

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-6-41-52

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

**ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПАРОВУЮ  
ГАЗИФИКАЦИЮ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ЧАСТЬ II. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**EFFECTS OF INORGANIC ADDITIVES ON STEAM  
GASIFICATION OF CARBON MATERIALS  
PART II. INFLUENCE OF ALKALINE EARTH AND  
TRANSITION METAL ADDITIVES**

**Петров Иван Яковлевич<sup>1</sup>,**

кандидат хим. наук, научный сотрудник, e-mail: [ipetrov@kemcity.ru](mailto:ipetrov@kemcity.ru)

**Petrov Ivan Y.<sup>1</sup>, Ph. D. in Chemistry, Research Scientist**

**Непомнящих Егор Константинович<sup>2</sup>,**

ст. преподаватель, e-mail: [georg\\_92@list.ru](mailto:georg_92@list.ru)

**Nepomnyashchikh Egor K.<sup>2</sup>, Senior Lecturer**

**Богомолов Александр Романович<sup>2,3</sup>,**

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

**Bogomolov Alexander R.<sup>2,3</sup>, Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department of  
Heat Power Engineering, Leading Research Scientist,**

**Азиханов Сергей Сейфудинович<sup>2,3</sup>,**

кандидат техн. наук, доцент, e-mail: [ass.pmahp@kuzstu.ru](mailto:ass.pmahp@kuzstu.ru)

**Azikhonov Sergey S.<sup>2,3</sup>, Ph. D. in Engineering, Associate Professor**

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

<sup>1</sup>Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Soviety Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation

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

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

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

<sup>3</sup>Kutateladze 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

Паровая газификация углеродных материалов относится к числу важнейших промышленных процессов химической промышленности и энергетики; в частности, она широко используется для получения синтез-газа и производства высокоэнергетических топливных газов. Этот процесс обычно проводят в присутствии различных неорганических соединений, которые являются катализаторами реакций окисления углерода водой [1, 2]. В первой части данного обзора [3] было рассмотрено влияние добавок щелочных металлов на процесс паровой газификации углеродных материалов. Помимо соединений щелочных элементов, высокую эффективность в реакции взаимодействия углерода водяным паром проявляют также катализаторы на основе щелочноземельных и переходных металлов, обсуждению роли которых в катализе процессов паровой газификации углеродного сырья и посвящена представленная ниже вторая часть нашего обзора.

### 1. Каталитическое влияние щелочноземельных металлов на процесс паровой газификации углеродных материалов

Уже в ранних работах Отто и сотр. [4, 5], в которых исследовались процессы паровой газификации, на основании кинетических измерений и данных электронной микроскопии было показано, что увеличение скорости газификации в присутствии добавок щелочноземельных элементов связано с тем, что эти катализаторы способны поддерживать обширный и тесный контакт с поверхностью углеродных материалов. По данным авторов [4, 5], каталитическая активность в процессе паровой газификации возрастает в ряду:  $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$ . Однако активность щелочноземельных катализаторов резко падала при добавлении в реакционную смесь небольших количеств  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\sim 53$  Па). Аналогичное влияние (хотя и в меньшей степени) оказывало также введение в реакционную систему добавок  $\text{SO}_2$ .

Позднее в работе [6] при изучении реакции водяного пара с графитом с помощью метода электронной микроскопии в контролируемой атмосфере (САЕМ) было продемонстрировано, что высокая активность кальция связана со способностью его соединений смачивать поверхность графита и растекаться по граням его кристаллической решетки, которые затем газифицировались путем послойного травления (т. е. удаления графеновых граней с постепенным углублением).

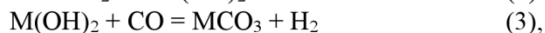
Исследования реакций газификации графита с использованием методов САЕМ показали, что в присутствии водяного пара графеновые грани,

покрытые кальцием, иногда дезактивируются. Такое поведение (которое наблюдалось также и в процессах паровой газификации, катализируемых соединениями калия [7]) при повышении температуры до  $900^\circ\text{C}$  становится более выраженным. Дезактивация может возникать как из-за изменений химического состава катализатора или характеристик поверхности графита, так и вследствие потери контакта между катализатором и графитом. Считается, что в формировании связей катализатор-углерод, которые отвечают за первоначальное смачивающее взаимодействие кальциевого катализатора с углеродной матрицей, проявляющееся при относительно низких температурах ( $600\text{--}700^\circ\text{C}$ ), принимают участие поверхностные кислородсодержащие группы. Однако при более высоких температурах ( $> 700^\circ\text{C}$ ) грани графита, вероятно, уже не могут сохранять на своей поверхности достаточный запас кислородсодержащих групп, вследствие чего нарушается межфазное взаимодействие, и это, в конечном счете, приводит к спеканию катализатора [6].

Катализаторы на основе таких щелочноземельных элементов, как Са и Ва, менее эффективны в процессе паровой газификации по сравнению с К-катализаторами, хотя и превосходят по активности, например, Na-содержащие системы [8]. Соединения калия обладают более высокой подвижностью, чем соединения щелочноземельных металлов, и быстро распределяются в ходе газификации по всему объему углеродного материала (даже при введении их в исходное сырье путем механического перемешивания). С другой стороны, катализаторы на основе кальция довольно малоактивны, если в процессе химической реакции с углеродной массой они не подвергаются диспергированию или не имеют достаточной степени контакта с газифицируемым углем [9]. Повысить эффективность использования кальциевого катализатора в процессе паровой газификации можно путем предварительного введения его в состав газифицируемого сырья в высокодиспергированном состоянии, например, путем ионного обмена с кислотными группами поверхности углеродного материала; причем концентрация кислотных групп на углеродной поверхности может быть увеличена путем мягкого окисления углеродного материала воздухом [9]. Вместе с тем Са-катализаторы, как и другие катализаторы на основе щелочноземельных металлов, значительно более стабильны при высоких температурах и не теряют своей активности в ходе длительной эксплуатации. Это выгодно отличает их от щелочных катализаторов, которые могут испаряться с поверхности углеродного материала или взаимодей-

ствовать с присутствующими в нем минеральными компонентами (например, с алюмосиликатами) с образованием неактивных соединений [10-12].

