

Дослідження газифікації водновугільної суспензії в присутності інжекттованих гідроксилів за умов 330–450 °С і 24 МПа

Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Досліджено процес газифікації під тиском 24,0 МПа 30 % водної суспензії бурого вугілля в температурному діапазоні 330–450 °С в присутності каталізаторів різної природи (NiO–MoO₃–Al₂O₃, NaOH, Ca(OH)₂) при інжекції в зону надкритичної газифікації додаткових гідроксильних іонів, отриманих поза реакційною зоною.

Однією з альтернатив нафті та газу як джерелам енергії дослідники вважають буре вугілля, запаси якого в Україні оцінюються у 7–8 млрд т. Для переробки низькосортного вугілля розроблено низку високотемпературних технологій піролізу, газифікації, гідрогенізації та зрідження, спрямованих на отримання низькомолекулярних органічних продуктів. Кожній із технологій притаманні її власні недоліки, перелік яких подано у праці [1]. Перспективною є нова технологія переробки низькосортного вугілля у вигляді його водних суспензій, яка передбачає в разі створення високого тиску і застосування каталізаторів зменшити недоліки традиційної парової високотемпературної газифікації.

Відомі дослідження газифікації водно-вугільних суспензій в діапазоні температур 350–700 °С і тисків 23–56 МПа [2–7]. Зазначені діапазони відповідають стану реакційної системи, за якого вода як складова водно-вугільної суспензії та учасник газифікації перебуває у критичному стані ($T_{\text{крит}} = 374$ °С і $P_{\text{крит}} = 22,1$ МПа) [8]. Вище критичної точки у води різко змінюються фізико-хімічні властивості (густина, діелектрична проникність, константа дисоціації, структура водневих зв'язків), завдяки чому зростає її реакційна здатність відносно неполярних сполук. Вода до критичної температури є джерелом іонів H₃O⁺ і OH⁻, а вище критичної – радикалів H· і ·OH [8]. Переважання тих чи інших залежить від ступеня досягання реакційною системою критичних параметрів. Такі зміни дають змогу прогнозувати високу активність води у перетвореннях вугілля та інших вуглецевмісних речовин, які відбуваються відповідно за іонним або радикальним механізмом.

Зазначено, що додавання у зону газифікації каталізаторів лужної і лужноземельної природи дає змогу підвищити швидкість перетворення вугілля до 20 разів [5, 6]. Можна передбачити, що таке прискорення пов'язане з участю активних OH⁻-груп, утворених при розчиненні у воді сполук лужних металів. Разом з тим прийнято вважати, що традиційна високотемпературна паро-киснева газифікація відбувається за радикальним механізмом [9–13].

Винесені у заголовок роботи температурний діапазон 330–450 °С і тиск 24,0 МПа обрані, виходячи з міркувань, що вони перекриватимуть критичні параметри суспензії по воді, яка одночасна виступає як реагент та реакційне середовище газифікації. У досліджуваному діапазоні можливе формування каталітично активних часточок газифікації типу як іонів, так і радикалів. У зв'язку з цим конкретизація природи й структури активних часточок, їх участі в механізмі реакції дала б змогу відкрити нові шляхи пошуку каталізаторів і технологій, які забезпечували б високу конверсію вуглецю у важливі цільові газові продукти H₂, CO, CH₄ тощо.

З цього і виходили при дослідженні газифікації водно-вугільної суспензії. Раніше у праці [14] показано, що помітна конверсія вуглецю спостерігається в присутності лужних і лужноземельних металів, у яких активною часточкою є OH⁻-група, тому й у цій роботі наведено результати газифікації, яку здійснювали за наявності в системі гідроксильних груп. Проте, на відміну від відомих досліджень [2–6], OH⁻-групи вводили не у складі основ або солей, а шляхом інжекції їх в реакційну зону з вертикального електролізера, де вони генерувалися в результаті електролізу води. Основним завданням даного дослідження ставилося з'ясувати еквівалентність каталітичних властивостей гідроксильних груп, які вносяться в зону газифікації у складі основних каталізаторів, і таких же груп, інжекттованих з електролізера.

Матеріали і методи дослідження

Як модельну вуглецеву сировину досліджували буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з масовою часткою вологи 2,7 %. Масова частка органічної частини становила 72,5 %, золи – 24,8 %. Вміст елементів, мас. частка, %: С – 62,66; Н – 6,0; S – 4,96; N – 0,98; O (за залишком) – 25,4.

Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30 %) газифікували на каталізаторах двох типів: промислових лужних – гідроксидах натрію (мас. частка NaOH 5 % до маси вугілля) і кальцію (мас. частка Ca(OH)₂ 10 %) і синтезованому в лабораторних умовах

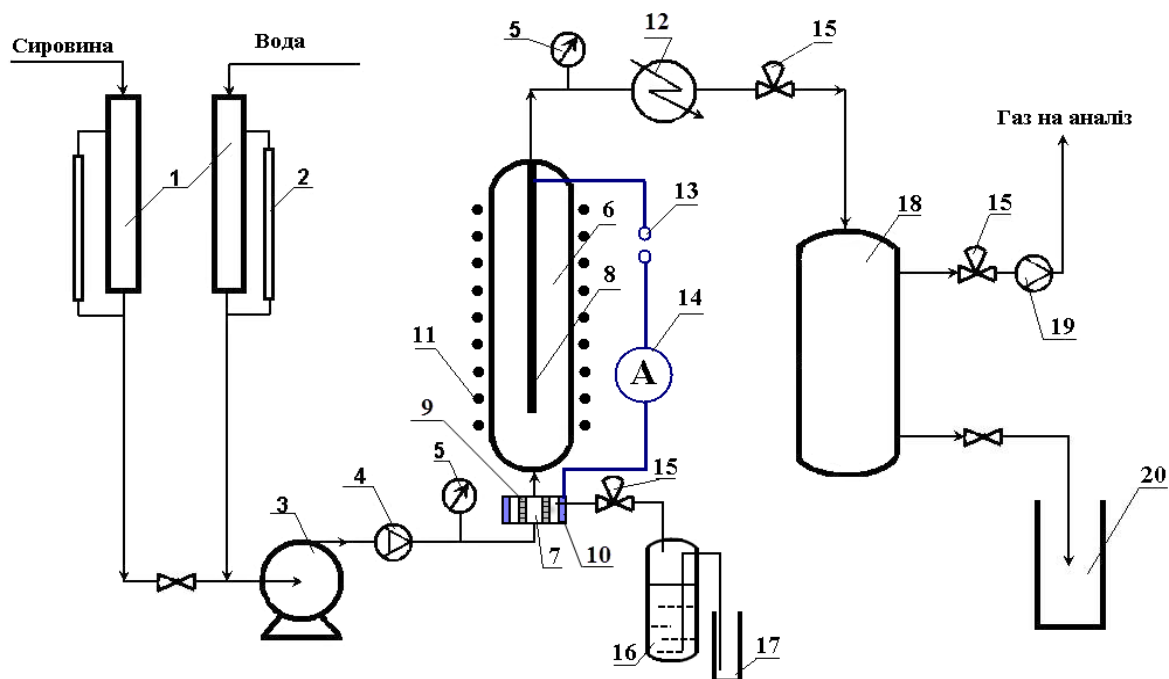


Рис. 1. Принципова технологічна схема установки гідротермальної газифікації вугілля під тиском 24 МПа: 1 – ємності подачі сировини; 2 – рівнемір; 3 – насос високого тиску; 4 – клапан зворотний; 5 – манометри; 6 – реактор газифікації; 7 – електролізер; 8 – анод; 9 – протонопровідна мембрана; 10 – катод; 11 – піч реактора; 12 – холодильник; 13 – блок живлення електролізера; 14 – амперметр; 15 – регулятори тиску; 16 – гідрозакрив; 17 – технологічна ємність; 18 – сепаратор; 19 – лічильник газовий; 20 – ємності збору рідкого каталізатору і твердої фази

біфункціональному – алюмонікельмолібденовому (мас. частка АНМ 10 %).

Методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) показано, що у зразках АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом нікелю Ni_2O_3 , кислотна – оксидами молібдену MoO_2 , MoO_3 , Mo_4O_{11} та алюмінію Al_2O_3 [15].

