

УДК 662.74:552

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ГАЗИФИКАЦИЕЙ БУРОГО УГЛЯ

© 2019 г. А. Л. Лапидус¹, Е. И. Султанова¹, И. О. Головин¹, Ф. Г. Жагфаров¹,
М. В. Куликова², А. М. Гюльмалиев²

¹Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: Gyulmaliev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 21.10.2018 г.

После доработки 05.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Для получения синтез-газа требуемого состава в работе проведены термодинамические исследования процесса газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна различными окислителями химической термодинамики, с целью получения синтез-газ, проведен расчет равновесного состава газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна при различных окислителях. Показано, что при условиях: коэффициент дутья $\alpha = 0.3$ и расход водяного пара 2 моль $\text{H}_2\text{O}/(100 \text{ г ОМУ})$, температура $T = 1078.15 \text{ К}$ и давление $P = 0.1 \text{ МПа}$ равновесное число молей полезных газов H_2 и CO составляют 3.99 и 4.86 моль соответственно, а объем газа $\text{CO} + \text{H}_2$ при нормальных условиях – $V = 0.37 \text{ м}^3/(100 \text{ г ОМУ})$.

Ключевые слова: газификация бурого угля, термодинамический анализ, синтез-газ

DOI: 10.1134/S0028242119070116

В связи с истощением мировых запасов нефти внимание исследователей направлено на поиск альтернативных способов получения искусственного жидкого топлива и ценных химических продуктов. В этой связи наряду с процессами гидрогенизационной переработки природных углеродистых соединений: угля, сланца, битуминозной нефти, биомассы возрастает потребность в водороде и все более актуальным становится синтез углеводородов (УВ) из CO и H_2 – по методу Фишера–Тропша. В последние годы в этом направлении достигнуты существенные результаты, синтезированы высокоэффективные катализаторы, содержащие переходные металлы VIII группы. Как отмечено в работе [1], наиболее перспективными катализаторами синтеза УВ из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1–30 атм и температуре выше 130°C позволяют селективно получать линейные алканы.

Первым способом получения синтез-газа была газификация каменного угля, осуществленная еще в 30-е гг. 19 в. в Великобритании с целью получения горючих газов: водорода, метана, монооксида углерода. В связи с истощением запасов нефти значение процесса газификации снова стало возрастать [2]. По различным оценкам миро-

вые запасы угля, сланцев, торфа более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы [3].

В данной работе для получения синтез-газа требуемого состава проведены термодинамические исследования процесса газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна различными окислителями.

Расчет равновесного состава продуктов газификации угля методами химической термодинамики при заданных значениях температуры, давления и в зависимости от элементного состава угля, а также количества вводимого окислителя проводили согласно работам [5–7].

Равновесный состав системы находится из минимума функции:

$$\Delta G_{\text{полн}} = \sum_{i=1}^M n_i (\Delta G_i^{\circ} + RT \ln(P)) + RT \sum_{i=1}^M n_i \ln(n_i) - RT n \ln(n)$$

при дополнительных условиях: сохранения материального баланса

$$\sum_{i=1}^M a_{ji} n_i = b_j, j = 1, 2, \dots, M$$

Таблица 1. Подготовка исходных данных по элементному составу угля [4]

Элемент	Атомная масса, г/моль	Содержание в ОМУ, мас. %	Число г/моль в 100 г ОМУ	Исходные данные, г/моль
C	12.011	69.88	5.818	5.82
H	1.008	4.76	4.722	4.72
N	14.007	1.28	0.091	14.58
O	16.000	23.56	1.472	3.77
S	32.064	0.52	0.016	0.02

и общего числа молей

$$\sum_{i=1}^M n_i - n = 0.$$

Здесь, T – температура (К), P – давление (МПа), ΔG_i° – энергия Гиббса образования i -ого компонента из простых веществ при стандартных условиях (ккал/моль), M – общее число компонент в системе, n_i – число молей i -ого компонента, a_{ji} – матричный элемент прямоугольной “атомной матрицы” $|a_{ji}|$ равный числу атома i -го элемента в j -ом химическом соединении, b_j – число молей j -ого элемента в составе угля.

Элементный состав органической массы (ОМУ) бурого угля Канско-Ачинского бассейна [4] приведен в табл. 1. Предполагая, что минеральные компоненты угля существенно не повлияют на состав газовой фазы, термодинамический расчет выполняли только для органической массы угля.

Количество окислителя (воздуха) при коэффициенте дутья α , равно:

$$[O]_{\text{общ}} = \alpha(2[C] + 0.5[H] + 3[S] - [O_{\text{орг}}]) = 12.573\alpha.$$

Отсюда при $\alpha = 0.3$ находим $[O] = 3.772$ г/моль. В составе воздуха при содержании азота 76 мас. % и кислорода 22.8 мас. %, $[N] = 3.84[O]$, тогда общее число молей азота будет равно: $[N_{\text{общ}}] = 3.84[O] + [N_{\text{орг}}] = 14.58$.

Результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 1–3 и табл. 2. На рис. 1 показана температурная зависимость числа молей компонентов в равновесном составе газовой фазы при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$. Как видно, в этом случае при температуре $T = 900^\circ\text{C}$ в равновесном составе продуктов газификации кроме газов N_2 , CO и H_2 в газовой фазе в большом количестве присутствует углерод в различных формах: C -графитовой, $C(D)$ -алмазовой и $C(A)$ -аморфной углерод практически отсутствует. Присутствие углерода можно устранить, если к исходным данным добавить 2 моль H_2O . Тогда равновесные числа молей полезных газов составляют $[H_2] = 4.2$ моль, $[CO] = 5.4$ моль, а молярные соотношение $H_2/CO = 0.78$ (рис. 2). Дальнейшее увеличение числа молей H_2O в исходных до 5 моль (рис. 3)

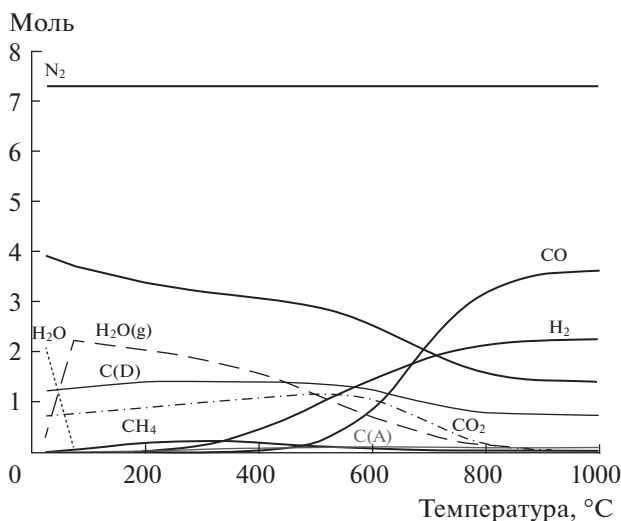


Рис. 1. Температурная зависимость числа молей компонентов в равновесном составе газовой фазы при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$.

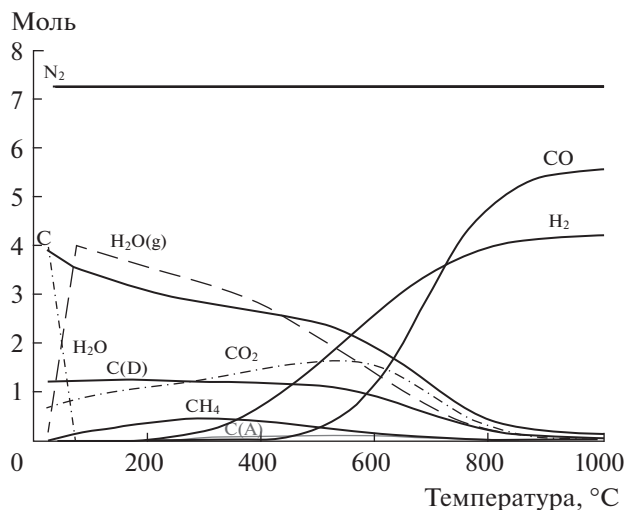


Рис. 2. Температурная зависимость числа молей компонентов в равновесном составе газовой фазы при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$ и водяного пара 2 моль H_2O .

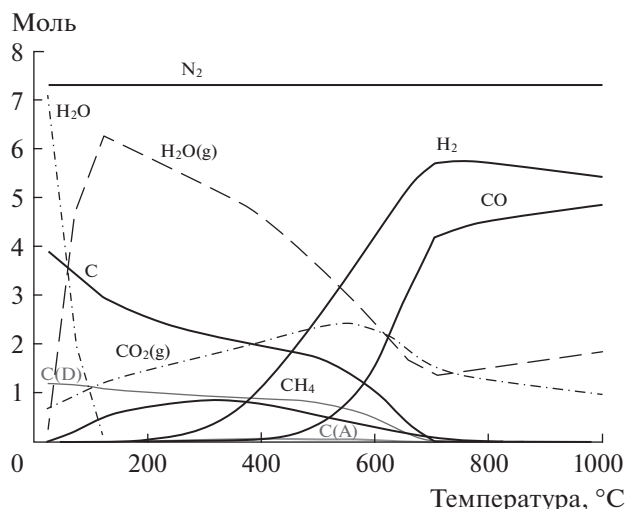


Рис. 3. Температурная зависимость числа молей компонентов в равновесном составе газовой фазы при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$ и водяного пара 5 моль H_2O .