Кинетика процессов газификации графита водяным паром в присутствии ряда солей щелочноземельных элементов (группы IIa) была исследована в работе МакКи [13]. Из его результатов, полученных с использованием термогравиметрических измерений, следует, что наиболее активными в этих реакциях были соединения Ba и Sr, тогда как добавки Ca и Mg оказались намного менее эффективными. Среди различных соединений бария газифицирующая активность падала в ряду: карбонат > нитрат > оксид > хлорид > сульфат. Автор пришел к выводу, что поведение исследуемых соединений щелочноземельных элементов при газификации графита водяным паром можно описать с помощью следующей схемы реакций [13]:



где M = Mg, Ca, Sr, Ba. В суммарном виде (после объединения этих трех уравнений реакций) рассматриваемый процесс может быть записан в виде хорошо известного уравнения получения синтез-газа:



МакКи [13] полагает, что образование в качестве интермедиата свободного щелочноземельного металла M в ходе рассматриваемого процесса по реакции

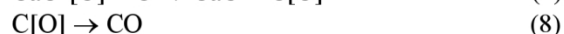
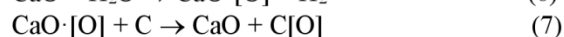
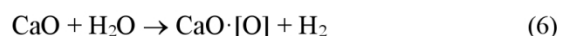


крайне маловероятно, поскольку даже при парциальном давлении  $\text{CO} \sim 10^{-5}$  атм (1,01 Па) восстановление, например, BaO до металлического Ba становится термодинамически выгодным лишь при температурах не ниже 1200°C. Ключевым моментом в рамках схемы МакКи, объясняющим различную активность соединений щелочноземельных металлов в реакции паровой газификации углерода, является стабильность образующегося карбоната  $\text{MCO}_3$ . Так,  $\text{MgCO}_3$  разлагается до MgO и  $\text{CO}_2$  уже ниже 600°C, и поэтому в интервале температур 800-1100°C, т.е. в обычном температурном диапазоне проведения процессов паровой газификации углеродных материалов,  $\text{MgCO}_3$  не сможет прореагировать с углеродом.  $\text{CaCO}_3$  обладает большей стабильностью по сравнению с карбонатом магния, разлагаясь в интервале температур ~700-900°C: поэтому он может быть катализатором в низкотемпературном процессе паровой газификации ( $T \sim 800-900^\circ\text{C}$ ).

Наиболее стабильными являются карбонаты стронция и бария, которые начинают медленно разлагаться лишь при температурах выше 1000°C. Это обстоятельство, по мнению МакКи [13], обеспечивает возможность протекания реакции (1), т.е. взаимодействия карбонатов с углеродом, что и объясняет повышенную каталитическую активность  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$  при паровой газификации графита.

По мнению ряда авторов [10, 14], механизм влияния добавок щелочных и щелочноземельных элементов на газификацию углеродных материалов кислородсодержащими агентами может быть рассмотрен с единых позиций. Авторы [10, 14] полагают, что, как и в случае катализа щелочными металлами, первая стадия процесса паровой газификации в присутствии щелочноземельных добавок включает диссоциацию молекул воды на каталитически активных центрах, представляющих собой нестехиометрические комплексы состава  $\text{M}_x\text{O}_y$  (где M – атом щелочноземельного металла и  $y < x$ ), с образованием  $\text{H}_2$  и «активного» атома кислорода [O], который переносится на поверхность углерода, занимая своего рода «внеплоскостную» позицию над графеновой структурой углеродной матрицы. Образование внеплоскостных форм кислорода способствует ослаблению и последующему разрыву связей C-C с выделением CO и регенерацией «свободного углеродного центра» – краевого атома углерода графеновой плоскости ( $\text{C}_1$ ), содержащего свободный  $\text{sp}^2$ -электрон. Эта стадия считается лимитирующей в рассматриваемом механизме. «Свободный»  $\text{C}_1$ -центр может вновь взаимодействовать с «активным» кислородом, образовавшимся при диссоциации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , продолжая тем самым каталитический цикл. Подробнее указанный механизм описан в предыдущей части нашего обзора [3].

Предложен также принципиально иной, «пероксидный» механизм каталитического влияния соединений щелочноземельных металлов на реакцию графит-пар, который в случае добавок CaO может быть представлен следующим образом [15]:



Согласно приведенной выше реакционной схеме, на первой стадии данного процесса в результате окисления CaO молекулами воды происходит образование промежуточной пероксидной  $\text{CaO}_2$ -структуры [реакция (6)]. Взаимодействие образовавшегося пероксида кальция с углеродом далее приводит к переносу атома кислорода от  $\text{CaO}_2$  на поверхность углеродного материала [реакция (7)]. На последнем этапе мигрировавший кислород удаляется с поверхности углеродной матрицы в виде CO [реакция (8)]. При этом лимитирующей стадией является реакция (6).



тирующей стадией в данной схеме считается именно удаление СО из углеродной структуры [15]. Различная каталитическая активность соединений щелочноземельных металлов в реакции газификации углерода, как и в реакционной схеме МакКи [13], здесь также может быть объяснена различной стабильностью ключевой промежуточной структуры (в данном случае  $\text{MeO}_2$ ). Так, стабильность пероксидов металлов группы IIa возрастает в ряду (в скобках указана температура разложения пероксида при его нагревании на воздухе):  $\text{MgO}_2$  ( $120^\circ\text{C}$ ) <  $\text{CaO}_2$  ( $200^\circ\text{C}$ ) <  $\text{SrO}_2$  ( $250^\circ\text{C}$ ) <  $\text{BaO}_2$  ( $>500^\circ\text{C}$ ). Эта последовательность примерно совпадает с каталитической активностью соединений щелочноземельных металлов в паровой газификации углеродных материалов. Однако следует учитывать, что пероксиды металлов группы IIa крайне нестабильны в присутствии воды, и поэтому их участие в катализе процесса паровой газификации углерода вызывает определенные сомнения.

Установлено [16], что каталитический эффект Са при газификации паром сильно зависит от температуры предварительной термообработки угля и его природы (степени углефикации), в то время как на активность К-катализатора эти параметры практически не оказывают никакого влияния. При этом обнаружена устойчивая взаимосвязь между каталитической активностью Са и такими структурными параметрами угля, как его кристалличность, площадь поверхности и ее гидрофильность [16].

