соответственно.

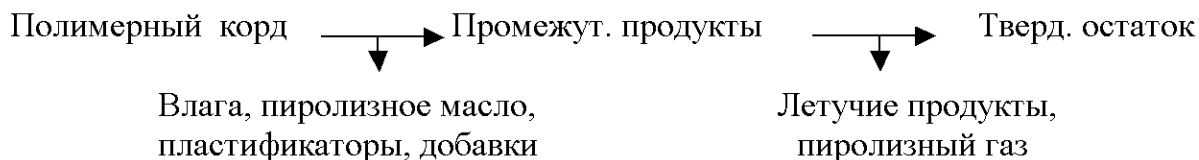
Объемы оксида углерода (II) в присутствии хлорида кобальта и никеля увеличились в 1,8 и 1,25 раза (соотв.), в то время как при использовании хлорида железа объем образованного оксида углерода (II) уменьшился в 1,93 раза. Объемы оксида углерода (IV) в присутствии хлорида железа и никеля возрастали соответственно в 1,24 и 1,79 раза, а в присутствии хлорида кобальта снижались в 2,15 раза по сравнению с некаталитическим процессом. Различия в объемах оксидов углерода в присутствии исследуемых катализаторов могут быть объяснены особенностями электронного строения катионов металлов подгруппы железа.

Исследование влияния массового соотношения полимерных компонентов на протекание процесса пиролиза полимерного корда было проведено с использованием хлорида кобальта, поскольку хлорид кобальта обеспечивает высокую конверсию в жидкие и газообразные продукты, а также в его присутствии было получено наибольшее количество газообразных углеводородов C₁-C₃. В ходе изучения взаимного влияния состава полимерных составляющих на конверсию в газообразные и жидкие продукты выяснено, что при совместном пиролизе ПЭТФ и резины увеличивается выход газообразных и жидких продуктов, причем хлорид кобальта примерно в равной степени оказывает положительное влияние на конверсию в жидкие и газообразные продукты как полиэфирной, так и резиновой фракции.

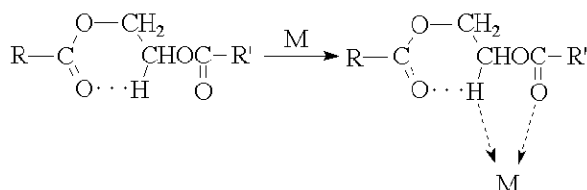


Процесс термодеструкции полимерного корда в присутствии хлорида кобальта можно описать следующей схемой:

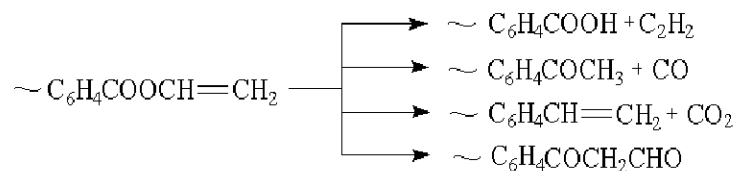
Процесс термодеструкции полимерного корда в присутствии хлорида кобальта можно описать следующей схемой:



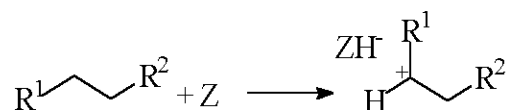
Широко известен механизм влияния катиона переходного металла на термодеструкцию ПЭТФ, который соответствует следующей схеме:



Можно предположить, что катион кобальта обуславливает более быстрый распад полимера, что объясняется более легким распадом связей С-Н и С-О за счет того, что ион металла оттягивает на себя протон и облегчает образование винильной структуры, которая при действии высоких температур (400 - 500 °С) способна распадаться по следующей схеме:



Каталитическое действие, которое оказывает на процесс пиролиза резиновой фракции полимерного корда изношенных автомобильных шин хлорид кобальта, может быть обусловлено кислотными свойствами используемого катализатора. На люисовских кислотных центрах может происходить образование карбокатиона с переносом гидрид-иона по следующей схеме:



Образующиеся карбокатионы способны участвовать в реакциях изомеризации и крекинга на кислотных центрах. Поэтому можно предположить, что одним из факторов, обуславливающих каталитический эффект хлорида кобальта в процессе пиролиза полимерного корда изношенных шин является наличие апротонных кислотных центров.

Наличие апротонных кислотных центров при взаимодействии хлорида кобальта с полимерным кордом было подтверждено методом ИК диффузного отражения (DRIFT). Наличие в каталитической системе в качестве лигандов, например, хлорид анионов должно способствовать ускорению процесса термодеструкции. Это объясняется тем фактом, что ион хлора при повышенной температуре теряет электрон и превращается в радикал хлора, который, в свою очередь, выступает инициатором деструкции. Как показали данные термогравиметрического анализа (ТГА), в присутствии хлорида кобальта (2% масс.) термостойкость полимерного корда снижается на 30 °С (рис. 28).

