

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-6-29-40

УДК 542.943'7:66.040.262.4:(62-663+546.26-162)

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПАРОВУЮ ГАЗИФИКАЦИЮ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЧАСТЬ I. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

EFFECTS OF INORGANIC ADDITIVES ON STEAM GASIFICATION OF CARBON MATERIALS PART I. INFLUENCE OF ALKALI METAL ADDITIVES

Петров Иван Яковлевич¹,

кандидат хим. наук, научный сотрудник, e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Petrov Ivan Y.¹, Ph. D. in Chemistry, Research Scientist

Непомнящих Егор Константинович²,

ст. преподаватель, e-mail: georg_92@list.ru

Nepomnyashchikh Egor K.², Senior Lecturer

Богомолов Александр Романович^{2,3},

доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой теплоэнергетики, ведущий научный сотрудник, e-mail: barom@kuzstu.ru

Bogomolov Alexander R.^{2,3}, Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department of Heat Power Engineering, Leading Research Scientist,

Азиханов Сергей Сейфудинович^{2,3},

кандидат техн. наук, доцент, e-mail: ass.pmahp@kuzstu.ru

Azikhanov Sergey S.^{2,3}, Ph. D. in Engineering, Associate Professor

¹Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18

¹Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Sovietyky Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation

³Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1

³Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, 1 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Аннотация: В статье обсуждается роль добавок соединений щелочных металлов в процессах газификации углеродных материалов водяным паром. Рассмотрены предложенные к настоящему времени различные механизмы реакций паровой газификации углерода, катализируемых добавками щелочных металлов, структура активных интермедиатов и влияние природы прекурсоров щелочных соединений на эффективность протекающих процессов.

Ключевые слова: углеродные материалы, газификация, водяной пар, добавки щелочных металлов, термическая обработка, механизм реакций.

Abstract: The role of alkaline-containing additives during the gasification processes of carbon materials by water steam is discussed in this article. Various mechanisms of alkali metal-catalyzed steam gasification reactions that have been proposed up to date, the structure of active intermediates and the effects of the nature of

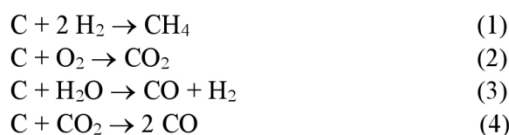
alkaline compound precursors on the efficiency of the processes being occurred, are considered.

Keywords: carbon materials, gasification, water steam, alkali metal additives, thermal treatment, reaction mechanism

Реакции газификации углеродных материалов являются основой многих современных промышленных процессов – от процессов сжигания угля и получения топливных газов до производства синтез-газа и активированных углей. Эти реакции также широко используются в металлургических процессах и процессах регенерации закоксованных катализаторов. Поэтому понимание фундаментальных основ реакций газификации углерода можно считать жизненно важным для успешного технологического развития экономики любой страны мира. Более того, процессы газификации углерода можно даже рассматривать как особую междисциплинарную область научных знаний, в которой тесно переплетены самые разнообразные вопросы химии, материаловедения, технологии и энергетики.

1. Реакции газификации углерода

Среди основных реакций газификации углерода, применяемых в промышленной практике, можно выделить следующие [1, 2]:



Причем две последние реакции – взаимодействие углерода с водой (реакция 3) и с CO_2 (реакция 4 или реакция Будуара) представляют наибольший интерес прежде всего с точки зрения использования их для дальнейшей химической переработки (получения водорода, моторных топлив и ценных химических продуктов).

Константы равновесия реакций (1)-(4) в зависимости от температуры приведены на рис. 1. Константа равновесия для реакции полного окисления углерода [реакция (2)] очень большая, поскольку это сильно экзотермическая реакция, причем в широком интервале температур [2]. В то же время реакция углерода с водяным паром [реакция (3)], а также реакция Будуара [реакция (4)], являются эндотермическими, и они становятся термодинамически выгодными лишь при высоких температурах. Реакция гидрогазификации или метанирования углерода [реакция (1)] сильно экзотермична, но низкая температура для ее осуществления является предпочтительной с точки зрения достижения высоких равновесных концентраций CH_4 (рис. 1) [2].

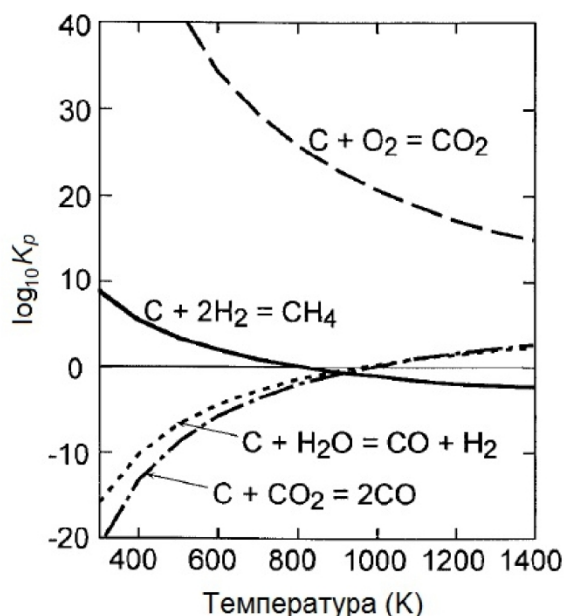


Рис. 1. Температурные зависимости констант равновесия для реакций углерод-газ [2]
Fig. 1. Temperature dependences of equilibrium constants for carbon-gas reactions [2]

При обычных температурах процессов газификации твердых топлив (т.е. при $T \sim 700-1000^\circ\text{C}$) наиболее интенсивно протекает газификация углерода в атмосфере кислорода, а наименее быстро – в среде водорода. Относительная скорость газификации углерода различными газами при 1000 К и $P \sim 0.1$ атм уменьшается в ряду [3]:

$$\begin{array}{cccc} r_{\text{O}_2} & \gg & r_{\text{H}_2\text{O}} & > & r_{\text{CO}_2} & > & r_{\text{H}_2} \\ 10^5 & & 3 & & 1 & & 3 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Скорость реакции сильно зависит от структуры углерода, которая довольно неоднородна, как схематически показано на рис. 2. Высококristаллический углерод (графит) менее реакционноспособен по сравнению с обычными углями, причем его базальная плоскость менее реакционноспособна, чем призматическая плоскость, и даже различные края базальной плоскости – зигзагообразный и креслообразный участки – имеют разную реакционную способность. На реакционную способность различных областей кристаллической структуры углерода влияют присутствие или отсутствие поверхностных гетероатомов; другим важным фактором, определяющим реакционную

способность углерода, является также пористая структура углеродного материала [2].

