

УДК 541.124.542.942.2:546.262.3-31

## ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

© 2011 г. Н. А. Курбатова\*,<sup>1</sup>, А. Р. Эльман<sup>1</sup>, Т. В. Бухаркина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО “Ростхим”, Москва

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

\*E-mail: nkurbatova\_laboratory@mail.ru

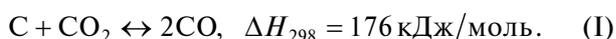
Поступила в редакцию 30.08.2010 г.

Изучено влияние добавок железа, никеля, цинка и их оксидов на процесс газификации угля диоксидом углерода при температурах 550–800°C. Установлено, что при смешении с углем использованные добавки не проявляют заметной активности. Наиболее активным оказался нанесенный никель, который обеспечивает значительное увеличение скорости процесса, а также более высокую, по сравнению с термодинамически равновесной для данной температуры, степень превращения CO<sub>2</sub>. Так, нанесение 5% никеля позволяет снизить температуру реакции на 80°C при сохранении выхода CO около 100%. Рассмотрены кинетические модели для описания реакций некаталитической и каталитической газификации и предложен механизм процесса в присутствии никеля.

Монооксид углерода — один из важнейших видов сырья для производства химических продуктов: 75% уксусной кислоты (мировое производство ~5 млн. т/год) [1] получают методом карбонилирования метанола. В последнее время в связи с существенным повышением и нестабильностью цен на нефть роль CO как химического сырья особенно возрастает, в том числе для производства карбониллов металлов, синтетических жирных кислот, изоцианатов, спиртов, продуктов тонкого органического синтеза. Однако широкому распространению процессов карбонилирования препятствует отсутствие хорошей технологии производства индивидуального монооксида углерода.

Существующие производства монооксида углерода основаны на процессах газификации угля воздухом или паровоздушной смесью, конверсии метана, разложения метилформиата или метанола [2], а также на мембранном разделении синтез-газа. Ни один из указанных процессов, однако, не позволяет получить индивидуальный CO и требует введения дополнительных стадий отделения и утилизации побочных продуктов и примесей (водорода, кислорода, метана, азота, влаги, метанола), а мембранные технологии разделения синтез-газа пока еще относительно дороги.

В последние годы в ряде стран интенсивно исследуется возможность создания “безотходной” технологии производства CO методом газификации угля диоксидом углерода (обратная реакция Будуара):



При этом для получения CO высокого качества необходимо использовать углеродные материалы с высоким содержанием углерода (напри-

мер, активированные угли, антрацит, пековый кокс).

Такой метод лишен всех недостатков существующих промышленных процессов. Опубликованы результаты кинетических исследований [3–8], разрабатываются конструкции промышленных реакторов [9, 10], прорабатываются различные варианты технологии процесса. Поскольку интерес к получению CO из CO<sub>2</sub> в немалой степени обусловлен необходимостью решения проблемы утилизации диоксида углерода, неудивительно, что рассматриваются даже такие “экзотические” варианты, как использование для этой цели солнечной энергии [11–15].

Недавно нами была создана оригинальная опытно-промышленная установка производительностью не менее 2000 м<sup>3</sup>/ч [9], позволяющая получать CO чистотой до 99% путем газификации углеродных материалов диоксидом углерода. Стоимость получаемого CO почти в 10 раз ниже рыночной. Однако в силу обратимости реакции (I) необходимая степень чистоты CO (низкое содержание остаточного CO<sub>2</sub>) достигается только при достаточно высоких температурах, что требует относительно высоких энергозатрат.

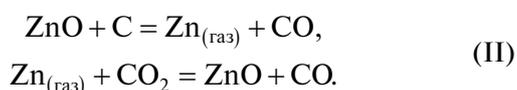
В то же время известно, что добавление к углю металлов или их соединений увеличивает скорость процесса и позволяет быстрее достичь равновесия реакции. Как правило, добавками служат карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также переходные металлы или их оксиды [8, 11–13, 16–23]. Значительного каталитического эффекта удалось добиться при использовании оксида цинка [12, 19], железа [18, 24] и оксида железа [12, 13, 21], оксида никеля [13, 18, 20] и ни-

келя [21]. В работах [21, 25] обнаружена значительная каталитическая активность кобальта.

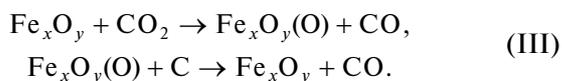
Получение СО в расплавах металлов или их солей (калия [23], натрия [17], лития [11, 23]), на наш взгляд, неперспективно с технологической точки зрения, поскольку возникает проблема выгрузки отработанного расплава и утилизации большого количества соединений металлов. Процесс, протекающий в присутствии смесей соединений металлов с углем, изучали в основном при очень низких степенях превращения угля и СО<sub>2</sub> [12, 13, 18, 20], что не позволяет судить об эффективности используемых катализаторов в производстве СО. Для осуществления этого процесса применяли реакторы разной конструкции: с неподвижным [13, 19–21] и кипящим [12, 24] слоями, а также реактор смешения [18]. Условия проведения реакции часто несопоставимы, что не позволяет обобщить найденные закономерности и выбрать наиболее эффективные режимы получения целевого СО. Во многих работах [11, 13, 16–18] были использованы большие (некаталитические) количества добавок соединений металлов, что также неперспективно для промышленного производства СО.

Ряд работ посвящен изучению кинетики и механизма процесса газификации угля под действием СО<sub>2</sub> в отсутствие и в присутствии катализаторов. Установлено, что в некаталитическом процессе на активность газифицируемого угля значительно влияют оказывают структура его поверхности и пористость [5, 6, 21], а также содержание минеральных примесей [4, 5, 8, 26]. В работе [3] было найдено математическое соотношение между энергетическими параметрами и типом угля, его зольностью, содержанием влаги, углерода и летучих компонентов. Предполагается, что взаимодействие диоксида углерода с углем протекает через стадию адсорбции диоксида углерода, и уравнение скорости прямой реакции соответствует кинетике Ленгмюра [5, 27].

Механизм каталитического действия добавок в ряде работ объясняют протеканием реакции через окисление–восстановление металла [8, 12, 13], например, по схеме



Предполагают также, что увеличение скорости реакции происходит вследствие переноса кислорода переходными металлами (оксидами) без их окисления [12, 21, 22]:



Кроме того, отмечена роль образования карбидов металлов в увеличении скорости газификации [21].