Таблица 2. Равновесное число молей компонентов газовой фазы при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$ и водяного пара 2 моль H_2O , температуре $T = 1078.15$ К и давлении $P = 0.1$ МПа

Соединение	Исходное число молей	Равновесное число молей
C	5.82	2.9346×10^{-26}
CH_4	0.00	2.7965×10^{-2}
C_2H_2	0.00	1.4935×10^{-8}
C_2H_3	0.00	1.2282×10^{-12}
C_2H_4	0.00	3.4194×10^{-7}
C_2H_5	0.00	3.3541×10^{-12}
C_2H_6	0.00	7.3824×10^{-8}
CO	0.00	4.8553
CO_2	0.00	2.8273×10^{-1}
COS	0.00	0.00
CS	0.00	0.00
CS_2	0.00	0.00
H	4.72	1.2986×10^{-7}
H_2	0.00	3.9901
O	3.77	9.8836×10^{-19}
S	0.02	3.2841×10^{-133}
HNSO	0.00	2.0368×10^{-7}
H_2O	2.00	2.2324×10^{-1}
HOCN	0.00	2.0522×10^{-7}
N	14.58	2.0797×10^{-19}
N_2	0.00	7.2897
Общее число	30.91	16.670

приводит к изменению числа молей основных газов $[\text{H}_2] = 5.6$ моль и $[\text{CO}] = 4.7$ моль. При этом $\text{H}_2/\text{CO} = 1.2$ и в равновесном составе присутствует $[\text{CO}_2] = 1.1$ моль.

Для случая газификации 100 г ОМУ при коэффициенте дутья $\alpha = 0.3$ и количестве водяного пара 2 моль H_2O в табл. 2 приведен перечень химических соединений, включенных в состав продуктов, их исходные и равновесные числа молей. Результаты расчетов показали, что в составе продуктов число молей экологически опасных газов: оксидов азота и серы ничтожно малы.

Согласно данным табл. 2 количество молей газовой фазы образованного из 100 г угля составляет $\Sigma_{\text{моль}} = 16.7$ моль. Тогда выход $\text{CO} + \text{H}_2$, полученный из 100 г угля Канско-Ачинского бассейна при $T = 1078.15$ К составит $V = 1.48 \text{ м}^3/100 \text{ г ОМУ}$, а после приведения к нормальным условиям — $V = 0.37 \text{ м}^3/100 \text{ г ОМУ}$.

Проведенные термодинамические исследования процесса газификации бурого угля Канско-Ачинского бассейна показали, что состав газа в продуктах существенно зависит от количества влаги в составе вода–воздушный окислитель. Показано, что при значениях технологических параметров процесса: $T = 1078.15$ К, $P = 0.1$ МПа, коэффициента вода–воздушное дутье (воздух + 2 моль H_2O) $\alpha = 0.3$, из 100 г угля можно получить газ $\text{CO} + \text{H}_2$ с объемом в нормальных условиях $V = 0.37 \text{ м}^3/100 \text{ г ОМУ}$ и соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 = 1.22$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Куликова М.В. является ответственным секретарем журнала «Нефтехимия», остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лapidус Альберт Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-1929-5561>

Султанова Екатерина И., студент, ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-1038-3063>

Головин Иван Олегович, студент, ORCID — <https://orcid.org/0000-0001-8092-1384>

Жагфаров Фирдовес Гаптерфалтович, д.т.н., проф. ORCID — <https://orcid.org/0000-0002-7344-015X>.

Куликова Майя Валерьевна, к.х.н., зав. сектором, ORCID — <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич, д.х.н., проф., ORCID – <https://orcid.org/0000-0003-2458-6686>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липидус А.Л., Крылова А.Ю.* // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. С. 43.
2. *Шиллинг Г., Бонн Б., Краус У.* Газификация угля. Пер. с нем. и ред. Исламова С.Р. М.: Недра, 1986. 175 с.
3. *Железнова Н.Г., Кузнецов Ю.Я., Матвеев А.К., Череповский В.Ф.* Запасы углей стран мира. М.: Недра, 1983. 128 с.
4. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ). Справочник. Под ред. В.С. Вдовченко, М.И. Мартынова, Н.В. Новицкого, Г.Д. Юшина. М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с.
5. *Степанов Н.Ф.* Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во Московского ун-та, 1976. 134 с.
6. *Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.* Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2003. 556 с.
7. *Гюльмалиев А. М., Султангузин И. А., Федюхин А. В., Степанова Т.А.* // ХТГ. 2014. № 3. С. 21.
8. *Яркова Т.А., Каирбеков Ж.К., Ешова Ж.Т., Аубакиров Е.А., Каирбеков А.Ж. Гюльмалиев А.М.* // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 6. С. 30.