Для изучения процессов деструкции полимерного корда одновременно с методом ТГА использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Согласно данным (рис.29), процесс термодеструкции представлен совокупностью эндотермических эффектов как для образца полимерного корда без добавок, так и для полимерного корда в присутствии хлорида кобальта 2% (масс.). В температурном интервале от 40 до 100 °С для образцов наблюдалось 2 слабо разрешенных эндоэффекта, которые, скорее всего, связаны с потерей физически и химически связанной воды. В случае использования образца с добавлением хлорида кобальта 2% данные эффекты более выражены. В интервале от 100 до 220 °С для образца полимерного корда без добавок наблюдается один выраженный эндоэффект (ок. 220°С), который, вероятно, связан с плавлением образца. Для образца полимерного корда с добавлением хлорида кобальта (2%) в данном интервале температур наблюдается 4 неразделенных эндоэффекта, которые могут быть связаны с начальной деструкцией и плавлением образца, а также с образованием летучих продуктов. В интервале температур 350 - 450 °С для образца полимерного корда с катализатором наблюдается два неразрешенных эндоэффекта, связанных с процессами глубокой деструкции и интенсивным образованием летучих продуктов.

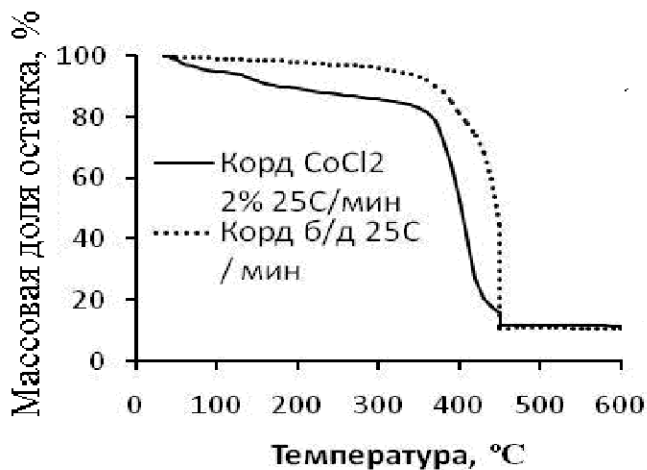


Рисунок 28 – ТГА для образцов полимерного корда (б/д) и полимерного корда с добавлением CoCl_2 2%

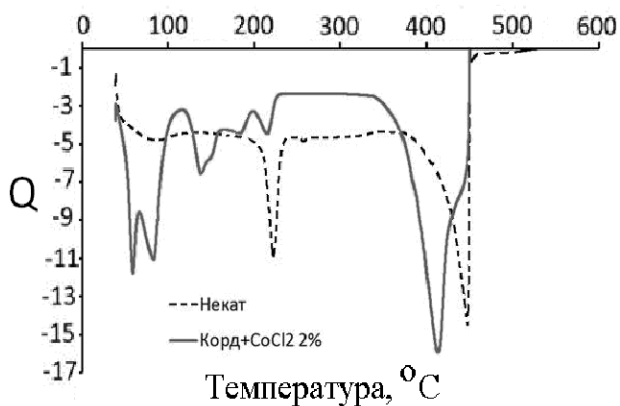


Рисунок 29 – Экспериментальные данные ДСК для образцов полимерного корда (б/д) и полимерного корда с добавлением CoCl_2 2%

чении массы жидких продуктов. Так при использовании хлорида кобальта (масс. 2%, $t = 450^\circ\text{C}$) масса жидкой фракции продуктов пиролиза увеличивается на 15%.

С помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии в составе жидкой фракции пиролиза полимерного корда обнаружены лишь следовые количества кобальта, входящего в состав применяемого хлорида металла. Следовательно, это свидетельствует в пользу того, что в процессе термодеструкции используемые хлориды металлов практически не мигрируют в состав жидкой фракции продуктов пиролиза. Экспериментальные данные, полученные с помощью РФА твердого углеродсодержащего остатка пиролиза полимерного корда подтверждают этот факт, поскольку основная часть кобальта (> 90% масс.) остается в составе твердого углерод содержащего остатка. Исходя из этих соображений, используемый катализатор может быть отделен от твердого углеродного остатка и возвращен в процесс.

Согласно литературным источникам пиролитический технический углерод, полученный в результате термической переработки изношенных автомобильных шин, представляет собой потенциально коммерческий продукт. По данным РФЭ анализа

Для образца полимерного корда без добавок в данном интервале температур наблюдается один эндоэффект также связанный с протеканием процессов глубокой деструкции. В случае полимерного корда без добавок данный эффект наблюдается при более высоких температурах по сравнению с образцом полимерного корда с использованием катализатора, что свидетельствует в пользу того, что в присутствии катализатора снижается термостойкость полимерного корда.