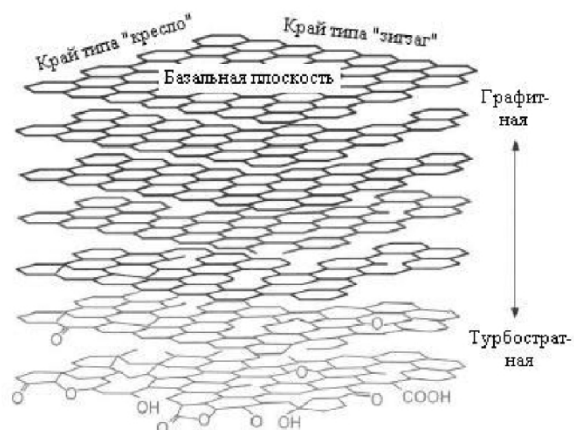


Рис. 2. Кристаллическая структура углерода и некоторые поверхностные кислородсодержащие комплексы [2]

Fig. 2. Crystalline structure of carbon and some oxygen-containing surface complexes [2]

Известно [1-4], что щелочные и щелочноземельные металлы, а также некоторые переходные металлы (например, соединения подгруппы железа) являются активными катализаторами для процессов газификации углеродных материалов. В частности Каптейн и Мулийн [3] на основании анализа многочисленных литературных данных рекомендуют использовать следующие группы каталитических композиций для осуществления различных вариантов газификации углеродных систем (табл. 1):

Таблица 1. Катализаторы реакций газификации углерода [3]

Table 1. Catalysts of carbon gasification reactions [3]

Реакция	Катализаторы
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	Li, Na, K, Rb, Cs
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Ca, Sr, Ba Металлы Pt-группы, Fe, Ni, Co
$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	Fe, Co, Ni, металлы Pt-группы, Cu

В предлагаемом кратком литературном обзоре нами сделана попытка обобщить накопленную к настоящему времени информацию по каталитическому влиянию неорганических добавок на реакцию углерода с водяным паром, поскольку паровая газификация углеродных материалов является одним из практически наиболее важных промышленных процессов. В первой части данного обзора обсуждается взаимодействие водяного пара с углеродом в отсутствие катализаторов (некаталитическая паровая газификация) и в присутствии щелочных добавок.

2. Некаталитическая паровая газификация углеродных материалов

Основной реакцией процесса паровой газификации углеродных материалов является реакция углерода с водой с образованием синтез-газа [реакция (3)]. Но одновременно с ней могут также протекать и некоторые другие реакции. В первую очередь, это касается реакции конверсии водяного пара:

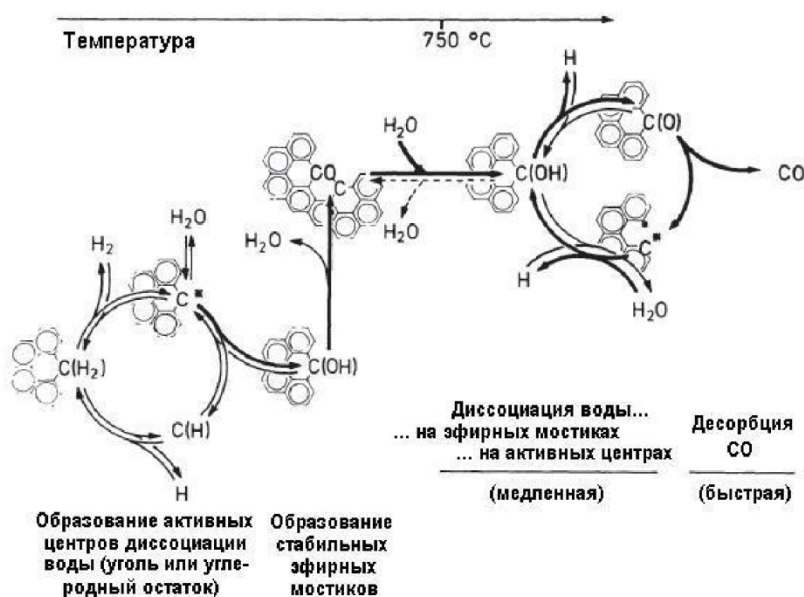
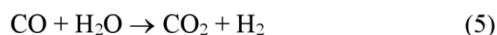


Рис. 3. Схема реакций, предложенная Каптейном и Мулийном [3] для некаталитической паровой газификации углей или углеродных остатков

Fig. 3. Reaction scheme proposed by Kapteijn and Moulijn [3] for non-catalyzed steam gasification of coals



Помимо конверсии водяного пара, в ходе взаимодействия водяного пара с углеродом возможны (правда, в значительно меньшей степени) также реакции Будауара [реакция (4)] и гидрогазификации [реакция (1)].

Для некаталитической газификации углей или углеродных остатков водяным паром схема возможных реакций ранее была предложена Каптейном и Мулийном [3] (рис. 3). В соответствии с этой схемой образование CO в ходе газификации происходит в результате распада эфирных кислородных мостиков, которые первоначально формируются в результате конденсации фенольных гидроксильных групп. Отщепление эфирного кислорода при распаде этих мостиков и его удаление в виде CO начинается при температурах 700-750°C, что приводит к запуску цикла процесса паровой газификации, изображенного в правой части рис. 3.

Однако в более поздних публикациях Каптейна и Мулийна данный механизм был несколько модифицирован с учетом вклада внеплоскостных форм кислорода, участвующих в окислении углерода, о чем будет сказано ниже.

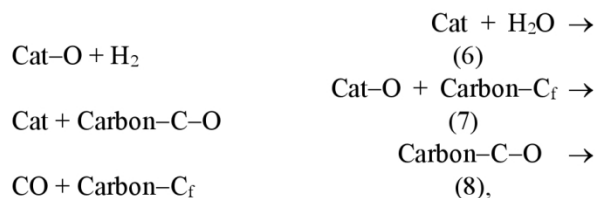
1. Каталитическое влияние щелочных металлов на процесс паровой газификации углеродных материалов

Щелочные металлы являются наиболее активными катализаторами газификации углерода или кокса водяным паром. Их основными преимуществами по сравнению с другими катализаторами, например, щелочноземельными металлами или катализаторами на основе элементов подгруппы железа, являются более низкая температура проявления каталитической активности и более высокая селективность в реакциях метанирования монооксида углерода и конверсии CO с водяным паром (с целью получения водорода) [4]. Впечатляющим примером практической реализации этих преимуществ является катализируемый соединениями калия процесс газификации с получением синтетического заменителя природного газа, разработанный в компании Exxon (США), который использует все вышеупомянутые свойства указанной щелочной добавки [4].

