

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **030791**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2018.09.28

(21) Номер заявки
201700066

(22) Дата подачи заявки
2016.12.29

(51) Int. Cl. **C10L 5/44** (2006.01)
C07G 1/00 (2011.01)
C10L 5/06 (2006.01)
C10L 5/16 (2006.01)

(54) ТВЕРДОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(43) **2018.06.29**

(96) **2016/EA/0113 (BY) 2016.12.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**УЧРЕЖДЕНИЕ БЕЛОРУССКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
УНИВЕРСИТЕТА "НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ" (НИИ
ФХП БГУ) (BY)**

(56) BY-C1-18130
RU-A-93030984
BY-C1-6027

(72) Изобретатель:
**Гриншпан Дмитрий Давидович,
Савицкая Татьяна Александровна,
Цыганкова Надежда Георгиевна,
Бакун Сергей Николаевич (BY)**

(57) Изобретение относится к сырьевой и нефтеперерабатывающей отраслям химической промышленности и может быть использовано в любых теплоэнергетических областях народного хозяйства. Задачей предлагаемого изобретения является получение сыпучего порошкового и легко гранулируемого и прессуемого без выделения жидкой фазы твёрдого композиционного топлива на основе гидролизного лигнина и нефтепродуктов и разработка способа его получения. Поставленная задача решается тем, что твердое композиционное топливо содержит компоненты в следующих соотношениях, мас.ч.: лигнин - 80-100, нефтепродукты - 10-50, вода - 20-40, в качестве гидролизного лигнина используют сернокислый лигнин с содержанием серы 0,1-0,8 мас.% и воды 5-28 мас.%, в качестве нефтепродуктов используют нефтепродукты с вязкостью не более 55 мм²/с, а предлагаемый способ получения твердого композиционного топлива заключается в одновременном смешении сернокислого лигнина с жидкими нефтепродуктами и водой.

B1

030791

030791

B1

Изобретение относится к сырьевой и нефтеперерабатывающей отраслям химической промышленности и может быть использовано в любых теплоэнергетических областях народного хозяйства.

При гидролизе древесины и другого растительного сырья образуются многотоннажные отходы технического лигнина. Сегодня в мире в отвалах находятся сотни миллионов тонн этого продукта. Так как основными компонентами гидролизного лигнина являются углерод, водород и кислород, то он относится к горючим материалам и может быть использован в качестве энергетического топлива [1, 2].

Известны способы изготовления из лигнина топливных изделий в виде порошка, гранул, брикетов и пеллет [3-6]. Основным недостатком известных способов получения топливных изделий из технического лигнина является необходимость обязательного проведения стадии удаления из него воды. Это связано с тем, что теплотворная способность лигнина существенно зависит от его влажности. Так, абсолютно сухие лигнины в зависимости от происхождения и способа выделения имеют теплотворную способность 20,0-24,0 МДж/кг, лигнины с влажностью 18-25% - 16,0-18,0 МДж/кг, а лигнины с влажностью 65-70% - 6,0-7,0 МДж/кг. Поэтому, чтобы получить из технического лигнина высококалорийное топливо, его сначала надо обезводить путем использования тепловой или иной энергии, т.е. понести энергетические затраты. Так как влажность лигнина, находящегося в отвалах под открытым небом, может достигать 80%, то его использование в реальном секторе экономики в качестве альтернативного другим видам твердого топлива становится проблематичным.

Известны способы, позволяющие частично компенсировать энергетические потери, происходящие при сушке лигнина [7-13]. Эти способы заключаются в смешении предварительно высушенного лигнина с различными органическими и неорганическими соединениями, имеющими более высокую теплотворную способность, чем лигнин, а именно: с углем, парафинами, водородом и др.

Недостатками этих способов модификации являются необходимость использования сухого и поэтому взрывоопасного порошка лигнина, введение дополнительных стадий в процесс изготовления топливных изделий и усложнение аппаратурного оформления технологического процесса.

Известен способ получения композиционного топлива на основе лигнина без его предварительной сушки [14]. Способ основан на смешении технического лигнина, содержащего 50-70 мас.% воды, с нефтяным остатком, и/или мазутом топочным, и/или жидкими либо пастообразными продуктами коксования и полукоксования угля, и/или кубовыми остатками и отходами органических производств и последующем выдерживании полученных смесей на открытом воздухе при температуре окружающей среды в течение 3-4 суток. За это время органические вещества проникают в поры лигнина, вытесняют влагу наружу и тем самым снижают влагопоглощение лигнина до 2-45 мас.%.