Обработка экспериментально полученных данных для образцов жидкой фракции пиролиза методом ИК спектроскопии (см рис. 30) показала, что жидкие продукты пиролиза полимерного корда представлены продуктами деструкции полиэфиров и резин, причем основную часть представляют ароматические алкил- и ацетил производные, а также алканы, алкены, полиены, фенолы, спирты, карбоновые кислоты, кетоны и эфиры. Анализ жидкой фракции показал, что применение хлорида кобальта не влияет на изменение основных функциональных групп в составе жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом, что согласуется с литературными данными по пиролизу полимерных отходов. Влияние катализатора сказывается на увеличении

твердые остатки пиролиза полимерного корда больше чем на 80% представлены углеродными графито подобными структурами, напоминающими технический углерод, который входит в состав резиновых смесей, применяемых в производстве автомобильных шин.

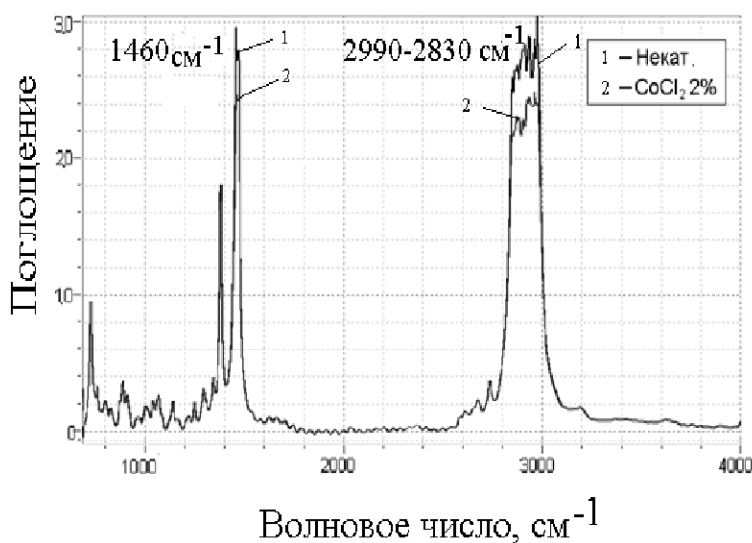


Рисунок 30 – Обзорный ИК-спектр жидких продуктов пиролиза для некаталитического процесса и процесса с добавлением CoCl_2 2% $t=450^\circ\text{C}$

остатка с 27 до 31 $\text{m}^2/\text{г}$. Дальнейшее увеличение температуры процесса и концентрации хлорида кобальта приводило к снижению значения площади удельной поверхности. Данный эффект, возможно, связан с закоксовыванием пор, о чем свидетельствует увеличение выхода водорода в составе газообразных продуктов согласно упрощенной схеме реакции: $\text{C}_n\text{H}_m = n\text{C} + (m/2)\text{H}_2$. Пиролизные остатки полимерного корда также могут быть использованы в качестве низкосортного технического углерода в областях резинотехнической промышленности, не связанных с производством шин, или после соответствующих стадий подготовки, как углеродный наполнитель для автомобильных покрышек.

Кинетическое моделирование процесса пиролиза полимерного корда проводилось по классическим уравнениям. В **разделе 4.4.диссертации** представлена математическая обработка полученных экспериментальных данных.

Поскольку при пиролизе полимерного корда происходит возникновение границы новой фазы, это дает возможность в некоторых случаях рассматривать реакцию пиролиза как топохимический процесс. Для описания процесса образования пиролизного газа в присутствии хлорида кобальта, а также для некаталитического процесса в исследуемом интервале температур было использовано уравнение Аврамы-Ерофеева (см рис.31-32):

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau^n \quad (12)$$

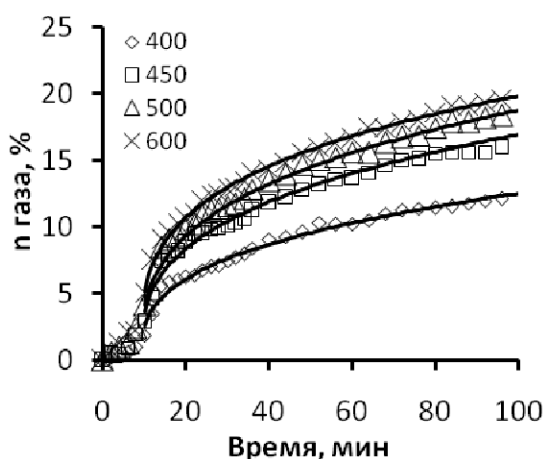


Рисунок 31 – Кинетические кривые для некаталитического процесса

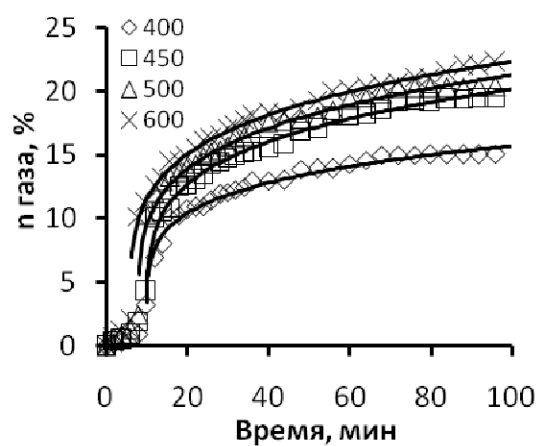


Рисунок 32 – Кинетические кривые для каталитического процесса (CoCl₂ 2%)