К настоящему времени предложено большое количество различных вариантов механизмов каталитического воздействия щелочных металлов на газификацию углеродных материалов в присут-

ствии H₂O [5-19]. Одновременно с этим было предложено и подвергнуто интенсивному исследованию огромное множество самых разнообразных типов промежуточных продуктов, образующихся в ходе работы различного рода щелочных катализаторов. Так, для калиевого катализатора в качестве активных промежуточных соединений были предложены как металлические (K [5, 6]), так и оксидные структуры (K₂O [5, 6], K₂O₂ [9], K₂CO₃ [5], K-O-C [7, 10, 11]), а также кластерные формы, которые являются нестехиометрическими соединениями с избытком металла [8, 11] или комплексами металла с углеродистым остатком (K-Char) [13]. На скорость реакции газификации, помимо реакционной способности самого газифицируемого материала (которая в случае углей возрастает с увеличением степени их углефикации [20]) и каталитической активности щелочной добавки, влияют также и некоторые другие дополнительные факторы: изменение текстуры, спекание и отравление каталитических центров, реакция щелочного катализатора с минеральными примесями, присутствующими в углеродной матрице, а также испарение каталитического материала [17].

В целом считается [5-7, 12-19], что окислительно-восстановительный катализ процесса паровой газификации включает три основных стадии и протекает по схеме:



где Cat – щелочной катализатор, а Carbon-C_f – углеродная матрица с краевым углеродным центром графеновой плоскости (C_f), содержащим свободный sp²-электрон (т.н. «свободный углеродный центр»). Постулируемый механизм паровой газификации представляет собой цикл окисления-восстановления, в котором кислород переносится на активные углеродные центры через каталитически активные структуры, содержащие щелочные металлы, с последующим высвобождением CO из активных углерод-кислородных комплексов (путем разрушения соседних C-C-связей). Последняя стадия данного процесса – стадия отщепления монооксида углерода [т.е. реакция (8)] – обычно считается лимитирующей.

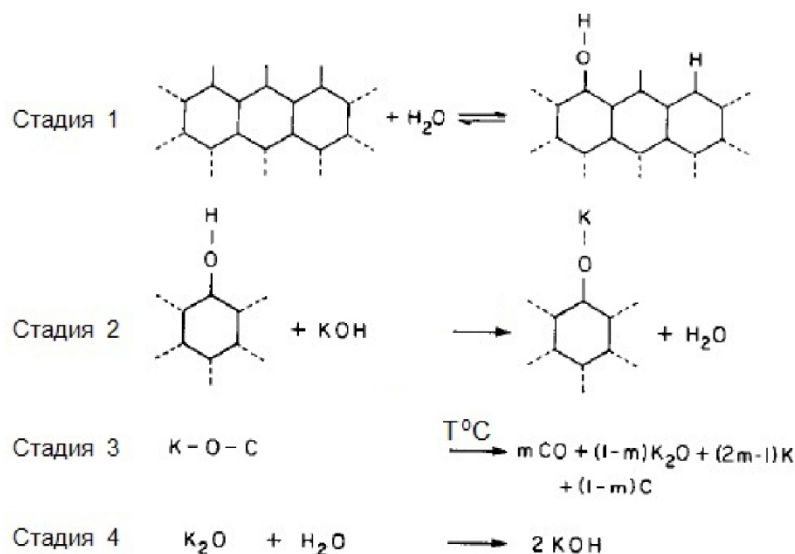


Рис. 4. Механизм реакции водяного пара с графитом в присутствии KOH, предложенный Деланнэем и сотр. [7]

Fig. 4. Mechanism of water steam reaction with graphite in the presence of KOH, proposed by Delannay et al. [7]

Один из ранних вариантов рассматриваемого механизма может быть описан в рамках схемы, предложенной Деланнэем и сотр. [7] и изображенной на рис. 4. Так, при паровой газификации графита в результате диссоциативной адсорбции молекул воды на поверхности углерода происходит формирование фенольных и СН-групп (стадия 1); затем при взаимодействии фенольных групп с KOH образуются структуры типа фенолята калия, которые могут разрушаться только при повышенных температурах (стадия 2). Появление С-О-К-связей облегчает разрыв соседних С-С-связей, что приводит к образованию либо металлического К и СО, либо К₂О, СО и С (стадия 3). Стадия 3 в данном механизме является лимитирующей. В присутствии паров воды образовавшийся К₂О превращается в KOH (стадия 4 на рис. 4) [7].

Скорость процесса газификации как аморфного, так и графитизированного углерода в присутствии воды и добавок соединений щелочных элементов уменьшается в ряду: Li > Cs > Rb > K > Na [21]. Этот ряд активности довольно хорошо коррелирует с изменением потенциалов ионизации или радиусов ионов исследуемых щелочных металлов, за исключением соединений лития, которые выпадают из этой зависимости. Однако Чен и Янг [14] в своей работе такого противоречия не обнаружили: K > Na > Li. Расхождения в данных различных авторов, возможно, связаны с природой исходных соединений щелочных добавок, поскольку при одинаковой концентрации щелочного металла активность щелочных добавок для разных прекурсоров различна [8]. При этом авторы работы [22] более высокую скорость паровой газификации графита в присутствии Li₂CO₃, по

сравнению с карбонатами других щелочных металлов (Li₂CO₃ > K₂CO₃ > Na₂CO₃) объяснили более низкой температурой плавления соли лития и, следовательно, лучшей степенью контакта Li-катализатора с поверхностью углерода.

По данным авторов [4, 8], из всех изученных катализаторов на основе калия наиболее высокая активность достигается только с такими соединениями, как KOH или K₂CO₃, которые в условиях газификации легко образуют К-О-содержащий комплекс, представляющий собой каталитически активный центр. При этом ключевым компонентом является именно KOH, который образуется на стадии активации катализатора (независимо от состава исходного калийсодержащего

прекурсора), превращаясь затем в ходе процесса газификации в нестехиометрическое соединение калия с кислородом состава K_xO_y (y < x), которое и является активной фазой щелочного катализатора [8]. Позднее в исследованиях Чена и Янга [14, 15] было доказано, что сама по себе группа С-О-К обладает лишь небольшой каталитической активностью по сравнению с кластерными К-О-содержащими формами (частицами) катализатора, которые в работах [8, 11] были предложены в качестве основных активных центров рассматриваемого процесса. Так, в реакции газификации углерода в среде водяного пара (P_{H2O} ~ 21 торр) при T = 700°C числа оборотов составляют 0,08 с⁻¹ (для некатализируемой реакции), 0,15 с⁻¹ (для реакции, катализируемой группой С-О-К) и 7,8 с⁻¹ (для реакции, катализируемой частицами KOH или кластерами) [14, 15].