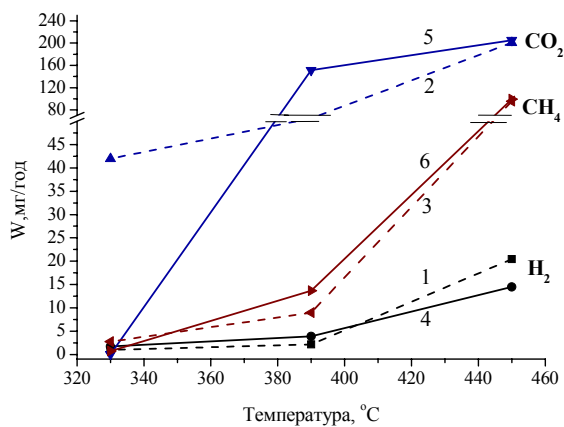
Дослідження газифікації водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці проточного типу з інжекцією гідроксилів (рис. 1). Реактор (6) об'ємом 250 см^3 попередньо завантажували водно-вугільною суспензією з доданим каталізатором, після чого його герметизували. До реактора крізь елек-

тролізер (7) подавали воду знизу вгору за допомогою насосу (3) до стиснення реакційної суміші до 24 МПа. Надалі тиск підтримували сталим регулятором тиску (15).

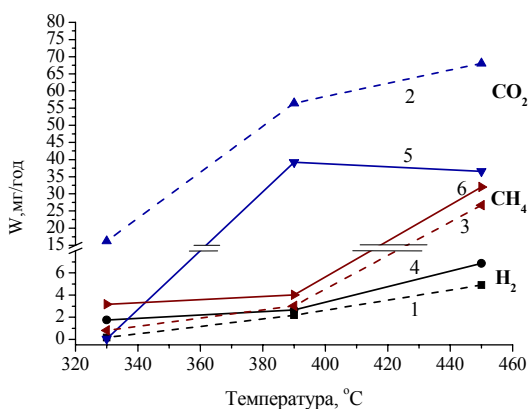
Реактор нагрівали до запланованої температури (звичайно $320\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$) при подачі води (витрати $\leq 10 \text{ см}^3/\text{год}$) і включали електролізер (7) вертикального типу, підключений з мінімальним мертвим об'ємом знизу до входу у реактор. Водно-вугільну суспензію піддавали гідротермальній конверсії, а утворювані продукти витіснялися водою, яка подавалась протягом години у сепаратор (16). Звідти щогодини всю газову фазу відбирали на газо-хроматографічний аналіз, а сус-

Таблиця 1. Розрахунок швидкості подачі гідроксильних груп, генерованих із каталізаторів та в електролізері

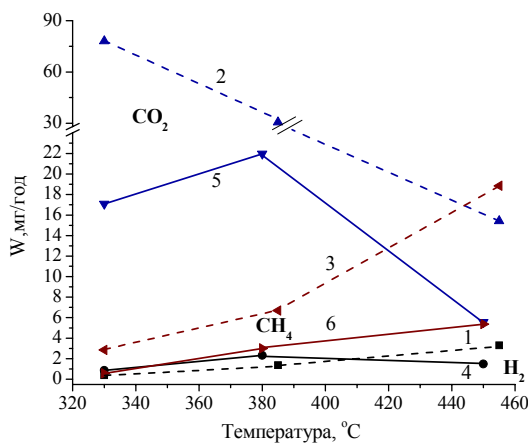
Каталізатор	Швидкість подачі OH^- , шт./с, внесених із каталізатором	Температура, $^\circ\text{C}$	Струм електролізу, А	Швидкість подачі OH^- , шт./с, генерованих в електролізері	Частка інжекттованих OH^- , %
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10 %)	$5,23 \cdot 10^{18}$	330	0,039	$2,46 \cdot 10^{17}$	4,70
		390	0,0088	$5,54 \cdot 10^{16}$	1,05
		450	0,0015	$9,44 \cdot 10^{15}$	0,18
NaOH (5 %)	$2,42 \cdot 10^{18}$	330	0,04	$2,52 \cdot 10^{17}$	10,41
		390	0,031	$1,95 \cdot 10^{17}$	8,05
		450	0,007	$4,41 \cdot 10^{16}$	1,79
АНМ (10 %)	—	330	0,0205	$1,29 \cdot 10^{17}$	100
		390	0,0226	$1,42 \cdot 10^{17}$	100
		450	0,0098	$6,17 \cdot 10^{16}$	100



а



б



в

Рис. 2. Швидкість утворення газових продуктів при газифікації водної суспензії бурого вугілля в присутності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (а), NaOH (б) АНМ (в). Переривчасті лінії – без інжекції гідроксилів: 1 – H_2 ; 2 – CO_2 ; 3 – CH_4 . Суцільні лінії – при інжекції гідроксилів: 4 – H_2 ; 5 – CO_2 ; 6 – CH_4 .