В результате кинетического моделирования процесса выделения газообразных продуктов пиролиза полимерного корда с использованием уравнения Авраами-Ерофеева были найдены константы скорости при различных температурах и порядок реакции, а также вычислены $E_{акт}$ и предэкспоненциальный множитель (табл. 7-8), по уравнению Аррениуса:

$$k = A \times e^{(-E_a/RT)} \quad (13)$$

Таблица 7 – Константы скорости процесса образования газообразных продуктов при пиролизе полимерного корда в интервале температур 400-600 °С

Температура, °С	Константа скорости реакции	
	Некаталитический процесс	Каталитический процесс (CoCl ₂ 2%)
400	0,026	0,054
450	0,035	0,065
500	0,042	0,076
600	0,054	0,089

Таблица 8 – Кинетические параметры процесса образования газообразных продуктов при пиролизе полимерного корда в интервале температур 400-600 °С

Кинетический параметр	Некаталитический процесс	Каталитический процесс (CoCl ₂ 2%)
$A_{ехр}$	0,51	0,71
n реакции	0,36	0,23
$E_{акт}$, кДж	17	12

В результате кинетического моделирования процесса пиролиза полимерного корда выяснено, что кинетика образования пиролизного газа некаталитического процесса и процесса с использованием хлорида кобальта описывается следующими уравнениями соответственно:

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau^{0,36} \quad (14)$$

$$-\ln(1-\alpha) = k\tau^{0,23} \quad (15)$$

Эти уравнения описывают кинетику выделения газообразных продуктов пиролиза, поэтому не претендуют на отражение процесса пиролиза полимерного корда в целом.

Общее кинетическое моделирование процесса пиролиза полимерного корда было выполнено на основании данных термогравиметрического анализа. Процессы деструкции высокомолекулярных соединений носят сложный характер и перенесение на них кинетических законов для индивидуальных соединений не всегда возможно. Поэтому при расчете кинетических параметров термической деструкции полимеров приходится прибегать к определенным приближениям.

Переменной величиной в методе ТГА, используемого в работе для нахождения кинетических параметров протекания процесса пиролиза, является доля непрореагировавшего вещества рассчитываемого по формуле:

$$\omega = (m_{\tau} - m_k) / (m_0 - m_k), \quad (16)$$

где m_0 , m_{τ} , m_k - начальная масса образца, масса остатка в момент времени и после завершения деструкции.

По методу «Двойного логарифмирования» и методу «Фримена и Кэррола» на основе данных термогравиметрического анализа были рассчитаны кинетические параметры процесса термодеструкции полимерного корда для случаев некаталитического процесса и процесса с использованием хлорида кобальта.

Результаты моделирования показали, что процесс пиролиза полимерного корда с образованием летучих продуктов достаточно точно описывается уравнением химической кинетики дробного порядка:

$$d\omega / d\tau = k [\omega]^n, \quad (17)$$

где $[\omega]$ – массовая доля летучих продуктов;

τ – время протекания процесса, мин;

k – константа скорости реакции;

n – порядок реакции.

Уравнение скорости для некаталитического и процесса с использованием катализатора можно записать в следующем виде:

$$d\omega / d\tau = k [\omega]^{1,8}$$

$$d\omega / d\tau = k [\omega]^{1,1}$$

Как показали расчетные значения, использование хлорида кобальта (2% масс.) способствовало снижению эффективной энергии активации на 25-30 кДж/моль, а также изменению порядка реакции со второго на первый (табл.9), что может быть связано с изменением механизма протекания процесса пиролиза в присутствии хлорида кобальта.

Таблица 9 – Кинетические параметры процессов термической деструкции исследуемых образцов полимерного корда

Кинетические параметры	Корд б/д 25°С/мин	Корд + CoCl ₂ 2% 25°С/мин	Корд + CoCl ₂ 2% 40 °С/мин
Метод Фримена и Кэррола			
k скорости (t = 450°С)	37,3	130,5	90,6
E _{акт} , кДж/моль	138,6	104,1	102,0
A _{exp}	4·10 ¹¹	4,3·10 ⁹	1,3·10 ⁹
Порядок реакции	1,8~2	1,1~1	1
Метод двойного логарифмирования			
E _{акт} , кДж/моль	149	119	124