Основным недостатком данного способа получения композиционного топлива является его нетехнологичность. Во-первых, процесс смешения и хранения лигнина с нефтепродуктами проводят на открытом воздухе в течение длительного времени. При этом происходит не только вытеснение воды из лигнина и ее частичное испарение, а в значительно большей степени происходит испарение органических соединений, входящих в состав нефтепродуктов как более летучих. Особенно интенсифицируется этот процесс при повышенных температурах, которые, например, является обязательным использованием для удаления воды из лигнина "тяжелых" нефтяных фракций. Для снижения вязкости и появления текучести эти фракции разогревают до 80-150°C. При этом резко увеличивается их летучесть. Осуществление этих операций на производстве приведет к созданию чрезвычайно вредных, взрыво- и пожароопасных условий труда.

Во-вторых, характеристики получаемых таким образом топливных изделий не могут быть стандартизированы, так как они будут зависеть от целого ряда неуправляемых человеком факторов, а именно: от времени года, температуры и влажности окружающей среды, скорости ветра, активности солнца и т.п.

В-третьих, удаление воды из технического лигнина по предлагаемому способу может произойти только при явном избытке нефтепродуктов, например при соотношении нефтепродукт:лигнин 3:1 (мас.%) и выше. В противном случае вода остается в порах лигнина. С другой стороны, предлагаемый способ увеличения теплотворной способности мокрого лигнина путем добавления к нему избыточного количества нефтепродуктов приводит к образованию нетекучей лигниновой массы, прилипающей к стенкам оборудования и транспортерным лентам. Она комкуется, застывает и слеживается в бункерах, дозаторах и других передаточных устройствах. Такая нефтелигниновая масса непригодна для гранулирования и прессования, так как при попытке осуществить эти процессы происходит разделение массы на две фракции: твердую и жидкую. Все это указывает на нетехнологичность предлагаемого способа обезвоживания лигнина.

Задачей предлагаемого изобретения является получение сыпучего порошкового и легко гранулируемого и прессуемого без выделения жидкой фазы твердого композиционного топлива на основе гидролизного лигнина и нефтепродуктов и разработка способа его получения.

Поставленная задача решается тем, что твердое композиционное топливо содержит компоненты в следующих соотношениях, мас.ч.: лигнин - 80-100; нефтепродукты - 10-50; вода - 20-40, в качестве гидролизного лигнина используют сернокислый лигнин с содержанием серы 0,1-0,8 мас.% и воды 5-28 мас.%, в качестве нефтепродуктов используют нефтепродукты с вязкостью не более 55 мм²/с, а предлагаемый способ получения твердого композиционного топлива заключается в одновременном смешении

сернокислого лигнина с жидкими нефтепродуктами и водой.

Только при таком соотношении компонентов и таком способе получения образуется легкосыпучая масса, в которой нет несвязанных с лигнином молекул воды и молекул нефтепродуктов. Такая масса является термопластичной и способной к переработке под давлением.

Первое отличие предлагаемого изобретения от известных - это то, что для приготовления такой массы надо использовать только лигнин, полученный из лигноцеллюлозного комплекса перколяционным гидролизом с использованием разбавленной серной кислоты. Выделенный таким способом лигнин сохраняет пространственно-шитую структуру, имеет высокую молекулярную массу и не растворяется в воде и органических жидкостях, включая нефтепродукты.

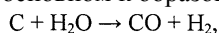
Во-вторых, в составе лигнина должны быть сохранены остатки серной кислоты. Именно они дают возможность прочно удерживать в микропорах полимера молекулы воды как за счет сильных межмолекулярных связей, так и за счет объемных сил, действующих в таких порах. Прочно связанная вода придает лигнину термопластичность и делает его переработку с нефтепродуктами взрывобезопасной. Это особенно важно при проведении процессов гранулирования (высушивания в "кипящем слое" или продавливания лигнонефтяной массы через сетку с определенным размером ячеек) или при прессовании при повышенных температурах и давлениях 50 кг/см^2 и выше. В этом заключается главное отличие сернокислого лигнина от других технических лигнинов, выделяемых из лигноцеллюлозных комплексов, например, с помощью щелочи (черный щелок), или с помощью органических растворителей (органозольвлингины), или с помощью диоксида серы и солей сернистой кислоты (лигносульфонаты). Растворимые технические лигнины, как и лигнины, содержащие более 28 мас.% воды непригодны для получения твердого композиционного сыпучего топлива.