Очень большие расходы щелочных соединений в ходе проведения процесса паровой газификации (иногда до 30 масс.% от массы угля) и высокие их потери при взаимодействии с силикатными компонентами угольных минералов ставят под сомнение экономическую целесообразность использования в данной технологии таких дорогостоящих щелочных материалов, как гидроксид калия или карбонат калия. Хюттингер и Мингес [8, 23] установили, что активность катализатора газификации угля во многом зависит от трех основных факторов: (1) активации каталитического сырья, (2) собственно каталитической активности участвующих в процессе активных форм катализатора и (3) их дезактивации.

Наиболее интересным решением проблемы

экономической эффективности щелочного катализа процесса паровой газификации углей было бы использование в нем вместо сравнительно дорогих гидроксидов и карбонатов щелочных металлов относительно дешевых солей щелочных металлов (например, сульфатов или хлоридов), если были бы найдены способы их соответствующей активации, т.е. перевода в активные формы гидроксидов или карбонатов непосредственно перед проведением процесса газификации. В этом случае появляется возможность существенно упростить технологию извлечения и повторного использования щелочных катализаторов путем осуществления однократной кислотной обработки отработанного остатка процесса газификации.

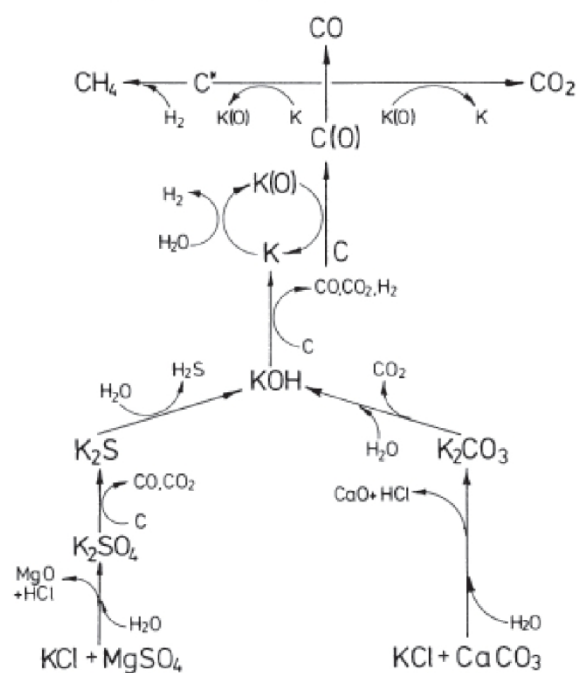


Рис. 5. Общая схема процесса паровой газификации угля в присутствии соединений калия различной природы [8, 23]

Fig. 5. General reaction scheme of coal steam gasification catalyzed by potassium compounds of different nature [8, 23]

Авторы [8, 23] показали, что при замене гидроксида или карбоната калия на соответствующие хлорид или сульфат калия активация каталитических добавок может быть осуществлена тремя путями: (1) за счет использования систем (солей), имеющих более низкую температуру плавления по сравнению, например, с чистым хлоридом калия; (2) применением анионообменных реакций, в результате которых из хлорида калия образуются легко восстанавливаемые соли калия; (3) путем использования каталитического ускорения процесса активации сульфата калия в присутствии соединений железа. Все эти три маршрута оказались более или менее успешными. Понижение температуры плавления улучшает низкотемпературную активность на 100 К, но не приводит к

достаточно заметному ускорению реакции газификации. Анионообменная реакция наиболее успешна в случае систем $KCl/MgSO_4$ и $KCl/CaCO_3$. Каталитическое ускорение процесса активации было таким же успешным, как и при анионообменной активации, причем активность в реакции газификации угля была в этом случае сопоставима с активностью карбоната калия [8, 23]. В суммарном виде механизм паровой газификации в присутствии солей калия представлен на рис. 5.

Описанный в более ранних работах [5-7, 12] окислительно-восстановительный механизм паровой газификации объясняет многие экспериментальные результаты, например, близость значений или даже практически полное совпадение величин энергий активации для катализируемых и некатализируемых реакций. Это связано с тем, что атомы кислорода, входящие в состав молекул газовой фазы (H_2O или CO_2), могут легко обмениваться с атомами кислорода, присутствующими в составе щелочных и щелочноземельных катализаторов. Однако оставалось неясным, почему количество CO , образующееся при газификации углерода различными кислородсодержащими агентами, было различным, и почему выход CO в присутствии катализаторов значительно возрастал (несмотря на то, что энергия активации процесса газификации практически не менялась).

Позднее в статьях Чена, Янга, Мулийна и Каптейна [16-18] было сделано предположение, что при паровой (или углекислотной) газификации углерода, как катализируемой щелочными добавками, так и без участия катализатора, важную роль могут играть внеплоскостные атомы кислорода, сорбирующиеся на поверхности графеновой плоскости, перекрывая тем самым два атома углерода в этой же базисной плоскости структуры углерода (рис. 6). Такое предположение частично было основано на квантово-химических расчетах углеродных структур с использованием молекулярно-орбитальных методов вычисления. Участие внеплоскостных форм кислорода в процессе газификации не только объясняет, почему катализаторы могут изменять скорости газификации без изменения энергии активации, но также дает объяснение того, за счет чего катализаторы увеличивают концентрацию активных комплексов. На рис. 6 изображены только зигзагообразные края базальной плоскости графитовой структуры, поскольку ранее [15] было установлено, что C-C-связи в зигзагообразной структуре края графеновой плоскости прочнее, чем в структуре края графеновой плоскости типа «кресло», и поэтому разрыв именно таких связей будет лимитировать скорость процесса газификации. Каталитическая активность щелочных элементов в процессе паровой газификации углерода связана с их способностью отдавать электроны и тем самым изменять остаточный заряд на краевом атоме углерода [18]. По-