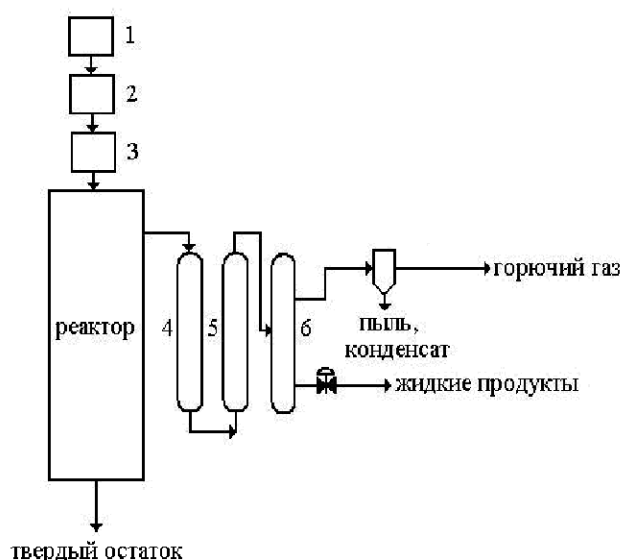


Рисунок 33 – Общая схема пиролиза полимерного корда в присутствии хлорида кобальта: 1 – смеситель корда и катализатора; 2 – гранулятор; 3 – сушилка; 4,5 – холодильники; 6-сепаратор

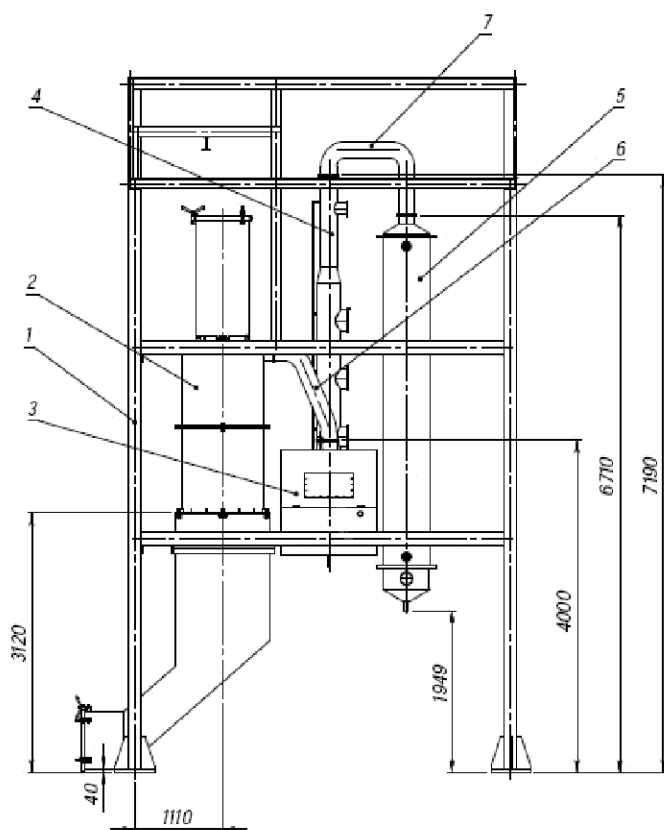


Рисунок 34 – Схема установки пиролиза: 1 – силовой каркас установки; 2 – реактор с камерой предварительной загрузки и камерой двухступенчатой выгрузки; 3 – скруббер; 4 – оросительная колонна; 5 – конденсатор; 6,7 – переходные газопроводы
ГРУПП» (г.Тверь). Схема установки представлена на рис. 34.

В пятой главе «Промышленная установка для пиролиза органических материалов» описывается разработка установки для пиролиза органических материалов и внедрение результатов диссертационного исследования в производство.

Представлены результаты испытаний пиролиза полимерного корда на установке ЗАО «УК ГП «Искож-Тверь». Процесс пиролиза полимерного корда может быть описан следующей технологической схемой: исходное сырье (полимерный корд) обрабатывается водным раствором хлорида кобальта с массовым содержанием 2% (масс.) и гранулируется в гранулы 10-30 мм. Гранулы высушивают и подают в реактор. Получаемый в процессе пиролиза горючий газ может быть использован как внешними потребителями, так и для предварительной сушки сырья, а также генерирования необходимой тепловой энергии и поддержания проведения процесса пиролиза. Общая технологическая схема процесса представлена на рис. 33.

Предварительно обработанный хлоридом кобальта (2% масс.), гранулированный и высушенный и полимерный корд подавался в реактор, который нагревался до температуры 450 - 500 °С. В результате были получены следующие продукты: ~ 26% горючий газ; ~ 51% жидкое топливо; ~ 1% металлокорд; ~ 22% твердый остаток. Данные испытания также подтвердили высокую эффективность данного метода.

Акт опытно-промышленных испытаний процесса пиролиза полимерного корда на установке ЗАО «УК ГП «Искож-Тверь» приведен в приложении к диссертационной работе.

Установка пиролиза органических материалов смонтирована на территории ООО НПО «ЭКОМАШ-

Органическое сырье помещается в камеру предварительной загрузки, откуда, после подогрева подается в реактор 2. Реактор обогревается топочными газами до температуры 350-400°C. Жидкие и газообразные продукты термической деструкции поступают на очистку в скруббер 3, и в оросительную колонну 4, где происходит разделение жидкой и газовой фазы. Легкокипящие фракции отделяются в конденсаторе 5, горючий газ по трубопроводу поступает потребителям.