пензію скидали з апарату без аналізу. Тривалість роботи реактора без перезавантаження становила 7–8 год.

Вода іонізувалася в анодній частині електролізера, відокремленій від катодної протонопровідною мембраною типу Nafion-400. З катодного боку щогодини кількісно відбирали водневмісний газ на аналіз. Гідроксильні групи окиснювалися на аноді з нержавіючої сталі діаметром 5 мм, розміщеному в реакторі коаксія-

льно з ізолюваним струмовиводом зверху реактора. На катод і анод через блок живлення Б5–50 (13) в усіх дослідках подавали напругу 5 В, отримуваний струм іонізації реєстрували амперметром ВМ859СF (14). Кількість гідроксильних іонів, поданих у реактор, розраховували за відомою формулою розрахунку виходу за величиною сили струму. Отримані результати співвідносили з кількістю виділеного в катодній частині водню. Розбіжність між розрахунковим і практичним значеннями не перевищувала 20 %.

Результати досліджень та їх обговорення

У таблиці подано розраховану швидкість подачі двох типів гідроксильних груп – внесених у зону газифікації з катализатором та інжекттованих з електролізера (за струмом) – за витрат водно-вугільної суспензії $27 \text{ cm}^3/\text{год}$. При розрахунку даних для лужних катализаторів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (мас. частка 10 %) і NaOH (мас. частка 5 %) приймали ступінь дисоціації, рівний 100 %. Із наведених даних видно, що швидкість інжекції гідроксильних груп з електролізера на 1–2 порядки нижча, ніж швидкість їх утворення з катализаторів (наприклад, відповідно $2,46 \cdot 10^{17}$ і $5,23 \cdot 10^{18}$ для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та $2,52 \cdot 10^{17}$ і $2,42 \cdot 10^{18}$ для NaOH при $330 \text{ }^\circ\text{C}$). Частка гідроксильних груп для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за рахунок інжекції для основних катализаторів сягала 4,70 % і NaOH – 10,41 % за нижчої дослідженої температури ($330 \text{ }^\circ\text{C}$), а з підвищенням температури до $450 \text{ }^\circ\text{C}$ частка інжекттованих гідроксилів знижувалась до 0,18 і 1,79 % відповідно.

Для алюмонікельмолібденового катализатора (мас. частка 10 %), який має поверхневі гідроксильні кислотної природи, інжекттовані гідроксильні групи являли собою єдиний тип активних часточок лужної природи, їх частка становила 100 % (таблиця). Такий спосіб створення лужного середовища надав би можливості уточнити ідентичність впливу інжекттованих гідроксильних груп на активність основних катализаторів і оцінити їх питому активність у випадку застосування кислотного катализатора. Згідно з означеними передумовами, незначна кількість інжекттованих гідроксильних груп не повинна була вплинути на активність основних катализаторів, водночас активність катализатора АНМ повинна була помітно зрости.

На рис. 2, а представлено результати газифікації водно-вугільної суспензії в присутності катализатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. З наведених даних видно, що швидкість утворення отримуваних газів (водень – крива 1, діоксид вуглецю – 2, метан – 3) без інжекції гідроксилів зростає з підвищенням температури. Для усіх кривих чітко виявляється перегин у точці при $390 \text{ }^\circ\text{C}$, у якій може відбуватися перехід реакційної суміші у критичний стан. Інжекція гідроксилів практично не впливала на швидкість утворення газів (криві 4–6).