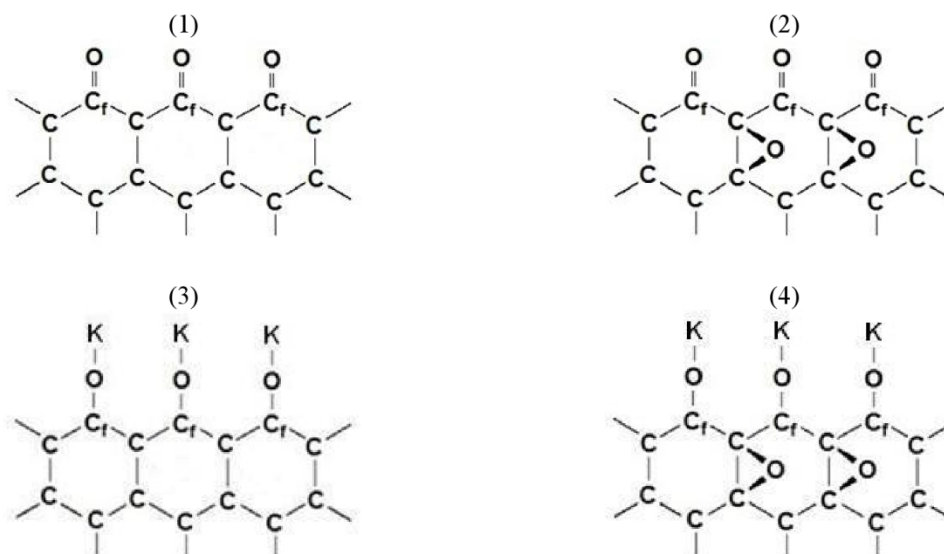


Рис. 6. Схематическое изображение двух промежуточных кислородсодержащих комплексов: (1) структуры $C_f(O)$ полухинонного типа; (2) структуры $C(O)C_f(O)$ с соседним внеплоскостным атомом кислорода, который способствует снижению прочности $C-C$ -связей; (3) и (4) – соответствующие фенолятные структуры, образующиеся в присутствии ионов щелочных металлов [18]

Fig. 6. Schematic view of two intermediate oxygen-containing complexes: (1) $C_f(O)$ semiquinone type structure; (2) $C(O)C_f(O)$ structure with neighboring off-plane oxygen weakening the strength of $C-C$ bondings; (3) and (4) are corresponding phenolate structures formed in the presence of alkali metal ions [18]

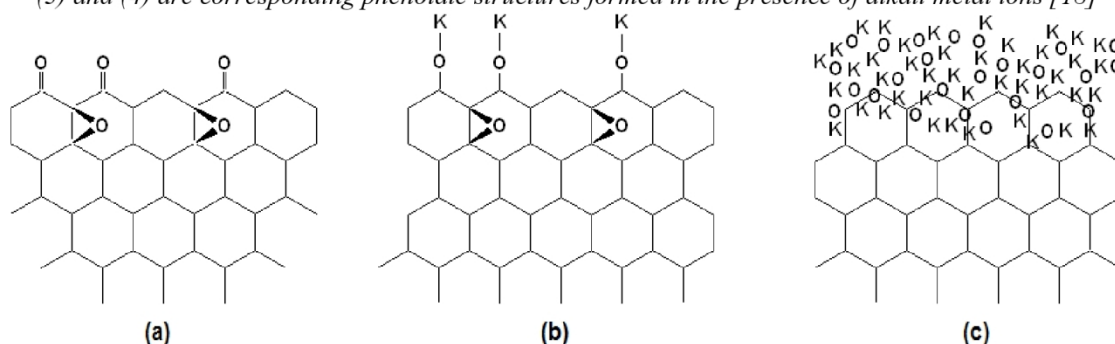
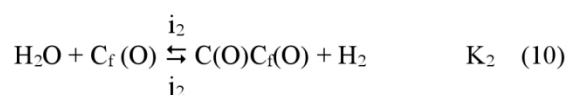
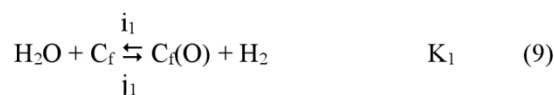


Рис. 7. Схематическое изображение различных форм кислородных комплексов для некатализируемой (a) и катализируемой щелочными соединениями (b, c) паровой газификации углеродных структур, показывающее увеличение доли внеплоскостных форм кислорода при катализе кластерами щелочного катализатора (c) [18]

Fig. 7. Schematic view of different states of oxygen complexes in uncatalyzed (a) and alkali catalyzed (b, c) systems, showing the increase in the off-plane oxygen species in case of catalysis by clusters of alkali catalyst (c) [18]

стадийно механизм некатализируемой паровой газификации углерода может быть описан реакциями (9)-(12) [16, 18]. В этом механизме стадия 1 [реакция (9)] представляет собой образование полухинонного промежуточного соединения $[C_f(O)]$. Стадия 2 [реакция (10)] отражает образование внеплоскостных форм кислорода, что способствует ослаблению связи $C-C$ и приводит к стадии 3 [реакция (11)], на которой происходит разрыв связи $C-C$ с выделением CO . Стадия 4 [реакция (12)] представляет собой разложение полухинонных структур, не имеющих соседних с ними внеплоскостных форм кислорода:

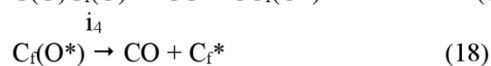
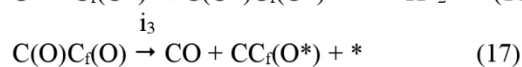
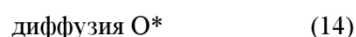


где K_1 и K_2 – константы равновесия, а симво-

лами i_1-i_4 и j_{1-2} обозначены константы скорости прямых и обратных реакций соответственно; символы $C_f(O)$ и $C(O)C_f(O)$ представляют собой два различных типа промежуточных активных центров, показанных на рис. 6 (структуры 1 и 2). Атом кислорода (O) в структурной группе $C(O)$ представляет собой внеплоскостной кислород. Стадия 4 в этом механизме медленнее стадии 3, поскольку стадия 4 включает в себя разрушение прочных (неослабленных) C-C-связей. Фактически обе эти стадии [реакции (11) и (12)] в рассматриваемом механизме являются лимитирующими, и трудно сказать, какая из них вносит больший вклад в общую скорость процесса газификации [18].