Процесс газификации графита водяным паром в присутствии добавок бария в целом очень похож на катализ паровой газификации с применением кальциевого катализатора. Так, с увеличением температуры выше  $450^\circ\text{C}$  частицы оксида бария начинают смачивать поверхность графита, и их дисперсность при этом возрастает, а выше  $600^\circ\text{C}$  они уже полностью покрывают поверхность граней графита и практически не различимы на электронно-микроскопических снимках (рис. 1, а-с) [17]. Начиная с  $T \sim 700^\circ\text{C}$  и выше протекает интенсивное удаление углерода, которое происходит, как и в случае катализа соединениями кальция, преимущественно по типу травления графеновых граней (рис. 1, d). Однако при температурах порядка  $1000^\circ\text{C}$  скорость газификации существенно замедляется, а размер частиц бариевого катализатора, которые уже не растекаются по поверхности графита, начинает увеличиваться, при этом газификация протекает по типу образования каналов (рис. 1, e). По мнению авторов [17], высокотемпературное ингибирование паровой газификации объясняется накоплением больших количеств водорода, который препятствует диспергированию и растеканию соединений бария по поверхности углерода. Эксперименты по газификации графита в присутствии бариевого катализатора в ат-

мосфере водорода подтверждают такое предположение: в водородной среде, независимо от температуры опыта, газификация происходила только по механизму образования каналов, а растекания катализатора по граням графита не наблюдалось [17].

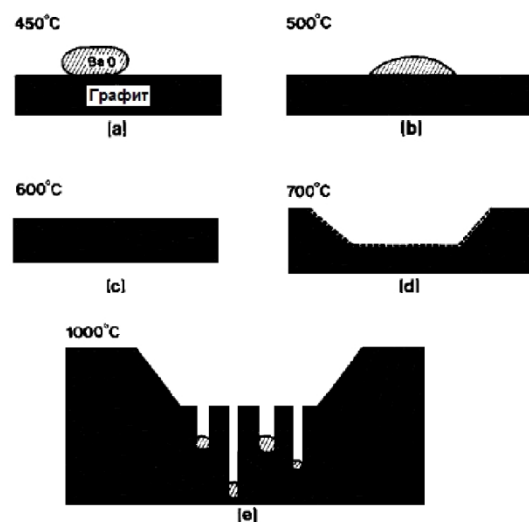


Рис. 1. Поведение частиц BaO на поверхности графита в среде водяного пара при различных температурах [17]

Fig. 1. Behavior of barium oxide particles on the graphite surface in steam medium at various temperatures [17]

Скорости образования  $\text{H}_2$  на моль углерода при паровой газификации образцов углей уменьшаются в ряду: лигнит > суббитуминозный уголь > битуминозный уголь [18]. Причем на скорость генерации  $\text{H}_2$ , по-видимому, влияют как реакционная способность, так и содержание углерода в угле [18]. Перейра и др. [19, 20] исследовали паровую газификацию углей, коксов (продуктов термической обработки исходных углей) и графита в присутствии смешанных Са-Ме- $\text{O}_x$ -катализаторов (Ме = К, Na). Смешанные щелочно-щелочноземельные оксиды оказались более эффективными в катализе процесса паровой газификации углеродных материалов по сравнению с индивидуальными оксидными системами. Это связано с тем, что «смачивающие» характеристики биметаллических катализаторов выше, чем у монометаллических составляющих, в результате чего газификация углерода в присутствии смешанных катализаторов протекает главным образом путем травления графеновых граней, а не образования каналов, как было показано в экспериментах с применением электронной микроскопии [20]. При этом угли газифицировались гораздо лучше, чем соответствующие им коксовые остатки, газифицирующая реакционная способность которых, в свою очередь, была выше, чем у графита [19, 20]. Было также отмечено, что газифи-



цирующая способность коксов снижалась с увеличением степени углефикации исходных углей в ряду [20]:

лигнит (бурый уголь) > суббитуминозный уголь (длиннопламенный или газовый уголь) > битуминозный уголь (каменный уголь).

Влияние степени дисперсности смешанного катализатора на скорость газификации оказалось очень незначительным. Об этом свидетельствует тот факт, что идентичные результаты получены как при пропитке угля растворами катализатора, так и при механическом смешении угля с порошком катализатора. Авторы [19, 20] полагают, что причиной этого является сравнительно низкая эвтектическая точка плавления биметаллического оксида, что обеспечивает быстрое образование жидкой пленки, эффективно смачивающей поверхность углерода при температурах реакции.

## 2. Каталитическое влияние переходных металлов на процесс газификации угля

Наряду с соединениями щелочных и щелочно-земельных металлов, довольно активными катализаторами газификации углей и углеродных материалов водяным паром являются металлы подгруппы железа. С технической точки зрения железо, по-видимому, является самым перспективным металлом из этой группы элементов, поскольку этот металл сочетает высокую активность с почти

неограниченной доступностью. В частности отходы кислот от производства двуокиси титана, а также установки, на которых проводят травление металлов, являются сравнительно дешевыми источниками образования различных солей железа (главным образом, сульфата железа), пригодных для этих целей.

Хюттингер и сотр. [21] провели серию десорбционных и кинетических экспериментов, что позволило им предложить механизм паровой газификации углей в присутствии добавок железа. Эксперименты авторов [21] показали, что образование окиси углерода может начинаться уже при 600°C, но эта газификация имеет нестационарный характер, поскольку она обусловлена образованием нестабильных кислородных комплексов железа; настоящая (стационарная) газификация возможна только при температурах выше 700°C, и ее можно полностью описать механизмом переноса кислорода, причем перенос кислорода, по мнению авторов [21], является лимитирующей стадией данного процесса (рис. 2).