Механизм реакции Будуара в присутствии карбоната Na был изучен с использованием реагентов, меченных изотопом <sup>13</sup>C [16]. Было показано, что каталитическое действие включает два этапа: обратимое окисление катализатора и его необратимое восстановление. Образующийся СО уменьшает число поверхностных оксидных центров и тем самым тормозит процесс. Однако кинетику процесса изучали в неизотермических условиях, и поэтому полученные результаты невозможно использовать, например, для расчета промышленного реактора.

Несмотря на то, что в области каталитической газификации угля диоксидом углерода накоплен значительный экспериментальный материал, практически не предпринималось попыток получения надежной кинетической модели процесса, пригодной для расчета промышленного реактора. В работе [12] было выведено кинетическое уравнение расходования угля в процессе его газификации в присутствии нанесенных оксидов In, Zn и Fe. Однако предложенная модель не описывает процессы расходования СО<sub>2</sub> и образования СО и не учитывает роль металлического катализатора.

Наибольший интерес, на наш взгляд, представляет использование для получения СО пористых углеродных материалов с нанесенными соединениями металлов, поскольку именно нанесение обеспечивает наилучший контакт и распределение катализатора по углеродному зерну. Целью нашей работы было изучение кинетики газификации угля диоксидом углерода в отсутствие и в присутствии соединений металлов (Ni, Fe и Zn), поиск наиболее активных катализаторов и получение такого кинетического описания процесса с учетом прямой и обратной реакций вплоть до глубоких степеней превращения СО<sub>2</sub>, которое было бы пригодно для расчета реактора.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы уголь активированный марки БАУ-А (ГОСТ 6217-74), диоксид углерода (высший сорт, ГОСТ 8050-85), никель(II) азотнокислый 6-водный (“ч”, ГОСТ 4055-78), железо(III) азотнокислое 9-водное (производство фирмы Scharlau), цинк(II) азотнокислый 6-водный, цинка окись (“ч”), порошок цинковый марки ПЦР-1 (ТУ 1721-015-12288779-2002) и никель карбонильный (порошок).

Реакцию проводили в вертикальном реакторе со стационарным слоем угля. СО<sub>2</sub> подавали сверху, чтобы исключить расслоение угля и порошка металла или оксида из-за разной плотности этих материалов. Время пребывания газа в реакторе регулировали, изменяя расход поступающего СО<sub>2</sub>. Газ, выходящий из реактора, анализировали на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности, используя стальную хроматографи-

**Таблица 1.** Материальный баланс процесса некаталитической газификации угля

До начала реакции			После проведения реакции		
Компонент	Масса, г	Число молей	Компонент	Масса, г	Число молей
Диоксид углерода	19.42	0.441	Диоксид углерода	16.74	0.381
Уголь	1.58	0.132	Моноксид углерода	3.33	0.119
			Уголь	0.90	0.075
Сумма	21.00	0.573	Сумма	20.97	0.575

Примечание. Условия проведения процесса: температура 800°C, расход CO<sub>2</sub> 3 л/ч, время контакта 8.5 с, продолжительность опыта 162 мин.

ческую колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненную активированным углем зернением 60–80 меш. Условия хроматографирования: ток детектора 105 мА, температура детектора 100°C, расход газа-носителя (гелия) 30 мл/мин, объем вводимой пробы (петля крана-дозатора) 0.866 мл. Температуру в термостате колонок поддерживали в течение 2 мин при 50°C, а затем повышали со скоростью 25°C/мин до 200°C.

Состояние металла, нанесенного на уголь, определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Анализ проводили с использованием монохроматизированного излучения CuK<sub>α</sub> в интервале углов 2θ от 10° до 115° с шагом 0.1° и экспозицией в точке съемки 4 с. Обработку и интерпретацию спектров осуществляли с помощью пакета программ, разработанного на кафедре физического материаловедения МИСиС [28]. При изучении влияния добавок на процесс газификации либо применяли смесь угля с порошком металла или его оксида, либо наносили на уголь металл или оксид металла. Перед проведением экспериментов уголь высушивали в сушильном шкафу в течение 3 ч при температуре 250°C.

Металлы или их оксиды наносили на уголь из водных растворов нитратов Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O. Предварительно высушенный уголь добавляли к раствору соли металла так, чтобы слой угля был полностью покрыт раствором. Затем полученную смесь выдерживали в сушильном шкафу в течение 3 ч при 100°C для удаления влаги. После этого уголь с нанесенным нитратом прокачивали 3 ч в токе азота при 350°C. В этих условиях, по данным РФА, нитрат цинка разлагался до ZnO, нитрат железа – до смеси оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в мольном соотношении 3 : 2, а нитрат никеля превращался в металлический никель. Определив методом РФА природу нанесенной добавки, рассчитывали ее массу, исходя из массы исходной соли.

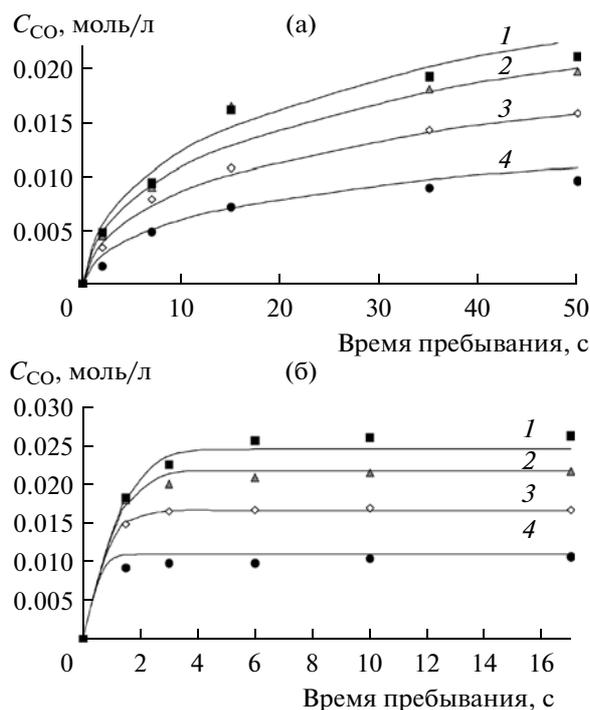
Перед началом кинетических опытов были установлены границы протекания некаталитической и каталитической реакций газификации уг-