Катализ паровой газификации щелочными металлами может быть описан следующим образом. Предполагается [17, 18], что соединения щелочных металлов находятся на поверхности газифицируемого углеродного материала в высокодисперсной форме, а образующиеся при их взаимодействии с гидроксидными фенолятные группы (рис. 6, структуры 3 и 4) выступают в качестве «якорей» или центров адсорбции для закрепления более крупных (кластерных) форм щелочных металлов. На рис. 7 представлены схематические изображения различных состояний атомов кислорода на поверхности углерода, как не содержащего добавки катализатора, так и на поверхности углерода, покрытой C-O-K-группами (фенолятными группами) и частицами (или кластерами) щелочного катализатора. Считается [17], что молекулы воды диссоциируют на каталитически активных кластерах, содержащих щелочные металлы, вследствие чего возрастает плотность внеплоскостных форм кислорода на поверхности углеродного материала. При этом кластеры гораздо более активны, чем изолированные фенолятные группы, что объясняется более высокой подвижностью атомов кислорода, образующихся при диссоциации молекул воды на этих кластерах [18].

В целом механизм катализируемой паровой газификации углерода [реакции (13)-(18)] во многом аналогичен описанному выше механизму некатализируемого процесса и может быть представлен следующим образом [17, 18]:

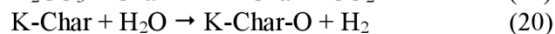


где K – константа равновесия; i_3 и i_4 – кон-

станты скорости; * – щелочной катализатор в виде нестехиометрического кластера состава M_xO_y (где M – атом щелочного металла, а значения x и y изменяются во ходе реакции газификации).

Кластеры активны также и в катализе реакций переноса кислорода между газообразными молекулами (например, в реакции конверсии водяного пара и реакции Будуара). Диссоциация воды на кластере и последующий перенос O-атома от кластера к реагирующим атомам в этих случаях также являются фундаментальными условиями протекания указанных процессов [17].

Другое объяснение роли щелочных добавок в катализе процесса паровой газификации углеродных материалов было недавно предложено Жангом и др. [13]. На основании данных рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и лазерной КР-спектроскопии эти авторы пришли к заключению, что атомы углерода конденсированных ароматических колец, входящих в состав углей, не активны в процессе паровой газификации, так как энергия делокализации π -связей очень велика. Добавление к углям щелочного катализатора (в качестве катализатора был использован K_2CO_3) ингибирует в них процессы графитизации и конденсации. Так, с помощью РФЭС были получены прямые доказательства того, что в процессе нагрева угля и его последующего пиролиза щелочной катализатор изменяет характер органической структуры в углях, в частности имеет место перенос электронов от ароматических структур углеродного материала к ионам щелочных металлов с образованием активного интермедиата типа K-Char (т.е. комплекса калия с углеродистым остатком). При этом перераспределение электронов в углеродном материале, модифицированном щелочным металлом, ослабляет стабильную делокализованную π -связь в ароматических структурах и делает ее восприимчивой к атаке H_2O , тем самым повышая реакционную способность угля в процессе паровой газификации [13]. С этой точки зрения механизм указанного процесса, по мнению авторов [13], может быть записан следующим образом:



Мартин-Санчес и др. [24] провели детальное исследование процесса паровой газификации углерода водяным паром при температурах 610-670°C в широком интервале давлений H_2O (1-1000 бар) с подробным изучением протекания реакции в условиях, когда вода находится в сверхкритическом состоянии (SCW). Было показано, что газификация углерода в условиях SCW определяется механизмом, который несколько отличается от обычной паровой газификации (рис. 8).

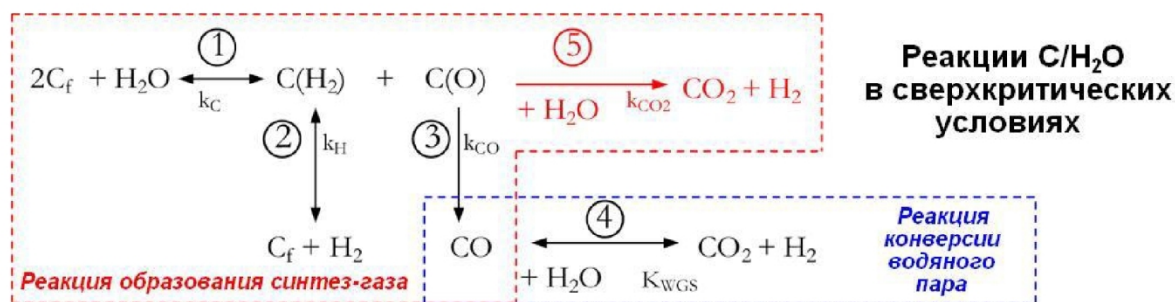


Рис. 8. Схема реакций, протекающих в процессе газификации углеродных материалов водяным паром в сверхкритических условиях [23]

Fig. 8. Reaction pathways in the process of supercritical water gasification of carbon materials [23]

Основной новизной этого механизма является образование CO₂ в качестве первичного продукта реакции газификации (реакция 5 на рис. 8). Предполагается, что наблюдаемое в эксперименте крайне малое количество образующихся молекул CO, которые десорбируются на стадии 3 (рис. 8), связано с тем, что большинство этих молекул в сверхкритических условиях немедленно конвертируется в CO₂ в ходе реакции конверсии водяного пара (реакция 4) [24]. Высокие давления среды при проведении процесса в SCW-режиме благоприятствуют образованию кластеров катализатора вокруг окисгенированных групп C(O), расположенных на поверхности углеродного материала, что, с одной стороны, объясняет более высокую реакционную способность сверхкритической воды по сравнению с обычным паром, а с другой – облегчает протекание реакций глубокой газификации с последующим образованием CO₂ и H₂. При P = 1000 бар выходы CO практически равны нулю, тем самым открывается довольно перспективное направление получения чистого водорода путем одностадийной газификации углеродных материалов водяным паром [24].