Вследствие такого ограничения железо может использоваться только как высокотемпературный катализатор с минимальной температурой газификации выше 700°C. По сравнению с кобальтом и никелем каталитическая активность у железа выше, поскольку железо обладает более высоким сродством к кислороду, и это приводит к более высокой активности железосодержащих катализаторов при диссоциации воды. Восстановительная среда в данном процессе принципиально необходима для того, чтобы удерживать железо в элемен-

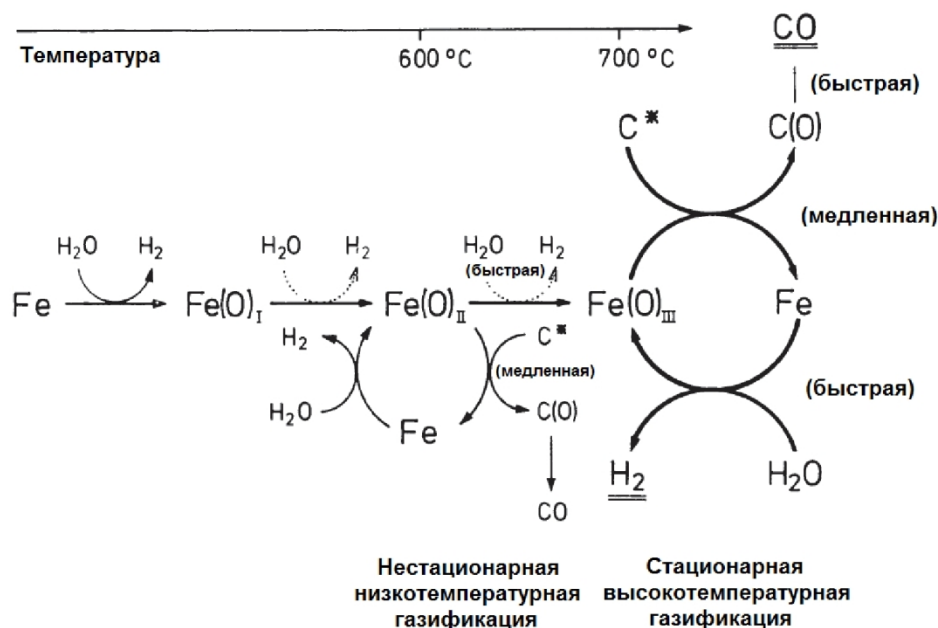


Рис. 2. Схема реакций паровой газификации углей или углеродных остатков, катализируемой железом (механизм переноса кислорода) [21]

Fig. 2. Reaction scheme for iron-catalyzed steam gasification of coal or char (oxygen transfer mechanism) [21]

тарном каталитически активном состоянии, которое достигается путем рецикла монооксида углерода и водорода. Ускорения скорости переноса кислорода можно добиться за счет увеличения температуры. Это еще одна причина, почему железо можно использовать только в качестве катализатора высокотемпературного процесса газификации. Среди продуктов реакции присутствует метан, но он образуется в ходе реакции гидрогазификации (гидрирования углерода), а не метанирования монооксида углерода [21]. Энергии активации процесса газификации, катализируемого железом, имеют примерно те же значения, что и в случае некатализируемой газификации (т.е. около 350 кДж/моль). Это может свидетельствовать о том, что железо не является истинным катализатором: оно лишь увеличивает концентрацию активных центров, но не снижает величину энергии активации процесса, что наблюдается также и в случае щелочноземельных металлов [21].

При использовании железа в качестве катализатора газификации углей или углеродных остатков возникает необходимость решения многочисленных проблем, среди которых одной из важнейших является сохранение высокой степени дисперсности каталитического материала (соли) на углеродной или угольной поверхности. С одной стороны, для поддержания железа в элементарном (металлическом) каталитически активном состоянии требуется восстановительная атмосфера, и, хотя в ходе газификации происходит восстановление железа до металлического состояния, было обнаружено, что восстановленные частицы железа в условиях процесса подвергаются довольно значительной агломерации, следствием чего является снижение их активности. Более того, сера, присутствующая в угле либо как составляющая минерального вещества, например, в виде дисульфида железа (пирита или марказита), либо как эфирное вещество (органическая или гетероциклически связанная сера), является сильным ядом для катализаторов газификации даже при высоких температурах процесса. Давление также оказывает отрицательное воздействие на газификацию угля водяным паром, хотя и усиливает образование метана в результате протекания процесса гидрогазификации [21].

Скорости лимитирующих стадий процессов газификации углерода водой (реакция  $C-H_2O$ ) в присутствии оксидов переходных металлов в целом обычно ниже, чем в присутствии оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [22]. Причина этих различий заключается в том, что оксиды переходных металлов не так активны в хемосорбции молекул  $H_2O$ , как соединения щелочных и щелочноземельных металлов, что существенно важно для переноса атома О к углероду. Поэтому

переходные металлы не могут являться хорошими катализаторами для реакции  $C-H_2O$  [8].

Влияние катализатора на основе переходного металла на процесс паровой газификации углерода может быть интерпретировано двумя способами (рис. 3). Первый способ объяснения является наиболее популярным, и в целом он основан на окислительно-восстановительном цикле переноса кислорода, т.е. представляет собой описание механизма, который обычно рассматривается при катализе процессов газификации углерода в присутствии щелочных и щелочноземельных катализаторов [1, 2, 21]:

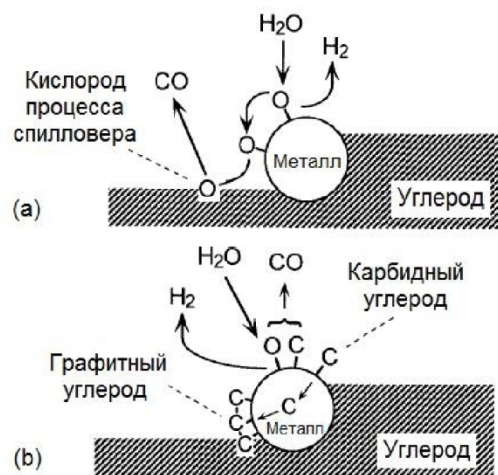
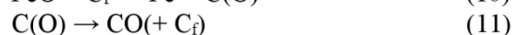
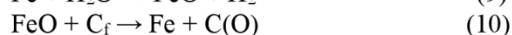
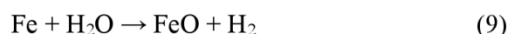


Рис. 3. Механизмы паровой газификации углерода, катализируемой переходными металлами: (а) механизм спилловера кислорода (или переноса кислорода);

(б) механизм «растворения углерода» [1]

Fig. 3. Mechanisms of transition metal-catalyzed steam gasification of carbon:

(a) mechanism of oxygen spillover (or oxygen transfer);

(b) "carbon dissolution" mechanism [1]

Предполагается, что газообразные молекулы, адсорбированные и диссоциированные на металлическом катализаторе, могут мигрировать в ходе т.н. процесса спилловера на соседний углеродный субстрат, и реакция газификации происходит на поверхности углерода (рис. 3а). Спилловер довольно часто встречается в реакциях с участием газообразного  $H_2$ , но также возможен и для реакций с окисляющими газами [1].



