

УДК 662.74:552

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ГАЗИФИКАЦИЕЙ БУРОГО УГЛЯ

© 2019 г. А. Л. Лапидус<sup>1</sup>, Е. И. Султанова<sup>1</sup>, И. О. Головин<sup>1</sup>, Ф. Г. Жагфаров<sup>1</sup>,  
М. В. Куликова<sup>2</sup>, А. М. Гюльмалиев<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Институт 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  $H_2O/(100 \text{ г ОМУ})$ , 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  $CO + H_2$  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  $130^\circ\text{C}$  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),  $\Delta G_i^\circ$  – 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.

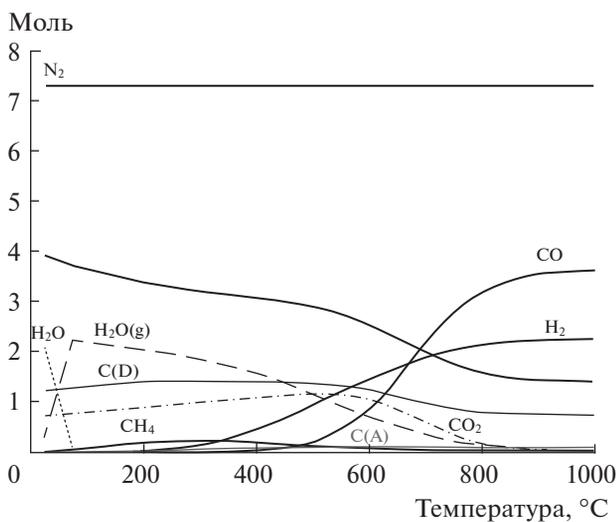
Элементный состав органической массы (ОМУ) бурого угля Канско-Ачинского бассейна [4] приведен в табл. 1. Предполагая, что минеральные компоненты угля существенно не повлияют на состав газовой фазы, термодинамический расчет выполняли только для органической массы угля.

Количество окислителя (воздуха) при коэффициенте дутья  $\alpha$ , равно:

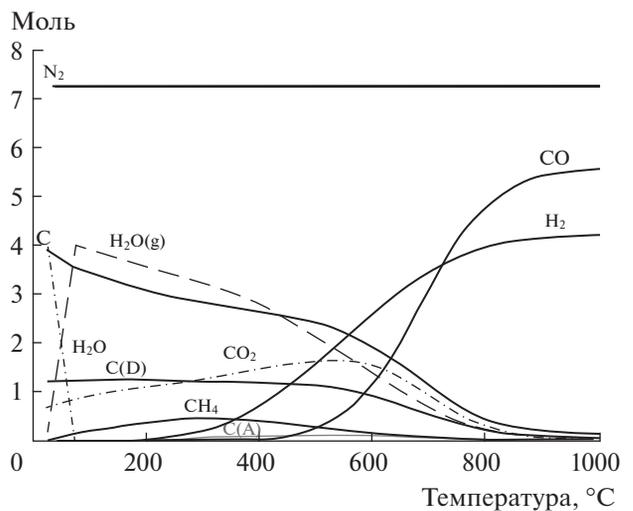
$$[O]_{\text{общ}} = \alpha(2[C] + 0.5[H] + 3[S] - [O_{\text{орг}}]) = 12.573\alpha.$$

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:  $[N_{\text{общ}}] = 3.84[O] + [N_{\text{орг}}] = 14.58$ .

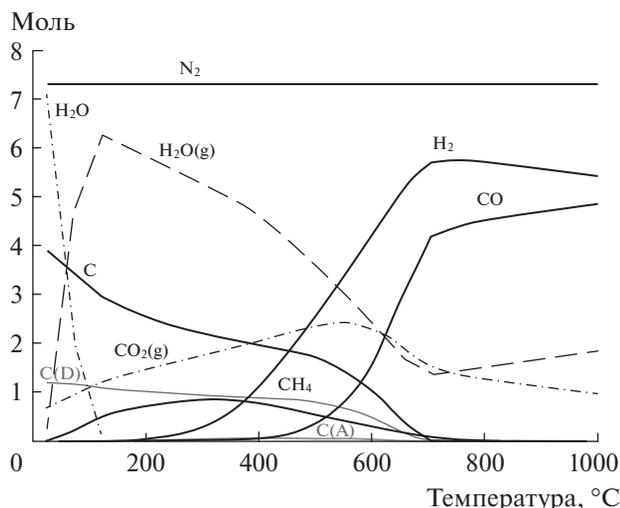
Результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 1–3 и табл. 2. На рис. 1 показана температурная зависимость числа молей компонентов в равновесном составе газовой фазы при коэффициенте дутья  $\alpha = 0.3$ . Как видно, в этом случае при температуре  $T = 900^\circ\text{C}$  в равновесном составе 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  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Таблица 2.** Равновесное число молей компонентов газовой фазы при коэффициенте дутья  $\alpha = 0.3$  и водяного пара 2 моль  $\text{H}_2\text{O}$ , температуре  $T = 1078.15$  К и давлении  $P = 0.1$  МПа

Соединение	Исходное число молей	Равновесное число молей
C	5.82	$2.9346 \times 10^{-26}$
$\text{CH}_4$	0.00	$2.7965 \times 10^{-2}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	0.00	$1.4935 \times 10^{-8}$
$\text{C}_2\text{H}_3$	0.00	$1.2282 \times 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	0.00	$3.4194 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_5$	0.00	$3.3541 \times 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	0.00	$7.3824 \times 10^{-8}$
CO	0.00	4.8553
$\text{CO}_2$	0.00	$2.8273 \times 10^{-1}$
COS	0.00	0.00
CS	0.00	0.00
$\text{CS}_2$	0.00	0.00
H	4.72	$1.2986 \times 10^{-7}$
$\text{H}_2$	0.00	3.9901
O	3.77	$9.8836 \times 10^{-19}$
S	0.02	$3.2841 \times 10^{-133}$
HNSO	0.00	$2.0368 \times 10^{-7}$
$\text{H}_2\text{O}$	2.00	$2.2324 \times 10^{-1}$
HOCN	0.00	$2.0522 \times 10^{-7}$
N	14.58	$2.0797 \times 10^{-19}$
$\text{N}_2$	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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$ )  $\alpha = 0.3$ , 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  $\text{CO}/\text{H}_2 = 1.22$ .

#### ФНАНСИРОВАНИЕ 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.