Также непригодны для получения гранулированных и формуемых видов композиционного топлива сырая нефть и нефтепродукты с высокой вязкостью. Только нефтепродукты, имеющие вязкость не выше $55 \text{ мм}^2/\text{с}$, могут в течение нескольких десятков секунд полностью пропитать порошок сернокислого лигнина, заполнить его мезопоры своими молекулами и сразу же превратиться из жидкости в легкосыпучую твердую нефтелигниновую массу. Это является третьим отличием предлагаемого изобретения от известных.

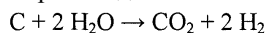
Заявляемый способ осуществления предлагаемого изобретения - это обязательное использование воды в процессе смешения гидролизного лигнина и нефтепродуктов. В отличие от описанных выше известных способов изготовления композиционных топлив на основе технических лигнинов вода в предлагаемой нами композиции и в предлагаемом нами способе получения этой композиции не является мешающим компонентом. Напротив, при использовании воды в заявленном нами диапазоне соотношений существенно уменьшается степень взрывоопасности процесса получения композиционного топлива, снижается температура плавления композиционного топлива и соответственно уменьшается температура прессования формуемых изделий. При этом практически не изменяется высшая теплотворная способность (ВТС) композиционного топлива. Это связано как с методикой его определения (ВТС включает в себя тепло, выделяющееся при горении органической массы топлива, и тепло, выделяющееся при конденсации водяных паров), так и с позитивным с точки зрения процесса горения воздействием воды на остальную часть топлива.

Вода в заявляемых соотношениях компонентов улучшает процесс горения композиционного топлива. Как известно, механизм горения растительной биомассы, а лигнин является ее обязательным компонентом, состоит из двух основных стадий: горение летучих продуктов (стадия "пламенного горения") и горение угольного остатка (стадия "тления"), которые в реальных процессах горения накладываются друг на друга.

Положительная роль воды, содержащейся в композиционном топливе, проявляется на обеих стадиях процесса горения. На первой стадии вода при повышенных температурах резко ускоряет процессы каталитического гидролиза полисахаридов до моносахаридов и их последующего деструктивного превращения в низкомолекулярные летучие соединения, что приводит к увеличению выхода последних и интенсификации стадии "пламенного горения". На второй стадии - стадии "тления" - вода обеспечивает более полное сгорание карбонизата топлива. При малом количестве воды взаимодействие водяного пара с углеродом угольного остатка приводит в основном к образованию оксида углерода:



а при повышенном содержании воды происходит полное окисление углерода до CO_2 :



Кроме того, меняя количество воды в композиционном топливе в заявленном диапазоне соотношений, можно регулировать процесс теплоотвода отходящих газов и исключить превышение установленных для котлов сгорания норм.

Композиционное топливо заявленного состава может быть использовано для получения тепловой энергии при сжигании в пиролизных котлах, в котлах с топкой "кипящий слой" и в котлах с двумя горелками, где происходит смешение с другими видами топлива: газом, мазутом, мелкоразмолотым углем и т.п.

Ниже приведены примеры различных составов твердых композиционных топлив и способ их получения.

Пример 1. 80 кг гидролизного лигнина с содержанием серы 0,5% и влажностью 5% смешивают при температуре 20°C при интенсивном перемешивании с 50 кг нефти, имеющей вязкость 25 мм²/с, и с 36 кг воды. В результате получают 166 кг твердого композиционного топлива в виде легко сыпучего порошка, состоящего из, кг: лигнин - 76; нефть - 50 и вода - 40, в процентном отношении, мас.% лигнин - 45,8, нефть - 30,1; вода - 24,1. Высшая теплота сгорания (ВТС) этого твердого топлива составила 28,8 МДж/кг.

Пример 2. 100 кг сернокислого лигнина с содержанием серы 0,8% и влажностью 28% смешивают при 70°C в течение 3 мин с 10 кг мазута, имеющего вязкость 55 мм²/с, и с 2 кг воды. В результате получают 112 кг легко сыпучего порошка, состоящего, кг: лигнин - 72, мазут - 10 и вода - 30. При пересчете на мас.% в состав этого композиционного топлива входят, мас.%.: лигнин - 64,3; мазут - 8,9 и вода - 26,8. Изготовление из полученного порошка при давлении 100 кгс/см² прочные pellets были подвергнуты сжиганию в калориметрической бомбе. Определенная для них ВТС составила 24,6 МДж/кг.