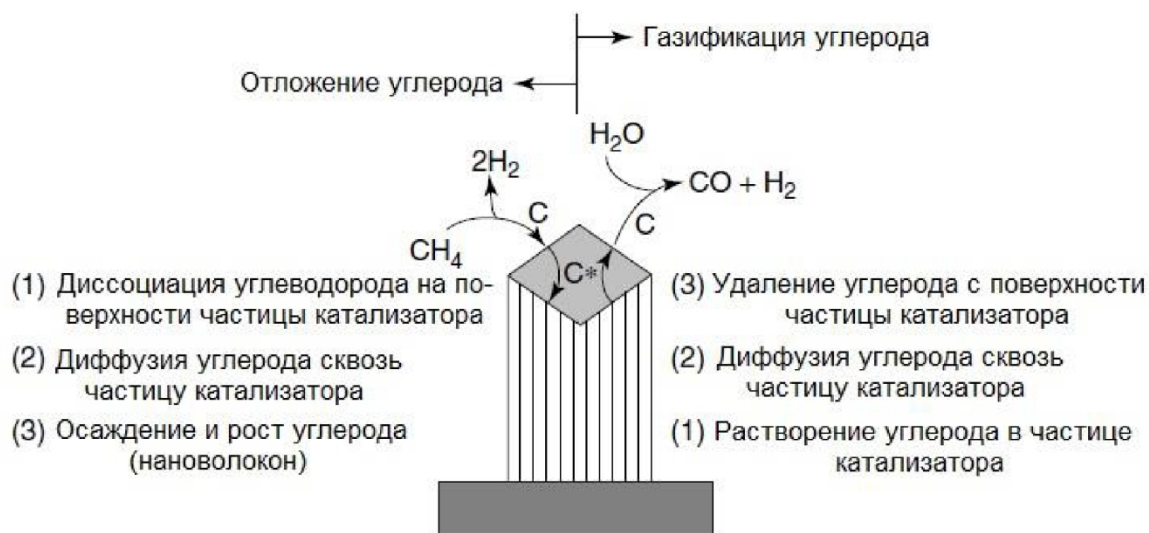


Рис. 4. Механизм растворения-диффузии-осаждения для процессов газификации или образования углерода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) [2]  
 Fig. 4. Dissolution-diffusion-precipitation mechanism for the processes of carbon gasification or formation in the presence of transition metal-based catalysts (e.g., Fe, Co, Ni) [2]

Другим известным механизмом реакций  $C-H_2O$  в присутствии переходных металлов является механизм «растворения углерода», который особенно характерен для газификации углеродных материалов на никелевых катализаторах. Углерод растворяется в никелевом катализаторе, и этот углерод становится более реакционноспособным, чем исходный углерод (рис. 3b), причем было представлено несколько доказательств, подтверждающих данный механизм [1, 2, 15, 23]. Более широкий интерес к последнему механизму обусловлен тем, что он представляет собой процесс, обратный формированию углеродных волокон и/или многостенных углеродных нанотрубок на металлических катализаторах, и, как показано на рис. 4, для этих процессов стадия диффузии углерода сквозь частицу катализатора является общей [2].

Особенно наглядно описанный выше катализ реакций паровой газификации может быть проиллюстрирован на примере газификации углеродных нитей, содержащих частицы Ni-катализатора (см. рис. 5) [23]: углерод растворяется в нижней части частицы никеля, находящейся в контакте с нитью, а затем диффундирует в верхнюю часть, тем самым как бы заставляя металл падать вниз по трубе.

В отличие от механизма газификации с переносом кислорода [реакции (9)-(11)], в механизме «растворения углерода» [реакции (12)-(14)] первой стадией является образование карбидного углерода (M-C) на переходном металле (M), что свя-

зано с разрывом связи C-C в объемном углеродном материале (C-C-C), после чего имеет место диффузия атомов углерода сквозь частицу металла или по поверхности металла [реакция (12)] [15, 24]:

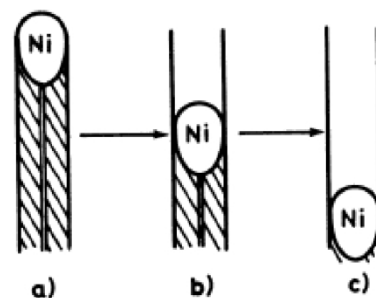
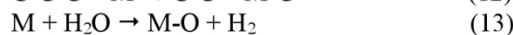
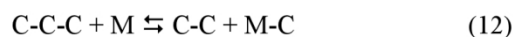


Рис. 5. Последовательность стадий газификации углеродной нити [23]

Fig. 5. Sequences in the gasification of a carbon filament [23]



Вторая стадия включает диссоциативную адсорбцию воды на металле [реакция (13)], а на заключительной стадии [реакция (14)] происходит образование CO путем взаимодействия карбидного углерода с адсорбированными формами кисло-



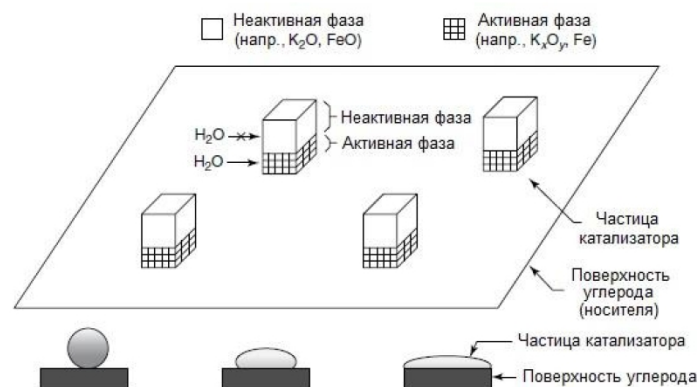


Рис. 6. Влияние химического состояния катализатора, его смачивающих свойств и площади поверхности контакта на процессы газификации углерода. В нижней части рисунка показано, как изменяется характер взаимодействия углерода с катализатором в зависимости от смачивающего поведения катализатора: когда смачивающая способность катализатора возрастает, угол межфазного контакта уменьшается в направлении слева направо [2]

Fig. 6. Effects of catalyst's chemical state, catalyst wetting properties and interfacial contact area on carbon gasification processes. In the bottom part of the figure, it is shown how the nature of carbon interaction with catalyst changes depending on the catalyst wetting behavior: when wetting propensity of the catalyst increases, the interfacial contact angle decreases from left to right [2]

рода. Считается, что лимитирующей стадией в катализируемой никелем паровой газификации графита является диффузия углерода сквозь металл, то есть один из процессов, сопровождающих реакцию (12) [15, 24].