ля во внешне- и внутреннедиффузионной областях. Для этого в опытах при максимальной используемой температуре определяли, при какой скорости расходования CO<sub>2</sub> скорость реакции перестает от нее зависеть. Время пребывания при этом сохраняли постоянным, изменяя высоту слоя угля. Был также установлен размер частиц угля, при котором скорость процесса от него не зависит. При объемных расходах CO<sub>2</sub> более 0.5 л/ч и диаметре частиц угля менее 1.6 мм процессы как некаталитической газификации, так и газификации угля, содержащего до 5% нанесенного Ni, протекают в кинетической области и не испытывают внутренне- и внешнедиффузионных ограничений. Для проведения кинетических экспериментов была выбрана фракция угля зернением 0.315–0.700 мм, а скорость расходования CO<sub>2</sub> составляла от 0.5 до 12 л/ч. Начальную концентрацию CO<sub>2</sub> изменяли, используя предварительно приготовленные смеси CO<sub>2</sub> с азотом. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программ численного интегрирования (MODELU) и оптимизации (OPTIMD), разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах было установлено, что единственным продуктом реакции является CO, и определен материальный баланс процесса (табл. 1) в следующих “стандартных” условиях: температура 800°C, расход подаваемого CO<sub>2</sub> 3 л/ч, время контакта 8.5 с, продолжительность эксперимента 162 мин. Данные табл. 1 свидетельствуют о хорошей сходимости материального баланса, разбаланс не превышает 0.4%. Таким образом, стехиометрия реакции удовлетворяет уравнению (1).

Кинетику некаталитической реакции изучали в серии экспериментов, изменяя время пребывания и концентрацию CO<sub>2</sub> на входе в реактор (рис. 1а), при этом степень превращения угля не превышала 10% (“метод избытка”). При такой небольшой степени превращения уменьшением поверхности



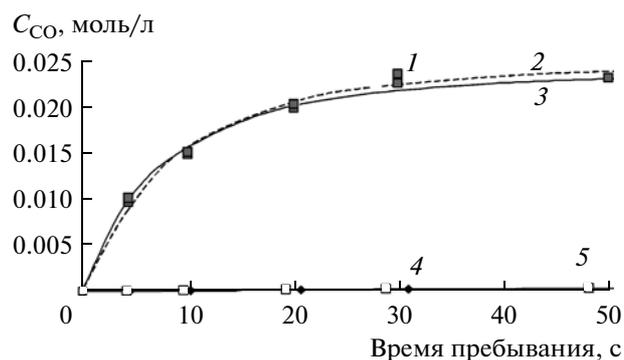
**Рис. 1.** Кинетика образования СО при различных начальных концентрациях  $CO_2$  (в моль/л). а – Некаталитическая реакция (840°C): 1 – 0.042, 2 – 0.032, 3 – 0.020, 4 – 0.010. б – Каталитическая реакция (700°C, 5% Ni/C): 1 – 0.042, 2 – 0.033, 3 – 0.020, 4 – 0.010. Точки – эксперимент, линии – расчет по моделям (1) а) и (2) б).

угля можно пренебречь, и при постоянном расходе концентрация  $CO_2$  остается практически постоянной.

Из рис. 1а следует, что в проведенных экспериментах, несмотря на широкий диапазон изменения времени пребывания, состояние равновесия все же не достигалось. Для определения равновесных концентраций в некаталитической реакции использовали смеси СО с  $CO_2$  различного состава и для каждой смеси находили температуру перехода реакции (I) из прямой в обратную. Однако численные значения констант равновесия (I) оказались гораздо меньше величин, рассчитанных по термодинамическим данным [29] для графита.

**Таблица 2.** Кинетические параметры некаталитической реакции

Константа	$E_{акт}$ , кДж/моль	$\ln k_0$
$k_1$	337	35.58
$b$	30	6.77
$k_{-1}$	43	5.65
$b'$	82	16.40



**Рис. 2.** Влияние добавок к углю (путем смешения) цинка, оксида цинка и никеля на процесс углекислотной газификации: 1 – без добавок, 800°C; 2 – 10% Zn, 800°C; 3 – 10% ZnO, 800°C; 4 – без добавок, 600°C; 5 – 10% Ni, 600°C.

На основе полученных результатов, пользуясь методом дискриминации кинетических моделей, построенных на основе различных гипотез о механизме процесса, была подобрана кинетическая модель (1), в которой предполагается физическая адсорбция СО и  $CO_2$  и протекание обратной реакции путем взаимодействия молекулы адсорбированного СО с молекулой СО из газовой фазы:

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = k_1 \frac{C_{CO_2}}{1 + bC_{CO_2} + b'C_{CO}} - k_{-1} \frac{C_{CO}^2}{1 + bC_{CO_2} + b'C_{CO}}, \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости прямой реакции ( $c^{-1}$ ),  $k_{-1}$  – константа скорости обратной реакции ( $л\ c^{-1}\ моль^{-1}$ ),  $C_{CO_2}$  и  $C_{CO}$  – концентрации  $CO_2$  и СО (моль/л) соответственно. С учетом коэффициента увеличения объема в соответствии со стехиометрией реакции (I) удается достичь хорошего согласия результатов расчета по этой модели с экспериментальными данными (рис. 1а).

Для определения кинетических параметров рассматриваемого процесса были получены экспериментальные зависимости  $C_{CO}$  от времени пребывания  $\tau$  при  $C_{CO_2,0} = 0.042$  моль/л (100%) в диапазоне температур 800–1000°C (табл. 2). С помощью математической обработки этих зависимостей по модели (1) были рассчитаны энергия активации ( $E_{акт}$ ) и предэкспоненциальный множитель ( $k_0$ ). Найденная величина энергии активации (табл. 2) хорошо согласуется с литературными данными [3–5, 8, 16, 21, 27].