Для газифікації водно-вугільної суспензії у присутності катализатора NaOH без інжекції гідроксилів (рис. 2, б, криві 1–3) залежності швидкостей газоутворення з підвищенням температури мали аналогічний вигляд з

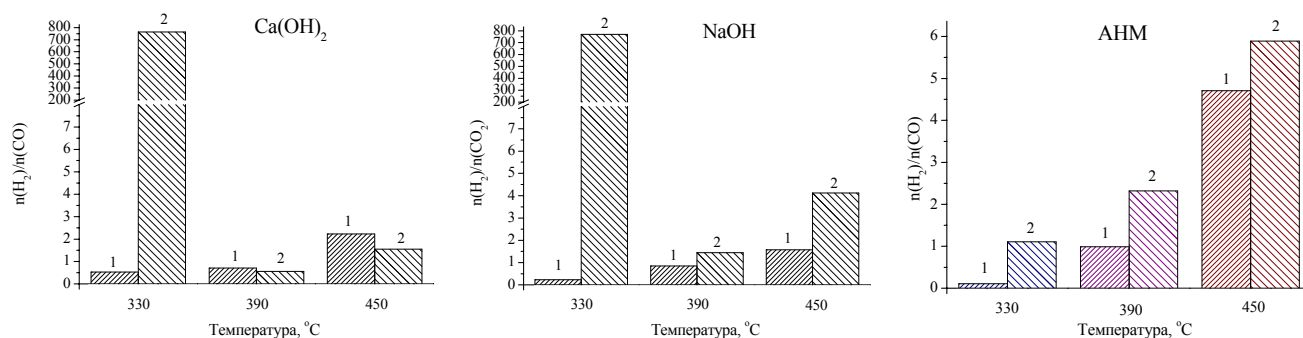


Рис. 3. Мольне співвідношення $\text{H}_2:\text{CO}_2$ за наявності $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH і АНМ при 330, 390 і 450 °С: 1 – без інжекції гідроксилів; 2 – з інжекцією гідроксилів

характерним перегином у точці при 390 °С, але за абсолютними значеннями швидкості утворення газів нижчі, ніж для $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для водню це зниження становило 4 рази, а для діоксиду вуглецю (крива 2) – 3 рази. Зменшення кількості CO_2 у продуктах у випадку використання гідроксиду натрію порівняно з гідроксидом кальцію не узгоджується з відомим фактом про те, що з використанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ частина діоксиду вуглецю буде виводитися з реакційного середовища у вигляді твердого кальциту, а відтак, і кількість утворюваного газоподібного CO_2 буде нижчою. Інжекція гідроксильних груп у систему водно-вугільна суспензія–NaOH забезпечила незначний приріст швидкості водню і метану (криві 4 і 6) і гальмувала утворення діоксиду вуглецю (крива 5). Зниження швидкості утворення CO_2 при 450 °С досягло 2 разів. Абсолютні значення швидкості утворення CO_2 і CH_4 в присутності NaOH майже вдвічі нижчі, ніж у випадку використання $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Газифікація водно-вугільної суспензії з каталізатором АНМ без інжекції гідроксильних груп значно відрізняється від випадку застосування лужних каталізаторів (рис. 2, в). По-перше, в присутності АНМ значно знижувалась загальна швидкість газифікації. По-друге, з підвищенням температури з 330 до 450 °С за наявності в системі твердого каталізатора кислотного типу швидкість утворення CO_2 знижувалась у 5 разів (крива 2), швидкість утворення метану зростала у 6,6 разів (крива 3) і до 10 разів монотонно зростала швидкість утворення (крива 1).

Інжекція гідроксилів прискорювала швидкість утворення водню в діапазоні температур 320–375 °С, забезпечувала максимум швидкості при 380 °С, а за вищої температури повільно гальмувала (рис. 2, в, крива 4). Інжекція ОН призводила до помітного зниження швидкостей реакцій утворення CO_2 і CH_4 за температури 450 °С порівняно з режимом без інжекції (криві 5 і 6 проти 2 і 3).

Для газів, отриманих в присутності усіх досліджених каталізаторів в режимах без інжекції і з інжекцією гідроксилів, розраховували мольне співвідношення водень:діоксид вуглецю (рис. 3), яке є критерієм оцінки

отриманого газу як вихідної сировини одержання синтетичних моторних палив. Показано, що додавання алюмонікельмолібденового каталізатора в зону газифікації за температур вище 400 °С дає змогу отримувати газ із мольним співвідношенням $\text{H}_2:\text{CO}_2$ до 5, який може бути використаний як сировина для цільового одержання водню. При введенні лужних каталізаторів здійснення газифікації при 450 °С створює передумови для отримання газу з мольним співвідношенням $\text{H}_2:\text{CO}_2$ близько 1–2. Газ може бути використаний як сировина для процесів одержання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Спільним для двох представників лужних каталізаторів під час інжекції гідроксилів у зону газифікації водно-вугільної суспензії є різке гальмування утворення CO_2 в докритичній ділянці температур, що дає змогу отримувати газ з об'ємною часткою водню до 80–90 %.