Довольно серьезной проблемой при катализе паровой газификации углей щелочными металлами является взаимодействие щелочных добавок с минеральными компонентами угольного сырья, что приводит к значительному снижению каталитической активности [20, 25, 26]. Ванг и сотр. [25, 26] обнаружили, что каталитическая активность карбонатов щелочных металлов (Li₂CO₃, Na₂CO₃ и K₂CO₃) в паровой газификации зависит от наличия или отсутствия в составе исходного углеродного сырья кислых минеральных компонентов, взаимодействие с которыми вызывает дезактивацию щелочных каталитических добавок. При газификации обогащенного золой предварительно пропитанного угля в наибольшей степени дезактивировался карбонат лития, тогда как карбонат натрия оказался самым устойчивым из исследуемых щелочных добавок. С целью снижения кислотности минеральных компонентов угольного сырья авторы [26] предлагают перед газификацией пропитывать его гидроксидом кальция. Оказалось,

что при использовании бинарной каталитической добавки K₂CO₃/Ca(OH)₂ наблюдался синергетический эффект повышения скорости процесса паровой газификации, но в случае систем Li₂CO₃/Ca(OH)₂ и Na₂CO₃/Ca(OH)₂ присутствие кальциевой добавки приводило к ингибированию каталитической активности по сравнению с активностью соответствующих карбонатов щелочных металлов. Показано, что из всех исследованных добавок Li₂CO₃ наиболее энергично взаимодействовал с силикатными компонентами углей в условиях процесса газификации, что приводило к его быстрой дезактивации (в отличие, например, от карбоната натрия, степень взаимодействия которого с минеральными компонентами углей была наименьшей). Синергетический эффект для системы K₂CO₃/Ca(OH)₂ был объяснен Тангом и Вангом [26] образованием легкоплавкой эвтектики при смешении соединений калия и кальция, чего не наблюдалось, например, в случае системы Na₂CO₃/Ca(OH)₂. Более того, в присутствии Ca(OH)₂ усиливались процессы испарения соединений натрия и особенно лития, что, вероятно, объясняло ингибирующее воздействие гидроксида кальция на каталитические свойства карбонатов натрия и лития [26].

Таким образом, согласно современным представлениям, паровая газификация углеродных материалов включает в себя последовательность окислительно-восстановительных превращений с участием краевых атомов графеновых плоскостей углеродной матрицы, взаимодействующих с внеплоскостными атомами кислорода, образующимися при диссоциации молекул воды. Отщепление молекул CO является лимитирующей стадией данного процесса. В присутствии щелочных добавок (особенно кластерных форм щелочных соединений) облегчается диссоциация молекул воды и повышается плотность высокоактивных внеплоскостных форм кислорода на поверхности углеродных материалов, что значительно ускоряет процесс паровой газификации с образованием CO и H₂. При этом в ходе паровой газификации углерода в сверхкритических условиях большинство образующихся молекул CO окисляется молекулами воды до CO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulijn J.A., Kapteijn F. Catalytic Gasification // Carbon and Coal Gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 181-196.
2. Tomita A. Catalysis of Carbon-Gas Reactions // Catalysis Surveys from Japan, 2001. – V. 5. – N 1. – P. 17-24.
3. Kapteijn F., Moulijn J.A. Kinetics of Catalysed and Uncatalysed Coal Gasification // Carbon and Coal Gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 291-360.
4. Hüttinger K.J., Adler L., Hermann G. Iron-Catalysed Water Vapour Gasification of Carbon // Carbon and Coal Gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 213-230.
5. McKee D.W. Mechanisms of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon // Fuel, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 170-175.
6. McKee D.W. Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor – The Catalytic Effects of Alkali Metal Salts // Carbon, 1982. – V. 20. – N 1. – P. 59-66.
7. Delannay F., Tysole W.T., Heinemann H., Somorjai G.A. The Role of KOH in the Steam Gasification of Graphite: Identification of the Reaction Steps // Carbon, 1984. – V. 22. – NN 4-5. – P. 401-407.
8. Hüttinger K.J., Minges R. Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water Vapour Gasification of Carbon by Potassium. 1. Activation of the Catalyst Precursors // Fuel, 1986. – V. 65. – N 8. – P. 1112-1121.
9. Saber J.M., Falconer J.L., Brown L.F. Interaction of Potassium Carbonate with Surface Oxides of Carbon // Fuel, 1986. – V. 65. – N 10. – P. 1356-1359.
10. Yuh S.J., Wolf E.E. FTIR Studies of Potassium Catalyst-Treated Gasified Coal Chars and Carbons // Fuel, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 252-255.
11. Mims C.A., Rose, K.D., Memchior M.T., Pabst J.K. Characterization of Catalyzed Carbon Surfaces by Derivatization and Solid State NMR // J. Am. Chem. Soc., 1982. – V. 104. – N 24. – P. 6886-6887.
12. Mims C.A., Pabst J.K. Alkali-Catalyzed Carbon Gasification Kinetics: Unification of H₂O, D₂O, and CO₂ Reactivities // J. Catal., 1987. – V. 107. – N 1. – P. 209-220.
13. Zhang J., Zhang R., Bi J. Effect of Catalyst on Coal Char Structure and Its Role in Catalytic Coal Gasification // Catal. Commun., 2016. – V. 79. – P. 1-5.
14. Chen S.G., Yang R.T. Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification of Graphite by CO₂ and H₂O Studied by Electron Microscopy // J. Catal., 1992. – V. 138. – N 1. – P. 12-23.
15. Chen S.G., Yang R.T. The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups vs Clusters (Particles) // J. Catal., 1993. – V. 141. – N 1. – P. 102-113.
16. Chen S.G., Yang R.T., Kapteijn F., Moulijn J.A. A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions // Ind. Eng. Chem. Res., 1993. – V. 32. – N 11. – P. 2835-2840.
17. Moulijn J.A., Kapteijn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules // Carbon, 1995. – V. 33. – N 8. – P. 1155-1165.
18. Chen S.G., Yang R.T. Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO₂ and H₂O // Energy & Fuels, 1997. – V. 11. – N 2. – P. 421-427.
19. Radovic L.R. Catalysis in Coal and Carbon Gasification // Handbook of Heterogeneous Catalysis. (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2nd Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3037-3045.
20. McKee D.W., Spiro C.L., Kosky P.G., Lamby E.J. Catalysis of Coal Char Gasification by Alkali Metal Salts // Fuel, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 217-220.
21. Fujikawa K., Hayashi A., Tanaka H., Kanazuka T., Kanno T., Kodera T. Catalytic Gasification of Carbon: Method for the Determination of the Activity of Alkali Metal Catalysts in the Gasification of Highly Pure Amorphous and Graphitic Carbons with Steam // Appl. Catal., 1989. – V. 50. – N 1. – P. 199-210.
22. MacKee D.W., Chatterji D. The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor // Carbon, 1978. – V. 16. – N 1. – P. 53-57.
23. Hüttinger K.J., Minges R. Alkali Metal Catalyzed Water Vapour Gasification of Carbon Using Mineral Catalyst Raw Materials // Carbon and Coal Gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 197-212.
24. Martin-Sanchez N., Salvador F., Sanchez-Montero M.J., Izquierdo C. Gasification Mechanism of Carbon with Supercritical Water at Very High Pressures: Effects on H₂ Production // J. Phys. Chem. Lett., 2014. –

V. 5. – N 15. – P. 2613-2618.

25. Wang J., Sakanishi K., Saito I., Takarada T., Morishita K. High-Yield Hydrogen Production by Steam Gasification of HyperCoal (Ash-Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal // *Energy & Fuels*, 2005. – V. 19. – N 5. – P. 2114-2120.