Влияние добавок порошков металлов или их оксидов к углю на процесс получения СО изучали при температурах 600 и 800°C. Как показывает рис. 2, при смешении порошков никеля, цинка, а также оксида цинка с углем каталитический эффект практически отсутствует. Вероятно, это объясняется тем, что в выбранных условиях при сме-

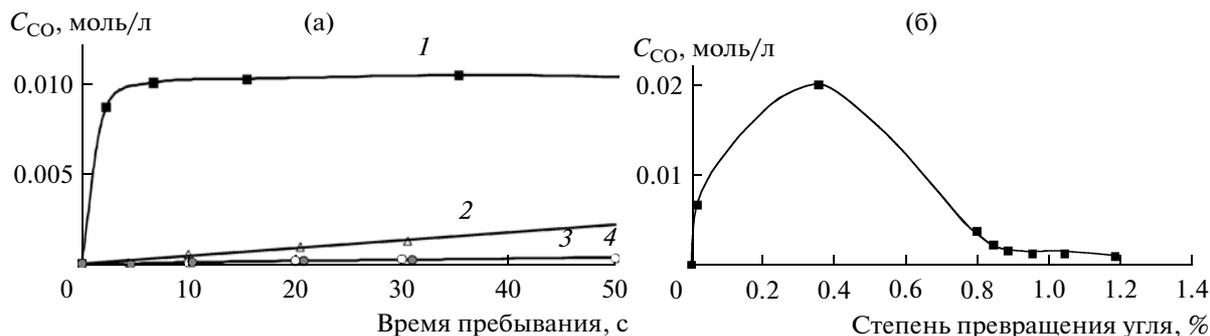


Рис. 3. Влияние нанесенных катализаторов на процесс газификации угля при 600°C. а: 1 – 5% Ni, 2 – 10% ( $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ ), 3 – 10% ZnO, 4 – без добавок. б: 10% ( $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ ), расход  $CO_2$  10 л/ч (нестационарный режим).

шении не обеспечивается необходимый контакт между частицами угля и катализатора. Лучший контакт, по-видимому, был достигнут в работах [12, 18], где использовались реакторы других типов (шаровая мельница и реактор с псевдоожиженным слоем). Некоторый каталитический эффект был замечен в работе [20] при смешении металлического никеля с углем, однако это происходило только при более высоких температурах, нежели в нашей работе (рис. 2).

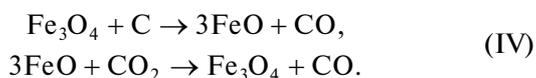
Нанесенные на поверхность угля оксиды железа проявили незначительную активность, а ZnO оказался совсем неактивным (рис. 3а).

Рис. 3б свидетельствует о быстрой потере активности оксидами железа в ходе процесса: образование CO прекращается уже при степени превращения угля  $x_a = 1\%$ ; при этом число оборотов катализатора составляет всего 1–2. Степень превращения рассчитывали по формуле

$$x_a = \frac{m_{C,0} - m_C}{m_{C,0}} \times 100,$$

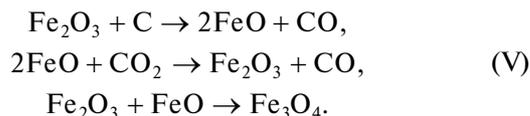
где  $m_{C,0}$  – исходная масса угля,  $m_C$  – масса угля в текущий момент времени, рассчитанная в соответствии с количеством образовавшегося CO.

Полученные результаты позволяют предположить, что в начальный период реакции относительно большое количество CO выделяется в ходе быстрого процесса, который вскоре заканчивается, а при дальнейшей газификации наблюдается, по-видимому, небольшой каталитический эффект. В работе [8] показано, что нанесенные оксиды железа проявляют значительную, но очень быстро падающую активность, которая, однако, может быть восстановлена нагреванием в токе азота. Согласно имеющимся представлениям, каталитический процесс может протекать в соответствии со схемами (III) [12] или (IV) [13]:



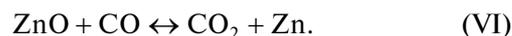
В наших экспериментах исходный уголь содержал нанесенное железо в виде как Fe(III)

( $Fe_2O_3$ ), так и смешанного оксида Fe(II) и Fe(III) ( $Fe_3O_4$ ) (см. Экспериментальную часть), а после завершения процесса в нем обнаруживалась только форма  $Fe_3O_4$ . Поэтому можно предположить, что форма Fe(III) значительно более активна, чем Fe(II), но в ходе газификации она переходит в  $Fe_3O_4$ , и активность катализатора резко падает:



После этого каталитическая система функционирует в стационарном режиме, проявляя сравнительно невысокую активность (рис. 3а).

В работе [19] была отмечена заметная активность нанесенного оксида цинка (до  $7 \text{ л ч}^{-1} \text{ г}^{-1}$  при 800°C), которая, однако, почти полностью исчезала после выработки 60% угля (через 30 мин после начала эксперимента). Такая активность может быть обусловлена более высокой температурой прокаливания нанесенного нитрата цинка и дополнительным измельчением угля после нанесения ZnO. В наших опытах нанесенный оксид цинка не только не ускорял процесс газификации угля (рис. 3а), но при больших концентрациях (более 10%) и повышенных температурах (800°C) даже тормозил образование CO. Объяснить снижение выхода CO можно либо возможным блокированием молекулами ZnO активных центров на поверхности угля, либо увеличением скорости известной [14, 30, 31] обратимой реакции



Возможно, при более высоких температурах, а также при использовании иных способов нанесения или активации железа и цинка катализаторы на основе этих металлов будут проявлять более высокую активность.

Наибольший интерес, однако, представляет нанесенный никель. Введение 1 мас. % никеля

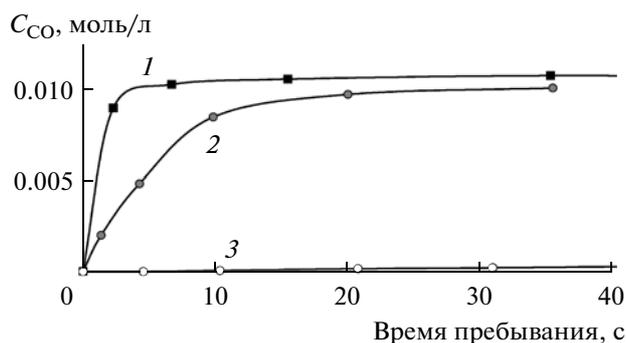


Рис. 4. Влияние нанесенного никеля на процесс углекислотной газификации угля при 600°C: 1 – 5% Ni, 2 – 1% Ni, 3 – без добавок.