На представленной трехмерной схеме (рис.35) и фотографии установки (рис.36) видно, что конструктивно установка представляет собой единый технологический модуль.

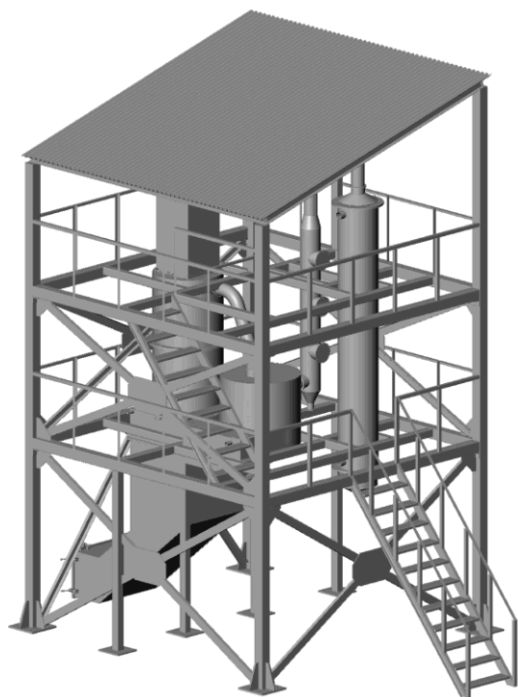


Рисунок 35 – Трехмерная модель установки



Рисунок 36 – Установка пиролиза органического сырья

Производительность установки – 500 кг/сут. На установке проводился пиролиз торфоминерального сырья и полимерного корда с включением резиновой фракции. Проведенные испытания показали высокую эффективность и экономическую целесообразность строительства подобных установок.

Акт промышленного внедрения предложенного процесса низкотемпературного каталитического пиролиза органического сырья представлен в приложении к диссертации.

ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Проведенные эксперименты и математическое моделирование позволили установить физико-химические основы низкотемпературного каталитического пиролиза органических материалов.
- Разработана методика анализа состава пиролизного газа и его теплотворной способности.
- Проведены исследования образцов алюмосиликатов с помощью методов РФА, седиментации, низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что природные алюмосиликатные материалы представляют собой слоистые силикаты с мезопористой структурой, обладающие площадью удельной поверхности от 9–

59 м²/г в зависимости от вида алюмосиликата. В воде изучаемые слоистые силикаты образуют коллоидные растворы с размером частиц $6 \cdot 10^{-8}$ – $65 \cdot 10^{-8}$ м.

- Показано при помощи метода DRIFTS наличие кислотных центров Льюиса и Бренстеда в структуре искусственных алюмосиликатов и кислотных центров Льюиса у природных алюмосиликатов.
- Исследован качественный состав получаемой горючей газовой смеси. Установлено, что основными компонентами газовой смеси являются низшие углеводородные газы (метан, этан, этилен и пропан) и монооксид и диоксид углерода.
- Определено влияние температуры, влажности, природы и содержания алюмосиликатов на состав газовой смеси и ее теплотворной способности. Проведенные эксперименты показали, что с наибольшей эффективностью процесс термодеструкции протекает при температуре 460°C. Содержание бентонитовой глины в торфе в концентрации 30% от массы субстрата позволяет увеличить теплоту сгорания газовой смеси более чем в 2,8 раза.
- Впервые проведено исследование влияния хлоридов металлов подгруппы железа на конверсию полимерного корда в жидкие и газообразные продукты и определены оптимальные параметры проведения процесса ($t = 450^\circ\text{C}$, CoCl_2 2%).
- Установлено, что основными компонентами газовой смеси являются водород, низшие углеводороды C_1 - C_3 , монооксид и диоксид углерода. Проведенные эксперименты показали, что с наибольшей эффективностью процесс термодеструкции протекает при использовании хлорида кобальта (2% масс.), что позволяет увеличить теплоту сгорания получаемого газа в 2 раза.
- Проведен анализ жидкой фракции пиролиза полимерного корда при оптимальных условиях проведения процесса. С помощью метода ИК-спектроскопии определены основные функциональные группы жидких продуктов пиролиза и исследовано влияние хлорида кобальта на состав жидких продуктов. Методом атомно-абсорбционного анализа выполнено исследование жидкой фракции полимерного корда на содержание тяжелых металлов. Анализ твердых остатков пиролиза, полученных при оптимальных условиях проведения процесса, выполнен с помощью методов РФА, РФЭС и БЭТ. Определен элементный состав твердого остатка и удельная площадь поверхности, что позволило сделать выводы о применимости твердых остатков в качестве сорбентов.
- Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить основные кинетические параметры процесса термодеструкции для различных субстратов и катализаторов.
- Были проведены опытно-промышленные испытания каталитического пиролиза полимерного корда и торфоминеральных смесей. Проведенные испытания подтвердили высокую эффективность переработки органического сырья методом каталитического пиролиза.
- Разработана и внедрена в промышленность установка для переработки органического сырья методом низкотемпературного каталитического пиролиза.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Монографии:

1. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Технологии пиролиза органических материалов. Тверь: ТГТУ, 2010. 124 с.