Висновки

Досліджено газифікацію під тиском 24,0 МПа 30 % водної суспензії бурого вугілля у широкому температурному діапазоні в присутності каталізаторів кислотної і лужної природи. Показано, що швидкість газифікації різко зростала в досліджуваній ділянці 380–450 °С з використанням лужних рідких каталізаторів, що пов'язано з переходом реакційної системи у критичний стан. У разі використання суспензії з твердим кислотним каталізатором перехід у критичну ділянку був не такий помітний. У діапазоні температур 330–450 °С найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,44; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягали при 400–450 °С в присутності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (мас. частка 10 %).

Експериментально показано, що інжекція ОН дещо знижує загальну конверсію процесу газифікації. Негативний вплив інжекції і високий вміст діоксиду вуглецю в присутності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ порівняно з NaOH суперечать гіпотезі про гідроксильний іон як активну часточку газифікації. Такими активними часточками, відповідальними за каталіз газифікації, можуть бути катіони M^{+n} (Ca^{+2} , Na^{+}). Перевірка цього припущення потребує додаткових експериментів. Продовження робіт у пода-

ному напрямку зумовлює і зростаючий інтерес до використання отримуваних газів процесу газифікації складу, об. частка, %: H_2 – 45–49, CH_4 – 28–30 і CO_2 – 21–27 для виробництва синтетичних моторних палив (ДМЕ, бензину), метанолу і водню.

1. Williams R.B., Jenkins B.M., Nguyen D., *Solid Waste Conversion, A Review and Database of Current and Emerging Technologies*, Final Report, California Integrated Waste Management Board, Interagency Agreement, IWM-C0172, December, 2003.
2. Carazza J., Tysse W.T., Heinemann H., Somorjai G.A., *J. Catal.*, 1985, **96**, 234–241.
3. Takarada T., Tamai Y., Tomita A., *Fuel*, 1986, **65**, 679–683.
4. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
5. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, **2**, 254–265.
6. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Science*, 2008, **1**, 32–65.
7. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *XIT*, 2007, (6), 6–14.
8. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercritical Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
9. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1989, **34** (4), 1280–1289.
10. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., Serio M.A., *Fuel*, 1990, **69**, 754–760.
11. Serio M.A., Solomon P.R., Yu Z.Z., Deshpande, G.V., *Int. Conf. on Coal Science*, Japan, 1989, 10.
12. Tomishige K., Asadullah M., *Progr. Catal. Res.*, Ed. L.P. Bevy, Nova Sci. Publ., Inc., 2005, 1–39.
13. Fushimi C., Goto M., Tsutsumi A. et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **70**, 185–197.
14. Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний, *Каталіз і нефтехімія*, 2012, **21**, в друці.
15. Каменських Д.С., *Дис. канд. хім. наук*, Київ, 2011.

Надійшла до редакції 26.03.2012 р.

Исследование газификации водно-угольной суспензии в присутствии инжесктированных гидроксидов при 330–450 °С и 24 МПа

Р.В. Корж, В.А. Бортышевский, В.Г. Бурдейный

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Исследован процесс газификации под давлением 24 МПа 30 % водной суспензии бурого угля в температурном диапазоне 330–450 °С в присутствии катализаторов различной природы (NiO–MoO₃–Al₂O₃, NaOH, Ca(OH)₂) при инъекции в зону сверхкритической газификации дополнительных гидроксильных ионов, получаемых вне реакционной зоны.

Study of gasification of Aqueous Coal Suspension in the Presence of Injected Hydroxyl Groups at 330–450 °C and under 24 MPa

R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskyy, V.G. Burdeinyi

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The gasification of aqueous brown coal suspension (mass conc. 30 %) at a temperature of 330–450 °C under 24 MPa in the presence of catalysts of different nature (Ca(OH)₂, NaOH and NiO–MoO₃–Al₂O₃) has been studied under the injection of additive hydroxyl ions generated outside the reaction zone into zone of supercritical gasification.