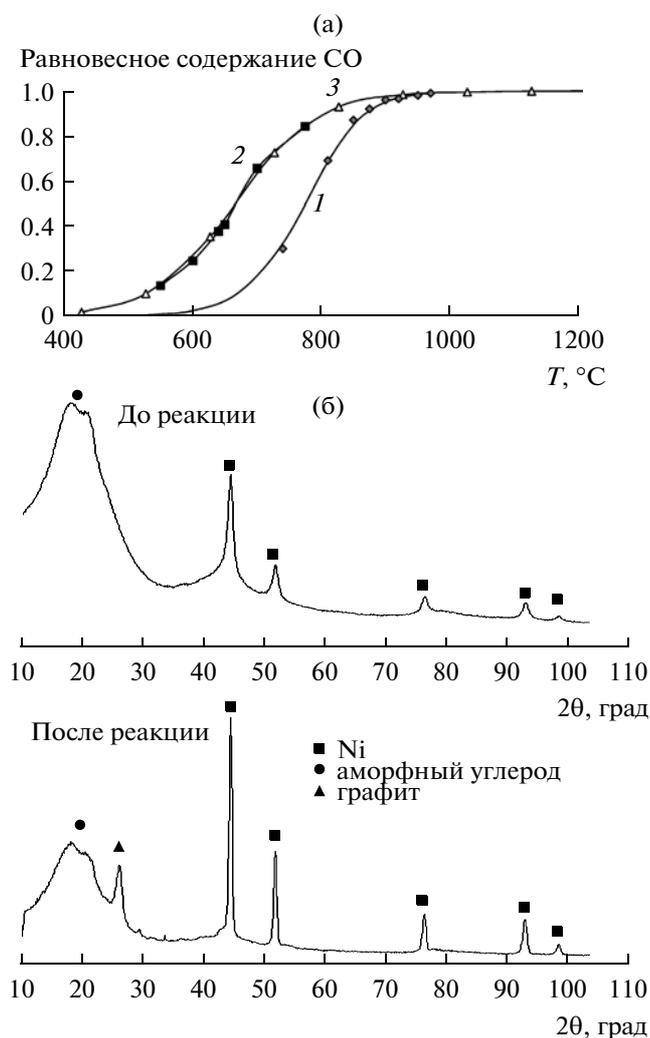


Рис. 5. а) Зависимости равновесного содержания CO при газификации углеродных материалов диоксидом углерода от температуры: 1 – уголь БАУ-А без катализатора (эксперимент), 2 – уголь БАУ-А с нанесенным никелем (5% Ni/C, эксперимент), 3 – термодинамический расчет для графита. б) Обнаружение фазы графита методом РФА после нанесения никеля и после проведения газификации угля БАУ-А (800°C, 9.7% Ni/C).

позволяет при температуре 600°C повысить начальную скорость реакции почти в 12 тысяч раз (сравнение по моделям (1) и (2)) и обеспечить при тех же временах пребывания гораздо более высокую концентрацию CO, чем в отсутствие никеля (рис. 4). При увеличении времени пребывания содержание CO на выходе из реактора достигает стационарного значения, которое не зависит от концентрации нанесенного никеля (рис. 4). Повидимому, данная стационарная концентрация является равновесной, поскольку при проведении обратной реакции (I) в присутствии никеля концентрация CO достигает того же значения. Однако затем скорость обратной реакции (I) стремительно падает, вероятно, вследствие закоксовывания частиц катализатора.

Для проверки термодинамического состояния реакционной системы мы сравнивали найденные на опыте равновесные концентрации CO при различных температурах в отсутствие и в присутствии никеля с результатами термодинамического расчета (рис. 5а). Равновесные концентрации CO в условиях газификации угля определяли, исходя из численных значений констант равновесия  $K_p$  реакции (I) при различных температурах:

$$K_p = \frac{P_{\text{CO},p}^2}{P_{\text{CO}_2,p}}, \text{ где } P_{\text{CO},p} \text{ и } P_{\text{CO}_2,p} \text{ – равновесные парциальные давления CO и CO}_2 \text{ соответственно.}$$

Величины  $K_p$  при различных температурах находили по уравнению  $RT \ln K_p = -\Delta_r G_T^0$ , где  $\Delta_r G_T^0$  – изменение изобарно-изотермического потенциала при реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8.314 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>.  $\Delta_r G_T^0$  рассчитывали по методу Темкина–Шварцмана [29]. Необходимо учесть, что в литературе приводятся значения  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  (изменение энтальпии при образовании из простых веществ в стандартных условиях и стандартное изменение энтропии соответственно) для графита, тогда как в наших экспериментах использовался уголь марки БАУ-А.

Из рис. 5а видно, что экспериментально измеренные равновесные доли CO в некаталитическом процессе газификации угля БАУ-А (кривая 1) меньше значений, рассчитанных для графита на основе термодинамических данных (кривая 2). Это может объясняться ненулевым значением теплоты образования аморфного угля БАУ-А. В то же время в присутствии нанесенного никеля при газификации БАУ-А достигаются более высокие равновесные концентрации CO, чем в некаталитической реакции. При этом экспериментально найденная равновесная доля CO в каталитической реакции совпадает с равновесной долей CO, рассчитанной на основе термодинамических данных для графита (зависимости 2 и 3 совпадают). Поскольку катализатор не способен смещать

**Таблица 3.** Материальный баланс процесса каталитической газификации угля

До начала реакции			После проведения реакции		
Компонент	Масса, г	Число молей	Компонент	Масса, г	Число молей
Диоксид углерода	23.94	0.544	Диоксид углерода	22.99	0.522
Уголь	1.01	0.084	Монооксид углерода	1.22	0.044
			Уголь	0.71	0.059
Никель	0.11	0.002	Никель	0.10	0.002
Сумма:	25.06	0.630	Сумма:	25.02	0.627

Примечание. Условия проведения процесса: температура 800°C, расход CO<sub>2</sub> 12 л/ч, время контакта 2 с, продолжительность опыта 66 мин.

равновесие, в нашем случае изменение равновесных концентраций CO и CO<sub>2</sub> может быть вызвано образованием в системе новых фаз, в том числе упорядоченных углеродных структур. Таким образом, никель, закрепленный на пористом угле, позволяет существенно понизить температуру, при которой достигается равновесная концентрация CO, сравнимая с наблюдаемой при некаталитической газификации БАУ-А. В присутствии катализатора, очевидно, протекает другой, значительно более эффективный процесс углекислотной газификации угля, природа которого требует специального изучения.