### 3. Трансформация поверхности углерода в ходе его каталитической газификации водяным паром

В ходе катализируемой газификации углеродных материалов происходят значительные изменения в топографии поверхности углерода, которые зависят от природы катализатора [2, 6, 15, 17, 22]. Так, одни катализаторы выжигают базальную плоскость поверхности углерода, образуя, таким образом, на ней ямы в направлении, перпендикулярном к этой базальной плоскости (т.е., к графеновому слою). Другие же образуют каналы вдоль одного или нескольких графеновых слоев, а третьи действуют путем вытравливания граней графеновых слоев [2], как это было описано выше при рассмотрении катализа процессов паровой газификации в присутствии добавок щелочноземельных металлов [6, 15, 17].

Эффективность последних двух вариантов катализа связана со способностью катализатора смачивать поверхность углеродной подложки: удаление крупных участков (рецессия) графеновых плоскостей проявляется в случае сильно смачивающих (растекающихся по поверхности) катализаторов (как это имеет место при катализе паровой газификации графита в присутствии соединений кальция [6, 17]), тогда как образование каналов

наблюдается при достаточно больших контактных углах смачивающей поверхности частицы катализатора с углеродным носителем (рис. 6) [2].

Следует отметить, что характер каталитического воздействия на топографию поверхности углерода зависит не только от природы катализатора, но также и от среды газификации (или природы газифицирующих агентов). Так, в среде водяного пара газификация графита в интервале температур между 550 и 1100°C в присутствии Ni/K-катализатора проявляется в виде травления графеновых граней в направлении кристаллической плоскости [1120] без проявления каких-либо заметных признаков дезактивации [25]. Однако в пароводородной среде (во влажном  $H_2$ ) одновременно протекают два процесса – каналирование (формирование каналов) и рецессия граней (травление графеновых плоскостей) углерода; в парокислородной среде (во влажном  $O_2$ ) графит также газифицируется по механизму рецессии (травления) граней, но не наблюдается никакого предпочтительного направления [25].

### 3. Газификация углеродных материалов смесями $H_2O$ и $CO_2$

В последние годы все большую популярность приобретают процессы газификации углей и углеродных материалов смесями водяного пара и углекислого газа, что связано с обнаружением эффектов синергизма при одновременном использовании этих компонентов в качестве газифицирующих агентов [26-29]. Так, в работе [26] исследовано каталитическое влияние оксида кальция на

газификацию угля смесями  $H_2O$  и  $CO_2$ , и на основании полученных результатов сделаны следующие основные выводы:

(1)  $CaO$  играет заметную роль в катализе процесса газификации угля смесями  $H_2O/CO_2$ , обеспечивая при этом проявление синергетического эффекта. Этот эффект становится слабее с увеличением температуры процесса и фактически отсутствует при температурах выше  $900^\circ C$ .

(2)  $H_2O$  может уменьшать размер частиц  $CaO$  и тем самым увеличивать их дисперсность на поверхности образующегося углеродного остатка, способствуя большей эффективности каталитического воздействия оксида кальция. Более того, присутствие  $H_2O$  способствует адсорбции  $CO_2$  на поверхности  $CaO$ , в результате чего  $CO_2$  может быть легко диссоциирован, и поэтому он будет легче реагировать с углем. Кроме того, размер пор в углеродном (коксовом) остатке угля увеличивается при его взаимодействии с  $H_2O$  и  $CO_2$  в присутствии оксида кальция. Так,  $H_2O$  может способствовать образованию сотовых пор на поверхности углеродного остатка, а  $CO_2$  может увеличить их размер, что облегчает доступ газифицирующих агентов. Этот тип взаимодействия отвечает за повышение скорости реакции в ходе процесса совместной газификации и обеспечивает возникновение синергетического эффекта.

(3) Адсорбционная способность  $CaO$  по  $CO_2$  снижается при его повторном использовании (рецикле) и становится очень низкой с ростом температуры процесса из-за спекания  $CaO$ . Вследствие такой дезактивации  $CaO$  синергетический эффект в ходе со-газификации, осуществляемой при более высоких температурах, становится довольно слабым [26].

Фан и сотр. [27] показали, что применение смешанной пароуглекислотной среды ( $H_2O/CO_2 = 80/20$ ) для газификации угля в присутствии добавок  $K_2CO_3$  и  $CaCO_3$  приводит к более высокой степени конверсии углерода по сравнению с осуществлением данного процесса в атмосферах  $CO_2$  и  $H_2O$ ; синергетический эффект от использования комбинированного газифицирующего агента был объяснен увеличением дисперсности частиц угля и катализатора при воздействии на них пароуглекислотной атмосферы [27]. Аналогичного рода исследование газификации в присутствии катализаторов на основе натрия или железа показало [28], что натриевый катализатор в данном процессе более эффективен, чем железный; однако данные рентгенофазового анализа образцов углеродного остатка исследуемого угля (из шахты Power River) после газификации указывают на наличие в них алюмосиликата натрия и смешанного силика-