Пример 3. 90 кг гидролизного лигнина с содержанием серы 0,1% и влажностью 10% смешивали при 20°C в течение 4 мин с 80 кг отработанного индустриального масла, имеющего вязкость 11 мм²/с, и с 11 кг воды. После смешения получили 181 кг легко сыпучего порошка, из которого изготовили гранулят с размером частиц 300-400 мкм. В состав полученного гранулята вошли, кг: лигнин - 81, масло - 80 и вода - 20, или в мас.%.: лигнин - 44,75, масло - 44,2, вода - 11,05. Гранулят не пылил и легко рассыпался. ВТС составила 33,5 МДж/кг.

Пример 4. 95 кг гидролизного лигнина с содержанием серы 0,7% и влажностью 6% смешивают при 20°C в течение 3 мин с 60 кг отработанного индустриального масла, имеющего вязкость 15 мм²/с и содержащего 10% воды, и с 5 кг воды. После смешения получили 160 кг сыпучего порошка, в состав которого вошло, кг: лигнин - 89,3; масло - 54 и вода - 16,7, или в мас.%.: лигнин - 55,8, масло - 33,75 и вода - 10,45. ВТС порошка составила 27,9 МДж/кг.

Пример 5. 100 кг гидролизного лигнина с содержанием серы 0,4% и влажностью 15% смешивали при 15°C в течение 5 мин с 80 кг дизельного топлива, имеющего вязкость 0,8 мм²/с, и с 5 л воды. В результате получили 185 кг твердого легко сыпучего топлива в виде порошка, который легко превращался в гранулят с размерами частиц от 200 до 800 мкм. Состав гранулята, кг: лигнин - 85, дизельное топливо - 80, вода - 20; в мас.%.: лигнин - 45,9, дизельное топливо - 43,25, вода - 10,85. ВТС этого топлива составила 32,9 МДж/кг.

Таким образом, конкретные примеры предлагаемого изобретения показывают реальность изготовления различных видов твердых композиционных топлив и реализации способа их получения. Такое топливо является высококалорийным, сыпучим, пригодным для грануляции и прессования (в виде pellets, брикетов и т.п.).

Источники информации.

1. Технология гидролизных производств/Холькин Ю.И. - М, Лесная промышленность, 1989. - С. 438-444.
2. Безотходное производство в гидролизной промышленности/ Евилевич А.З., Ахмина Е.И., Раскин М.Н и др. - М., Лесная промышленность, 1982. - С. 27-32.
3. Патент RU № 2124521, МПК C07G 1/00, C10L 5/44, 10.01.1999.
4. Патент RU № 2126816, МПК C10L 5/44, 27.02.1999.
5. Патент RU № 2132361, МПК C10L 5/44, 27.06.1999.
6. Патент RU № 2153524, МПК C10L 5/44, C08J 11/06, 27.07.2000.
7. Заявка RU № 94023672, МПК C10L 5/44, 10.06.1996.
8. Заявка RU № 94024381, МПК C10L 5/14, C10L 5/44, 20.04.1996.
9. Заявка RU № 2001112979, МПК C10L 5/44, 10.07.2003.
10. Заявка RU № 2001112978, МПК C10L 5/44, 20.06.2003.
11. Патент RU № 2246530, МПК C10L 5/02, C10L 5/06, C10L 5/12, C10L 5/42, C10L 5/44, C10F 7/06, 20.02.2005.
12. Патент RU № 2460762, C10L 5/44, C10L 5/48, C10L 9/10, 10.09.2012.
13. Патент RU № 2507241, C10L 5/00, C10L 5/14, C10L 5/36, C10L 5/44, 20.02.2014.
14. Патент RU № 2129142, C10L 9/10, C10L 5/14, C10L 5/44, 20.04.1999.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Твердое композиционное топливо на основе гидролизного лигнина для получения тепловой энергии при сжигании, содержащее нефтепродукты и воду, отличающееся тем, что в качестве гидролизного лигнина используют лигнин, полученный из лигноцеллюлозного комплекса перколяционным гидролизом с использованием разбавленной серной кислоты и содержащим 0,1-0,8 мас.% серы и 5-28 мас.% воды, а в качестве нефтепродуктов - жидкие нефтепродукты с вязкостью не более 55 мм²/с в следующих соотношениях компонентов, мас.ч.: гидролизный лигнин 80-100 (в пересчете на абсолютно сухой гидролизный лигнин); нефтепродукты 10-50; вода 20-40.

2. Способ получения твердого композиционного топлива на основе гидролизного лигнина по п.1, заключающийся в том, что смешение гидролизного лигнина с жидкими нефтепродуктами и водой проводят одновременно.