Нами был выполнен расчет материального баланса для каталитической реакции. Как и в некаталитическом процессе, единственным газообразным продуктом реакции является CO. Массу нанесенного никеля рассчитывали, исходя из массы нанесенного нитрата. Реакцию проводили в следующих условиях: температура 800°C, расход подаваемого CO<sub>2</sub> 12 л/ч, время контакта 2 с, продолжительность эксперимента 66 мин. После проведения реакции уголь сжигали в атмосфере CO<sub>2</sub> и по массе остатка рассчитывали массу никеля после реакции с поправкой на зольность угля. Зольность исходного угля также определяли сжиганием навески БАУ-А в токе CO<sub>2</sub>.

Данные табл. 3 свидетельствуют о хорошей сходимости материального баланса, разбаланс не превышает 0.5%. Таким образом, стехиометрия каталитической реакции также удовлетворяет уравнению (1).

Для каталитической реакции также удалось вывести адекватное кинетическое уравнение. Кинетические зависимости образования CO при

температуре 700°C и разных начальных концентрациях CO<sub>2</sub> представлены на рис. 1б.

На основе полученных данных методом дискриминации гипотез о механизме процесса была подобрана кинетическая модель (2), предполагающая физическую адсорбцию CO<sub>2</sub> и второй порядок обратной реакции по CO, когда молекула адсорбированного CO взаимодействует с молекулой CO из газовой фазы:

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = k_1 \frac{C_{CO_2}}{1 + bC_{CO_2}} - k_{-1} \frac{C_{CO}^2}{1 + bC_{CO_2}}. \quad (2)$$

Концентрации газов, рассчитанные по модели (2) с учетом коэффициента изменения объема, хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 1б).

С использованием модели (2) были рассчитаны кинетические параметры  $E_{акт}$  и  $k_0$  в диапазоне температур 550–775°C (табл. 4). В присутствии нанесенного никеля энергия активации прямой

**Таблица 4.** Кинетические параметры каталитической реакции

Константа	$E_{акт}$ , кДж/моль	$\ln k_0$
$k_1$	196	29.32
$b$	148	27.83
$k_{-1}$	24	11.38

реакции более чем в полтора раза меньше  $E_{\text{акт}}$  в некаталитическом процессе (табл. 2).

Полученные результаты свидетельствуют, что в присутствии нанесенного металлического никеля под действием  $\text{CO}_2$  протекают иные процессы, чем в отсутствие металла и, вероятно, с участием новых фаз. При этом никель, используемый в каталитических количествах, даже 0.05 ат. % (0.25% Ni/C), обеспечивает заметную скорость образования CO. При нанесении же 0.1 ат. % Ni (0.5 % Ni/C) число оборотов катализатора достигает 250 уже при степени превращения угля 15%, и процесс протекает без торможения. В специальных экспериментах было показано, что никелевый катализатор стабильно работает вплоть до высоких степеней превращения угля (до 40%). Однако в дальнейшем в ходе процесса каталитическая активность никеля постепенно убывает, и скорость газификации снижается до уровня, присущего некаталитической реакции.

Поскольку единственным газообразным продуктом реакции является CO и соблюдается материальный баланс реакции (табл. 3), изменение термодинамики процесса может быть вызвано появлением новых углеродных фаз, образующихся в присутствии никелевого катализатора и обладающих иными термодинамическими характеристиками, чем исходный аморфный уголь БАУ-А. Такие фазы могут образоваться как на стадии подготовки угля, так и в ходе газификации, но в любом случае это приводит к смещению равновесия процесса.

При нагревании исходного образца угля с нанесенным никелем в атмосфере азота методом РФА не было обнаружено появления новых кристаллических фаз вплоть до температуры начала газификации, хотя известно [32], что мелкокристаллические вещества этим методом не определяются. Однако после реакции в угле была найдена новая фаза с углом отражения  $2\theta = 26.1^\circ$  (рис. 5б), что может соответствовать графиту или углеродным нановолокнам [33]. Фаза графита (или нановолокон) была обнаружена также при проведении обратной реакции диспропорционирования CO в присутствии нанесенного катализатора Ni/C. Поэтому можно предположить, что именно графит или нановолокна являются новой формой углерода, которая вызывает смещение равновесия.

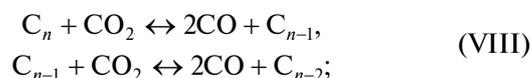
Известно, что углерод при контакте с никелем растворяется в нем [32, 34, 35], что делает возможным формирование углеродных волокон и нанотрубок [36–38], которые могут различаться диаметром (от 10 до 10000 нм), морфологией (прямые, закрученные), степенью графитизации. При этом никель выступает в качестве катализатора. В работе [39] показано, что величина  $\Delta_r G_T^0$  в реакции газификации углеродных волокон, образующихся при разложении CO на Ni, на 10–20 кДж/моль ниже, чем при газификации графита, что означает смещение равновесия реакции. Поэтому роль никеля в процессе углекислотной газификации угля БАУ-А может состоять в каталитическом образовании новых, например, волокнистых углеродных структур [40] или нанотрубок. Такие процессы, как известно, протекают через промежуточное образование карбидов никеля [41]. Углеродные волокна и нанотрубки могут подвергаться некаталитической или каталитической (Ni) углекислотной газификации [12, 13, 21] с формированием оксидов  $\text{NiO}_x$ , взаимодействие которых с углеродом нанотрубок или волокон приводит к образованию CO.

С учетом изложенных выше фактов можно предложить следующий вариант схемы протекания процесса:

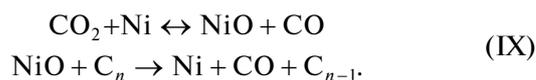
1) образование нанотрубок и углеродных волокон  $C_n$  на стадии подготовки угля (механизм протекания такой реакции подробно описан в ряде работ [36, 41])



2) некаталитическая газификация образовавшейся углеродной структуры  $C_n$



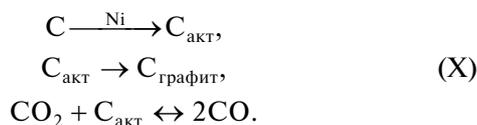
3) каталитическая газификация  $C_n$



Процессы некаталитической (VIII) и каталитической (IX) газификации могут идти до полного превращения активной формы углерода, после чего остается лишь малоактивный аморфный уголь, и скорость процесса снижается до уровня, характерного для некаталитической реакции.