та натрия-кальция, что свидетельствует о потерях активного компонента в ходе реакции и постепенном ухудшении показателей процесса. Сообщалось также [29], что синергетический эффект от применения комбинированного пароуглекислотного агента для газификации углей наблюдается и в отсутствие добавок катализаторов.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что соединения щелочноземельных элементов являются одними из наиболее активных и стабильных катализаторов паровой газификации углерода. Процесс паровой газификации углеродных материалов в присутствии добавок щелочноземельных металлов, как и в случае щелочных катализаторов, может быть описан в рамках механизма переноса кислорода. Довольно эффективными катализаторами паровой газификации углерода, хотя и уступающими по активности щелочным и щелочноземельным добавкам, являются также композиции на основе соединений переходных металлов. В присутствии добавок переходных металлов катализ процессов газификации углерода водяным паром может протекать по двум направлениям: 1) путем реализации механизма окислительно-восстановительного цикла с переносом кислорода, т. е. по аналогии с процессами газификации, в которых принимают участие щелочные и щелочноземельные металлы (подобный тип катализа имеет место в присутствии соединений железа) и 2) по механизму «растворения углерода» в частицах металлического катализатора (этот механизм характерен, например, для  $Ni$ -катализаторов). В зависимости от природы и свойств каталитических добавок, а также в зависимости от характеристик реакционной среды (газифицирующих агентов), возможны различные варианты воздействия применяемых катализаторов на топографию поверхности газифицируемого углеродного материала: послойное вытравливание графеновых слоев, выжигание ям в направлении, перпендикулярном к базальной плоскости графита, образование каналов вдоль одного или нескольких графеновых слоев. Характер каталитического воздействия на топографию поверхности углерода в значительной степени зависит от способности каталитической добавки смачивать поверхность углеродного материала в условиях процесса газификации. Использование комбинированного пароуглекислотного агента при проведении газификации углеродных материалов, как в присутствии, так и в отсутствие каталитических добавок, позволяет повысить эффективность данного процесса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomita A. Catalysis of Carbon-Gas Reactions // *Catalysis Surveys from Japan*, 2001. – V. 5. – N 1. – P. 17-24.
2. Radovic L.R. Catalysis in Coal and Carbon Gasification // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2<sup>nd</sup> Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3037-3045.
3. Петров И.Я., Непомнящих Е.К., Богомолов А.Р., Азиханов С.С. Влияние неорганических добавок на паровую газификацию углеродных материалов. Часть I. Влияние добавок щелочных металлов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2011. – № 1. – С. .
4. Otto K., Bartosiewicz L., Shelef M. Effects of Calcium, Strontium, and Barium as Catalysts and Sulphur Scavengers in the Steam Gasification of Coal Chars // *Fuel*, 1979. – V. 58. – N 8. – P. 565-572.
5. Otto K., Bartosiewicz L., Shelef M. Catalytic Steam Gasification of Graphite: Effects of Calcium, Strontium, and Barium with and without Sulfur // *Carbon*, 1979. – V. 17. – N 4. – P. 351-357.
6. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Jr. Catalytic Gasification of Graphite by Calcium and Nickel-Calcium // *Carbon*, 1985. – V. 23. – N 6. – P. 635-644.
7. Mims C.A., Chludzinski J.J., Jr., Pabst J.K., Baker R.T.K. Potassium-Catalyzed Gasification of Graphite in Oxygen and Steam // *J. Catal.*, 1984. – V. 88. – N 1. – P. 97-106.
8. Chen S.G., Yang R.T. Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification of Graphite by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Studied by Electron Microscopy // *J. Catal.*, 1992. – V. 138. – N 1. – P. 12-23.
9. Lang R.J., Richard C. Neavel R.C. Behaviour of Calcium as a Steam Gasification Catalyst // *Fuel*, 1982. – V. 61. – N 7. – P. 620-626.
10. Moulijn J.A., Kaptejn F. Towards a Unified Theory of Reactions of Carbon with Oxygen-Containing Molecules // *Carbon*, 1995. – V. 33. – N 8. – P. 1155-1165.
11. 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.
12. 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.
13. McKee D.W. Catalysis of the Graphite-Water Vapor Reaction by Alkaline Earth Salts // *Carbon*, 1979. – V. 17. – N 5. – P. 419-425.
14. Chen S.G., Yang R.T. Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O // *Energy & Fuels*, 1997. – V. 11. – N 2. – P. 421-427.
15. Baker R.T.K. Metal Catalyzed Gasification of Graphite // *Carbon and Coal Gasification*. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 231-268.
16. Haga T., Sato M., Nishiyama Y., Agarwal P.K., Agnew J.B. Influence of Structural Parameters of Coal Char on K- and Ca-Catalyzed Steam Gasifications // *Energy & Fuels*, 1991. – V. 5. – N 2. – P. 317-322.
17. Baker R.T.K., Lund C.R.F., Chludzinski J.J., Jr. Catalytic Gasification of Graphite by Barium in Steam, Carbon Dioxide, Oxygen, and Hydrogen // *J. Catal.*, 1984. – V. 87. – N 1. – P. 255-264.
18. Lin S., Wang Y., Suzuki Y. Effect of Coal Rank on Steam Gasification of Coal/CaO Mixtures // *Energy & Fuels*, 2007. – V. 21. – N 5. – P. 2763-2768.
19. Pereira P., Csencsits R., Somorjai G.A., Heinemann H. Steam Gasification of Graphite and Chars at Temperatures < 1000 K over Potassium-Calcium-Oxide Catalysts // *J. Catal.*, 1990. – V. 123. – N 2. – P. 463-476.
20. Pereira P., Somorjai G.A., Heinemann H. Catalytic Steam Gasification of Coals // *Energy & Fuels*, 1992. – V. 6. – N 4. – P. 407-410.
21. Hüttinger K.J., Adler L., Hermann G. Iron-Catalysed Water Vapour Gasification of Carbon // *Carbon and Coal Gasification*. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 213-230.
22. Pan Z.J., Yang R.T. Catalytic Behavior of Transition Metal Oxide in Graphite Gasification by Oxygen, Water, and Carbon Dioxide // *J. Catal.*, 1991. – V. 130. – N 1. – P. 161-172.
23. Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Örfão J.J.M. Gasification of Carbon Deposited on Metallic Catalysts // *Carbon and Coal Gasification*. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 269-287.
24. Holstein W.L., Boudart M. Uncatalyzed and Platinum-Catalyzed Gasification of Carbon by Water and Carbon Dioxide // *J. Catal.* 1982. V. 75. N 2. P. 337-353.
25. Carrazza J., Chludzinski J.J., Jr., Heinemann H., Somorjai J.A., Baker T.K. Controlled Atmosphere Electron Microscopy Study of the Gasification of Graphite by Water, Hydrogen, and Oxygen Catalyzed by a



Nickel/Potassium Mixture // *J. Catal.*, 1988. – V. 110. – N 1. – P. 74-81.

26. Gao M., Yang Z., Wang Y., Bai Y., Li F., Xie K. Impact of Calcium on the Synergistic Effect for the Reactivity of Coal Char Gasification in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> Mixtures // *Fuel*, 2017. – V. 189. – P. 312-321.

27. Fan S., Yuan X., Park J.-C., Xu L.-H., Kang T.-J., Kim H.-T. Gasification of Indonesian Sub-Bituminous Coal with Different Gasifying Agents Using Ca and K Catalysts // *Energy & Fuels*, 2016. – V. 30. – N 11. – P. 9372-9378.