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах:

2. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М. Современные каталитические методы получения энергии из возобновляемого сырья и органических отходов // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 49-56.
 3. Систер В.Г., Иванникова Е.М., Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В. Апробация методик пиролиза на экспериментальном стенде // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 4. С. 37-40.
 4. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Луговой Ю.В., Систер В.Г., Иванникова Е.М. Пиролиз полимерных материалов в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2010. № 6. С. 36-38.
 5. Косивцов Ю.Ю., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Майков К.М., Петров А.А. Опытнo-промышленная установка для каталитического пиролиза органических материалов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 6. С. 6-9.
 6. Систер В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Луговой Ю.В., Иванникова Е.М., Ямчук А.И. Влияние хлорида кобальта на физико-химические свойства твердого остатка пиролиза полимерного корда // Химическая технология. 2010. № 8. С. 492-495.
 7. Sulman M., Kosivtsov Yu., Sulman E., Alfeyorov V., Molchanov V., Tyamina I., Misnikov O., Afanasjev A., Lugovoy Yu., Kumar N., Murzin D. Influence of aluminosilicate materials on the peat low-temperature pyrolysis and gas formation // Chemical Engineering Journal. 2009. Т. 154 (1-3). С. 355-360.
 8. Систер В.Г., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Иванникова Е.М. Каталитический пиролиз полимерных смесей // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 6. С. 1192-1194.
 9. Систер В.Г., Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Иванникова Е.М. Снижение энергозатратности термической переработки полимерных отходов // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 3. С.
 10. Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Сульман Э.М. Каталитический пиролиз полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлоридов металлов подгруппы железа // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 12. С. 73-76.
 11. Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Сульман Э.М. Переработка полимерного корда изношенных автомобильных шин методом низкотемпературного каталитического пиролиза // Альтернативная энергетика. 2008. № 5-6 (11-12). С. 22-23.
 12. Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Сульман Э.М. Исследование процесса влажного каталитического пиролиза полимерного корда изношенных автомобильных шин в присутствии хлорида кобальта // Успехи современного естествознания. 2008. № 10. С. 61-62.
 13. Sulman E.M., Alferov V.V., Kosivtsov Yu.Yu., Sidorov A.I., Misnikov O.S., Afanasiev A.E., Kumar N., Kubicka D., Agullo J., Salmi T., Murzin D.Yu. The Development of the Method of Low-temperature Peat Pyrolysis on the Basis of Aluminosilicate Catalytic System // Chemical Engineering Journal. 2007. Т. 134. № 1-3. С. 162-167.
 14. Луговой Ю.В., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Чурсанов Ю.В. Термогравиметрическое исследование влияния хлорида кобальта на термостойкость вторичного полимерного корда автомобильных шин // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 3. С. 146-149.
 15. Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Косивцов Ю.Ю., Демиденко Г.Н., Долуда В.Ю., Быков А.В., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Чернышов Д.М. Исследование физико-химических и каталитических свойств металлополимерных коллоидов // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 8. С. 47.
 16. Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Ермакова А., Сульман М.Г., Санников О.Б., Анкудинова Т.В. Математическое моделирование процессов переноса и химических реакций в трехфазных системах // Журнал физической химии. 1995. Т. 69. № 8. С. 1489-1492.
- Патенты на изобретения:
17. Анализатор селективного определения объемной концентрации водорода в газах: пат. 38945 Рос. Федерация. № 2004105737/20; заявл. 01.03.04; опубл. 10.07.04, Бюл. № 19.
 18. Способ получения горючего газа из торфа: пат. 2334783 Рос. Федерация. № 2007118851/04; заявл. 21.05.07; опубл. 27.09.08, Бюл. № 27 (Ш ч.). С. 580.
 19. Гранулированное топливо для пиролиза: пат. 2330876 Рос. Федерация. № 2007118852/04; заявл. 21.05.07; опубл. 10.08.08, Бюл. № 22 (Ш ч.). С. 811-812.
 20. Способ переработки полимерных составляющих изношенных автомобильных шин: пат. 2402591 Рос. Федерация. № 2009148929/04; заявл. 28.12.09; опубл. 27.10.10, Бюл. № 30 (Ш ч.). С. 533.