Другим объяснением наблюдаемых закономерностей процесса углекислотной газификации угля в присутствии нанесенного никеля может быть протекание сопряженных процессов. Известно, что образование упорядоченных углеродных структур (графита, углеродных нанотрубок, волокон и нитей) при контакте углерода с никелем происходит в результате диффузии растворенного углерода через частицы никеля. Это явление наблюдалось при взаимодействии различных форм углерода (нанотрубок, углеродных

волокон, аморфного углерода, углерода, образующегося при разложении CO и углеводородов) с Ni в широком интервале температур (600–1000°C), и для целого ряда подобных процессов определены количественные характеристики (коэффициенты диффузии, энергии активации [21, 35, 38, 41, 42]). Растворенный углерод, прошедший через частицы никеля, отлагается на поверхности твердого носителя в виде графита [35] или другой упорядоченной углеродной структуры [36, 41, 43], а в присутствии газифицирующего агента он может подвергаться газификации [38, 42, 44] на границе раздела никеля и газовой фазы. При этом углерод, выделяющийся на поверхности никеля в результате диффузии, по-видимому, находится в атомарном состоянии и обладает значительно более высокой активностью в реакции газификации. Поэтому в рассматриваемом процессе могут протекать сопряженные реакции: образование графита (или другого графитоподобного материала, например волокон и нитей) из аморфного угля и газификация этого угля под действием CO<sub>2</sub> через промежуточные активные углеродные частицы C<sub>акт</sub>, появляющиеся на поверхности металла в результате диффузии растворенного углерода через никель:



В выбранных условиях (при низких температурах) аморфный уголь не реагирует с CO<sub>2</sub>, однако протекание сопряженной реакции образования графита с участием активных углеродных частиц делает возможным газификацию угля. Как известно [45], такое сопряжение может смещать равновесие основной реакции, в данном случае — углекислотной газификации угля.

Образование графита (схема (X)) может протекать через промежуточные карбиды никеля Ni<sub>x</sub>C<sub>y</sub> [46]. При этом в целом ряде работ [21, 38, 43, 47] именно карбидный углерод считается основной формой активного углерода в реакции (I), катализируемой нанесенными соединениями металлов. В нашем случае карбид никеля не был обнаружен методом РФА, однако имеются данные [46] о том, что он существует в метастабильном состоянии в широком диапазоне температур и при охлаждении разлагается с образованием графита. С другой стороны, отсутствие фазы NiO на угле после проведения процесса можно объяснить его быстрым расходом (низкой поверхностной концентрацией) при восстановлении углеродом (схема (IX)), либо высокой дисперсностью на поверхности угля (аналогично [32]). Вместе с тем, об

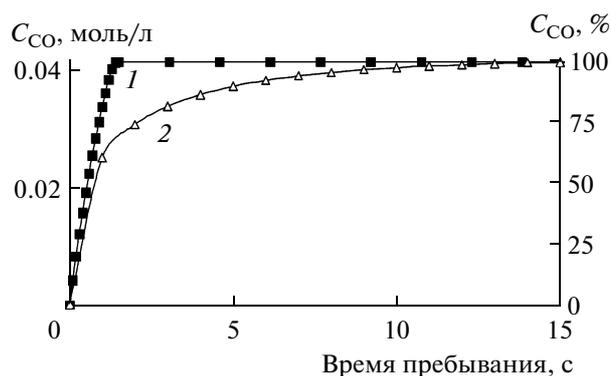


Рис. 6. Сравнение эффективности каталитического (5% Ni/C, 970°C) (1) и некаталитического (1050°C) (2) процессов углекислотной газификации угля (расчет по моделям (1) и (2) соответственно).

образовании NiO в ходе углекислотной газификации угля свидетельствуют данные, полученные с использованием меченого <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> [48].

Наблюдавшееся в наших экспериментах снижение скорости процесса до уровня, характерного для некаталитической реакции, может быть не только результатом полного превращения активной формы углерода C<sub>n</sub> на стадиях (VIII) и (IX), но также и следствием потери контакта между никелем и углеродом и прекращения образования промежуточных соединений C<sub>акт</sub> (схема (X)), либо дезактивации катализатора вследствие “закоксовывания” [21, 25, 49], окисления или укрупнения частиц металла. Кроме того, отметим, что механизм (X) не предусматривает участия в процессе газификации NiO (который нами не был обнаружен), а также упорядоченных активных углеродных структур (нанотрубок и т.п.), которые могут вызывать изменение термодинамики. Изменение термодинамики может быть обусловлено сопряжением реакции образования графита из аморфного угля и его газификации диоксидом углерода. Установление природы активных частиц нанесенного никеля, а также способов активации углерода в процессе его углекислотной газификации будет предметом наших дальнейших исследований.

Как уже упоминалось ранее, приведенные выше результаты получены в квазистационарных условиях, когда степень превращения угля не превышала 10%. Однако, в отличие от оксидов железа (рис. 3б), никелевый катализатор обеспечивает значительно более высокую степень превращения угля (до 40%), после чего скорость газификации снижается до уровня, наблюдаемого в некаталитической реакции. Для регенерации катализатора отработанный уголь (1% Ni/C, 13.3 г)

обрабатывали разбавленной азотной кислотой (80 мл, 35.7 г/л), при этом никель переходил в нитрат, который затем снова переосаждали из полученного раствора на уголь (см. Экспериментальную часть). Таким способом удавалось частично восстановить активность катализатора.

Основываясь на предложенных кинетических моделях и найденных численных значениях кинетических параметров, можно сравнить эффективность каталитического и некаталитического процессов газификации угля под действием  $\text{CO}_2$ . Расчеты показали, что нанесение 5% никеля позволяет снизить температуру процесса на  $80^\circ\text{C}$  при сохранении той же равновесной концентрации  $\text{CO}$ , а значит, и производительности процесса (рис. 6). При этом благодаря уменьшению затрат на обогрев реактора, а также капитальных затрат на организацию процесса снижается себестоимость продукта.