28. Zhang F., Maohong F., Huang X., Argyle M.D., Zhang B., Towler B., Zhang Y. Catalytic Gasification of a Powder River Basin Coal with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Mixtures // *Fuel Process. Technol.*, 2017. – V. 161. – P. 145-154.

29. Wang Z.-H., Zhang K., Li Y., He Y., Kuang M., Li Q., Cen K.-F. Gasification Characteristics of Different Rank Coals at H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Atmospheres // *J. Anal. & Appl. Pyrol.*, 2016. – V. 122. – P. 76-83.

## REFERENCES

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

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

3. Petrov I.Y., Nepomnyashchikh E.K., Bogomolov A.R., Azikhanov S.S. Vliyanie neorganicheskikh dobavok na parovuyu gazifikatsiyu ugleirodnykh materialov. Cast I. Vliyanie dobavok shchelochnykh metallov // *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2011. – N . – P. . (rus)

4. Otto K., Bartosiewicz L., Shelef M. Effects of Calcium, Strontium, and Barium as Catalysts and Sulphur Scavengers in the Steam Gasification of Coal Chars // *Fuel*, 1979. – V. 58. – N 8. – P. 565-572.

5. Otto K., Bartosiewicz L., Shelef M. Catalytic Steam Gasification of Graphite: Effects of Calcium, Strontium, and Barium with and without Sulfur // *Carbon*, 1979. – V. 17. – N 4. – P. 351-357.

6. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Jr. Catalytic Gasification of Graphite by Calcium and Nickel-Calcium // *Carbon*, 1985. – V. 23. – N 6. – P. 635-644.

7. Mims C.A., Chludzinski J.J., Jr., Pabst J.K., Baker R.T.K. Potassium-Catalyzed Gasification of Graphite in Oxygen and Steam // *J. Catal.* 1984. V. 88. N 1. P. 97-106.

8. Chen S.G., Yang R.T. Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification of Graphite by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Studied by Electron Microscopy // *J. Catal.*, 1992. – V. 138. – N 1. – P. 12-23.

9. Lang R.J., Richard C. Neavel R.C. Behaviour of Calcium as a Steam Gasification Catalyst // *Fuel*, 1982. – V. 61. – N 7. – P. 620-626.

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

11. 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.

12. 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.

13. McKee D.W. Catalysis of the Graphite-Water Vapor Reaction by Alkaline Earth Salts // *Carbon*, 1979. – V. 17. – N 5. – P. 419-425.

14. Chen S.G., Yang R.T. Unified Mechanism of Alkali and Alkaline Earth Catalyzed Gasification Reactions of Carbon by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O // *Energy & Fuels*, 1997. – V. 11. – N 2. – P. 421-427.

15. Baker R.T.K. Metal Catalyzed Gasification of Graphite // *Carbon and Coal Gasification*. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 231-268.

16. Haga T., Sato M., Nishiyama Y., Agarwal P.K., Agnew J.B. Influence of Structural Parameters of Coal Char on K- and Ca-Catalyzed Steam Gasifications // *Energy & Fuels*, 1991. – V. 5. – N 2. – P. 317-322.

17. Baker R.T.K., Lund C.R.F., Chludzinski J.J., Jr. Catalytic Gasification of Graphite by Barium in Steam, Carbon Dioxide, Oxygen, and Hydrogen // *J. Catal.*, 1984. – V. 87. – N 1. – P. 255-264.

18. Lin S., Wang Y., Suzuki Y. Effect of Coal Rank on Steam Gasification of Coal/CaO Mixtures // *Energy & Fuels*, 2007. – V. 21. – N 5. – P. 2763-2768.

19. Pereira P., Csencsits R., Somorjai G.A., Heinemann H. Steam Gasification of Graphite and Chars at Temperatures < 1000 K over Potassium-Calcium-Oxide Catalysts // *J. Catal.*, 1990. – V. 123. – N 2. – P. 463-476.

20. Pereira P., Somorjai G.A., Heinemann H. Catalytic Steam Gasification of Coals // *Energy & Fuels*, 1992. – V. 6. – N 4. – P. 407-410.

21. Hüttinger K.J., Adler L., Hermann G. Iron-Catalysed Water Vapour Gasification of Carbon // Carbon and Coal Gasification. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 213-230.
22. Pan Z.J., Yang R.T. Catalytic Behavior of Transition Metal Oxide in Graphite Gasification by Oxygen, Water, and Carbon Dioxide // J. Catal., 1991. – V. 130. – N 1. – P. 161-172.
23. Figueiredo J.L., Bernardo C.A., Órfão J.J.M. Gasification of Carbon Deposited on Metallic Catalysts // Carbon and Coal Gasification. (J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn, Eds). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 269-287.
24. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Jr. Catalytic Gasification of Graphite by Calcium and Nickel-Calcium // Carbon, 1985. – V. 23. – N 6. – P. 635-644.
25. Carrazza J., Chludzinski J.J., Jr., Heinemann H., Somorjai J.A., Baker T.K. Controlled Atmosphere Electron Microscopy Study of the Gasification of Graphite by Water, Hydrogen, and Oxygen Catalyzed by a Nickel/Potassium Mixture // J. Catal., 1988. – V. 110. – N 1. – P. 74-81.
26. Gao M., Yang Z., Wang Y., Bai Y., Li F., Xie K. Impact of Calcium on the Synergistic Effect for the Reactivity of Coal Char Gasification in H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> Mixtures // Fuel, 2017. – V. 189. – P. 312-321.
27. Fan S., Yuan X., Park J.-C., Xu L.-H., Kang T.-J., Kim H.-T. Gasification of Indonesian Sub-Bituminous Coal with Different Gasifying Agents Using Ca and K Catalysts // Energy & Fuels, 2016. – V. 30. – N 11. – P. 9372-9378.
28. Zhang F., Maohong F., Huang X., Argyle M.D., Zhang B., Towler B., Zhang Y. Catalytic Gasification of a Powder River Basin Coal with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Mixtures // Fuel Process. Technol., 2017. – V. 161. – P. 145-154.
29. Wang Z.-H., Zhang K., Li Y., He Y., Kuang M., Li Q., Cen K.-F. Gasification Characteristics of Different Rank Coals at H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Atmospheres // J. Anal. & Appl. Pyrol., 2016. – V. 122. – P. 76-83.

Поступило в редакцию 08.12.2018  
Received 08 December 2018