26. Tang J., Wang J. Catalytic Steam Gasification of Coal Char with Alkali Carbonates: A Study on Their Synergetic Effects with Calcium Hydroxide // *Fuel Process. Technol.*, 2016. – V. 142. – P. 34-41.

REFERENCES

1. Moulijn J.A., Kapteijn F. Catalytic Gasification // *Carbon and Coal Gasification. Science and Technology* (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 181-196.

2. Tomita A. Catalysis of Carbon-Gas Reactions // *Catalysis Surveys from Japan*, 2001. – V. 5. – N 1. – P. 17-24.

3. Kapteijn F., Moulijn J.A. Kinetics of Catalysed and Uncatalysed Coal Gasification // *Carbon and Coal Gasification. Science and Technology* (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 291-360.

4. Hüttinger K.J., Adler L., Hermann G. Iron-Catalysed Water Vapour Gasification of Carbon // *Carbon and Coal Gasification. Science and Technology* (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 213-230.

5. McKee D.W. Mechanisms of the Alkali Metal Catalysed Gasification of Carbon // *Fuel*, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 170-175.

6. McKee D.W. Gasification of Graphite in Carbon Dioxide and Water Vapor – The Catalytic Effects of Alkali Metal Salts // *Carbon*, 1982. – V. 20. – N 1. – P. 59-66.

7. Delannay F., Tysole W.T., Heinemann H., Somorjai G.A. The Role of KOH in the Steam Gasification of Graphite: Identification of the Reaction Steps // *Carbon*, 1984. – V. 22. – NN 4-5. – P. 401-407.

8. Hüttinger K.J., Minges R. Influence of the Catalyst Precursor Anion in Catalysis of Water Vapour Gasification of Carbon by Potassium. 1. Activation of the Catalyst Precursors // *Fuel*, 1986. – V. 65. – N 8. – P. 1112-1121.

9. Saber J.M., Falconer J.L., Brown L.F. Interaction of Potassium Carbonate with Surface Oxides of Carbon // *Fuel*, 1986. – V. 65. – N 10. – P. 1356-1359.

10. Yuh S.J., Wolf E.E. FTIR Studies of Potassium Catalyst-Treated Gasified Coal Chars and Carbons // *Fuel*, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 252-255.

11. Mims C.A., Rose, K.D., Memchior M.T., Pabst J.K. Characterization of Catalyzed Carbon Surfaces by Derivatization and Solid State NMR // *J. Am. Chem. Soc.*, 1982. – V. 104. – N 24. – P. 6886-6887.

12. Mims C.A., Pabst J.K. Alkali-Catalyzed Carbon Gasification Kinetics: Unification of H₂O, D₂O, and CO₂ Reactivities // *J. Catal.*, 1987. – V. 107. – N 1. – P. 209-220.

13. Zhang J., Zhang R., Bi J. Effect of Catalyst on Coal Char Structure and Its Role in Catalytic Coal Gasification // *Catal. Commun.*, 2016. – V. 79. – P. 1-5.

14. Chen S.G., Yang R.T. Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification of Graphite by CO₂ and H₂O Studied by Electron Microscopy // *J. Catal.*, 1992. – V. 138. – N 1. – P. 12-23.

15. Chen S.G., Yang R.T. The Active Surface Species in Alkali-Catalyzed Carbon Gasification: Phenolate (C-O-M) Groups vs Clusters (Particles) // *J. Catal.*, 1993. – V. 141. – N 1. – P. 102-113.

16. Chen S.G., Yang R.T., Kapteijn F., Moulijn J.A. A New Surface Oxygen Complex on Carbon: Toward a Unified Mechanism for Carbon Gasification Reactions // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993. – V. 32. – N 11. – P. 2835-2840.

17. Moulijn J.A., Kapteijn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules // *Carbon*, 1995. – V. 33. – N 8. – P. 1155-1165.

18. Chen S.G., Yang R.T. Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO₂ and H₂O // *Energy & Fuels*, 1997. – V. 11. – N 2. – P. 421-427.

19. Radovic L.R. Catalysis in Coal and Carbon Gasification // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2nd Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3037-3045.

20. McKee D.W., Spiro C.L., Kosky P.G., Lamby E.J. Catalysis of Coal Char Gasification by Alkali Metal Salts // *Fuel*, 1983. – V. 62. – N 2. – P. 217-220.

21. Fujikawa K., Hayashi A., Tanaka H., Kanazuka T., Kanno T., Kodera T. Catalytic Gasification of Carbon: Method for the Determination of the Activity of Alkali Metal Catalysts in the Gasification of Highly Pure Amorphous and Graphitic Carbons with Steam // *Appl. Catal.*, 1989. – V. 50. – N 1. – P. 199-210.

22. MacKee D.W., Chatterji D. The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor // Carbon, 1978. – V. 16. – N 1. – P. 53-57.
23. Hüttinger K.J., Minges R. Alkali Metal Catalyzed Water Vapour Gasification of Carbon Using Mineral Catalyst Raw Materials // Carbon and Coal Gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 197-212.
24. Martin-Sanchez N., Salvador F., Sanchez-Montero M.J., Izquierdo C. Gasification Mechanism of Carbon with Supercritical Water at Very High Pressures: Effects on H₂ Production // J. Phys. Chem. Lett., 2014. – V. 5. – N 15. – P. 2613-2618.
25. Wang J., Sakanishi K., Saito I., Takarada T., Morishita K. High-Yield Hydrogen Production by Steam Gasification of HyperCoal (Ash-Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal // Energy & Fuels, 2005. – V. 19. – N 5. – P. 2114-2120.
26. Tang J., Wang J. Catalytic Steam Gasification of Coal Char with Alkali Carbonates: A Study on Their Synergetic Effects with Calcium Hydroxide // Fuel Process. Technol., 2016. – V.142. – P. 34-41.

Поступило в редакцию 08.12.2018
Received 08 December 2018