Материалы конференций:

21. Kosivtsov Yu. Catalytic co-pyrolysis of peat and polymeric cord of used automobile tyres in the presence of iron sub-group metal chlorides / Kosivtsov Yu., Sulman E., Alforyov V., Lugovoy Yu. // Proceedings of 17th European Biomass Conference & Exhibition, 29 June – 3 July, 2009, VP2.3.11, P. 1122
22. Kosivtsov Yu. Energy production from peat via low-temperature catalytic pyrolysis / Yu. Kosivtsov E. Sulman, Yu. Lugovoy, V. Alforyov // Proceedings of 17th European Biomass Conference & Exhibition, 29 June – 3 July, 2009, OB4.3, P. 1068 – 1073
23. Kosivtsov Yu. Catalytic pyrolysis of polymeric cord of used automobile tyres / Yu. Kosivtsov E. Sulman, Yu. Lugovoy // Abstracts of EuropaCat IX “Catalysis for a Sustainable world”, 30th August – 4th September, 2009, P5-56, P.366
24. Kosivtsov Yu. Low-temperature catalytic pyrolysis of biomass using natural aluminosilicates and synthetic zeolites / Yu. Kosivtsov, E. Sulman // Abstracts of Sixth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology & Fifth Asia Pacific Congress on Catalysis (TOCAT6/APCAT5) “Innovation driven by catalysis”, Sapporo, Japan, July 18-23, 2010 – GP22-003, P. 162
25. Kosivtsov Yu. Aluminosilicates as the catalysts of low-temperature peat pyrolysis / E. Sulman, Yu. Kosivtsov, M. Sulman, Yu. Lugovoy, V. Alforyov, N. Kumar, D. Murzin // Materials of 1st International Conference on Materials for Energy 2010, Karlsruhe, Germany, July 4-8, 2010, Extended Abstracts – Book A, pp. 421-423
26. Косивцов Ю.Ю. Современные технологии низкотемпературного каталитического пиролиза органических отходов и природных материалов: разработка и внедрение // Материалы конференции «Рациональное природопользование», 17-18 декабря 2007, Москва, с. 78 – 80.
27. Косивцов Ю.Ю. Низкотемпературный каталитический пиролиз полимерного корда изношенных автомобильных шин / Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Сульман Э.М. // Тезисы докладов XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2008», ВолГТУ, 9 – 11 сентября 2008, Волгоград, с. 251
28. Косивцов Ю.Ю. Каталитический пиролиз торфа и полимерных отходов / Луговой Ю.В., Сульман Э.М. // Материалы Московской международной научно-практической конференции «Биотехнология: экология крупных городов» в рамках Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Москва, 15-17 марта, 2010 г., с. 173-174
29. Kosivtsov Yu.Yu. Low-temperature catalytic pyrolysis – effective way of both biomass and polymeric wastes conversion / Kosivtsov Yu.Yu., E. Sulman, M. Sulman, Yu. Lugovoy // Materials of 1st International Conference on Materials for Energy 2010, Karlsruhe, Germany, July 4-8, 2010, Extended Abstracts – Book A, pp. 332-334
30. Kosivtsov Yu.Yu. Low-temperature pyrolysis of peat by aluminosilicate catalysts / Kosivtsov Yu.Yu., Alforyov V., Lugovoy Yu., Sulman E., Misnikov O. // EUROPACAT VIII, Turku Åbo, Finland, August 26 – 31, Book of Abstracts, 2007, P12-11.
31. Kosivtsov Yu.Yu. Low-temperature catalytic pyrolysis of peat using silica-alumina catalytic systems / Kosivtsov Yu.Yu., E.M. Sulman, A.I. Sidorov, V.V. Alforyov // Proceedings of 3th International Energy, Exergy and Environment Symposium, IEEEES-3, Evora, Portugal, July 1 – 5, 2007, p. 95-96.
32. Kosivtsov Yu.Yu. Low-temperature catalytic pyrolysis of biomass for energy obtaining / Kosivtsov Yu.Yu., V. Alforyov, Yu. Lugovoy, E. Sulman // Proceeding book of XL Annual Polish Conference on Catalysis, May 11-15, 2008, Krakow, Poland, P. 107
33. Косивцов Ю.Ю. Получение газообразных продуктов с высоким содержанием водорода каталитическим пиролизом полимерных отходов / Сульман Э.М., Луговой Ю.В. // Материалы международного научно-технического семинара «Водородная энергетика как альтернативный источник энергии», 20-23 октября 2009, Москва, с. 111-112.
34. Kosivtsov Yu.Yu. Processing of polymeric cord of used automobile tyres by low-temperature catalytic pyrolysis / M. Sulman, Yu. Lugovoy, Yu. Kosivtsov, E. Sulman, V. Alforyov, V. Molchanov, I. Tyamina // Book of abstracts of XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18, Malta, September 29 – October 3, -2008.- Malta, PP-IV-9, P. 412-413.
35. Kosivtsov Yu.Yu. Catalytic pyrolysis of biomass and rubber wastes for the production of gaseous fuels / V. Matveeva, Yu. Kosivtsov, V. Alforyov, Yu. Lugovoy, O. Misnikov, A. Afanasjev, E. Sulman, N. Kumar, D. Murzin // Book of abstracts of 13th Nordic Symposium on Catalysis, 5-7 October, 2008, Goteborg, Sweden, P. 114-115.
36. Kosivtsov Yu.Yu. Catalytic Pyrolysis of Polymeric Cord of Used Automobile Tyres/ E. Sulman, Yu. Lugovoy, Yu. Kosivtsov // Abstracts of EuropaCat IX “Catalysis for a Sustainable world”, 30th August – 4th September, -2009. P.5-56, P.366.