Таким образом, применение нанесенного никелевого катализатора позволяет значительно повысить скорость реакции и производительность процесса. Каталитический эффект ярче всего проявляется при невысоких температурах, и это может иметь большое значение при проведении низкотемпературной газификации угля. Вместе с тем, обнаруженное превышение равновесных концентраций  $\text{CO}$  в каталитической реакции по сравнению с некаталитической, наряду с совпадением температурных зависимостей равновесных концентраций  $\text{CO}$  в каталитической реакции, с одной стороны, и в процессе газификации графита, с другой, требует дальнейшего изучения механизма процесса.

Авторы благодарят проф. О.Н. Темкина и к.х.н. М.Ю. Синева за полезное обсуждение данной работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S.* // Appl. Catal. A: General. 2001. V. 221. P. 253.
2. Химическая энциклопедия / Ред. Зефиоров Н.С. и др. М.: Большая Российская энциклопедия, 1999. Т. 5. С. 27.
3. *Fu W.-B., Wang Q.-H.* // Fuel Proc. Technol. 2001. V. 72. P. 63.
4. *Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J., Rodriguez J.J.* // Fuel. 2002. V. 81. P. 423.
5. *Scott S.A., Davidson J.F., Dennis J.S., Hayhurst A.N.* // Proc. Combustion institute. 2005. V. 30. P. 2151.
6. *Sinag A., Sinek K., Tekes A.T., Misirlioglu Z., Canel M., Wang L.* // Chem. Eng. Proc. 2003. V. 42. P. 1027.
7. *Liu H., Luo Ch., Toyota M., Kato Sh., Uemiyu Sh., Kojima T., Tominaga H.* // Fuel. 2003. V. 82. P. 523.
8. *DeGroot W.F., Shafizadeh F.* // Fuel. 1984. V. 63. P.210.
9. Пат. 2324647 РФ, 2008.
10. *Bódi T., Riba D., Selmeci J., Török I.* // Energiagazdálkodás. 1999. V. 40. № 3. P. 6.
11. *Yoshida S., Matsumami J., Hosokawa Y., Yokota O., Tamaura Y.* // Energy & Fuels. 1999. V. 13. P. 961.
12. *Kodama T., Funatoh A., Shimizu K., Kitayama Y.* // Energy & Fuels. 2001. V. 15. P. 1200.
13. *Kodama T., Aoki A., Shimizu T., Kitayama Y.* // Energy & Fuels. 1998. V. 12. P. 775.
14. *Kodama T.* // Progr. Energy and Combustion Sci. 2003. V. 29. P. 567.
15. *Burroughs C.* // Sandia news releases, 5.12.2007. URL: <http://www.sandia.gov/news/resources/releases/2007/sunshine.html>.
16. *Saber J.M., Kester K.B., Falconer J.L., Brown L.F.* // J. Catal. 1988. V. 109. P. 329.
17. *Iwaki H., Ye S., Katagiri H., Kitagawa K.* // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 270. P. 237.
18. *Ido T., Mori M., Jin G., Goto S.* // Kagaku Kagaku Ronbunshu. 2001. V. 27. № 1. P. 121.
19. *Gokon N., Hasegawa N., Kaneko H., Aoki H., Tamaura Y., Kitamaura M.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2003. V. 80. P. 335.
20. *Yamada T., Tomita T., Tamai Y., Homma T.* // Fuel. 1983. V. 62. P. 246.
21. *Figueiredo J.L., Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M. A.* // Carbon. 1987. V. 25. P. 703.
22. *Holstein W.L., Boudart M.* // Fuel. 1983. V. 62. P. 162.
23. *Sugiura K., Minami K., Yamauchi M., Morimitsu S., Tanimoto K.* // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 228.
24. Пат. 51785 Болгария, 1993.
25. *Figueiredo J.L., Orfao J.J.M., Ferraz M.C.A.* // Fuel. 1984. V. 63. P. 1059.
26. *Skodras G., Sakellaropoulos G.P.* // Fuel Proc. Technol. 2002. V. 77. P. 151.
27. *Федосеев С.Д.* Кинетика и диффузия в порах углеродного материала. М.: МХТИ, 1988.
28. *Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.* // Металловедение и термическая обработка металлов. 2000. № 8. С. 16.
29. Краткий справочник физико-химических величин / Ред. Мищенко К.П., Равдель А.А. Л.: Химия, 1974.
30. Пат. 0095693 USA, 2008.
31. Пат. 2319664 РФ, 2008.
32. *Бычков В. Ю., Крылов О.В., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 94.
33. *Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., Copley J.R.D.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 116.
34. *Kuijpers E.G.M., Geus J.W.* // Fuel. 1983. V. 62. P. 158.
35. *Криворучко О.П., Зайковский В.И.* // Кинетика и катализ 1998. Т. 39. С. 607.
36. *Харрис П.* Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. (*Harris P.J.F.* Carbon nanotubes and related structures. Cambridge University Press, 1999.).
37. *Караева А.Р., Долгова Е.А., Харитонов Д.Н., Маслов И.А., Каменев А.А., Третьяков В.Ф., Морд-*

- кович В.З. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 1. № 1. С. 64.
38. *Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Chludzinski J.J.Jr., Baker R.T.K.* // *J. Catal.* 1988. V. 110. P. 127.
39. *Tavares M.T., Astrup I., Bernardo C.A., Rostrup-Nielsen J.R.* // *J. Catal.* 1994. V. 147. P. 525.
40. *Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Туманян Б.П.* Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. М.: Техника, 2009.
41. *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // *Успехи химии* 2000. Т. 69. С. 675.
42. *Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Sherwood R.D.* // *Carbon.* 1985. V. 23. P. 245.
43. *Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Крылов О.В., Корчак В.Н.* // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. С. 775.
44. *Silva L.M.S., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.* // *Appl. Catal.* 2001. V. 209. P. 145.
45. *Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984.
46. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962. Т. 2. С. 399.
47. *Бычков В. Ю., Тюленин Ю.П., Корчак В.Н.* // *Кинетика и катализ.* 2003. Т. 44. С. 1.
48. *Тюленин Ю.П., Савкин В.В., Синев М.Ю., Корчак В.Н.* // *Кинетика и катализ.* 2002. Т. 43. С. 912.
49. *Colle K. S., Kim K., Wold A.* // *Fuel.* 1983. V. 62. P. 155.