

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЯ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИЕЙ МЕТАНА. ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША

К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1*}, Б.Т. Ермагамбет², Н.У. Нургалиев², А.В. Мироненко¹,
Л.К. Мылтыкбаева¹, М.М. Тельбаева¹, Ж.М. Касенова², М.М. Мамбетова¹

¹Институт проблем горения, ул. Бозенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²ТОО «Институт химии угля и технологии», ул. Орлыколь, 10, Нур-Султан, Казахстан

Дата поступления:

4 Апреля 2019

Принято на печать:

24 Мая 2019

Доступно онлайн:

6 Июля 2019

УДК: 541.97; 542.5; 662.74

АННОТАЦИЯ

В статье рассматриваются способы получения синтез-газа газификацией угля, углекислотной конверсией метана и производство жидких углеводородов методом Фишера-Тропша. Установлено, что при газификации угля в плотном слое прямым методом, при температуре 900 °С наблюдается образование синтез-газа с соотношением H₂:CO равным 1,8:1,0. При углекислотной конверсии метана на катализаторе 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ при температуре реакции 800 °С, с соотношением CH₄:CO₂ в исходной реакционной смеси равной 3:1 можно получить синтез-газ состава 2:1. Определено, что в интервале температур 250-350 °С и давлении 5 атм в присутствии катализатора CuO-ZnO/CaA синтез-газ с соотношением 2:1 (H₂:CO) конвертируется в жидкие углеводороды (метанол, этанол и диметилловый эфир). Выход жидких углеводородов составляет 10-15 об.%.
Ключевые слова: синтез-газ, углекислотная конверсия метана, газификация угля, синтез Фишера-Тропша, катализатор.

Введение

Синтез-газ является промежуточным продуктом в получении жидких углеводородов из угля и природного газа [1-3]. Он также используется в качестве экологически чистого источника энергии. Сжигая синтез-газ можно получить тепло, которое можно использовать в самых различных целях.

Для получения синтез-газа могут быть применены любые виды твердого, жидкого и газообразного топлива. В настоящее время существуют три основных промышленных метода получения синтез-газа [4].

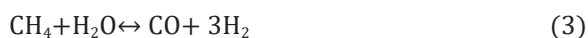
1. Газификация угля, процесс основан на взаимодействии угля с водяным паром:



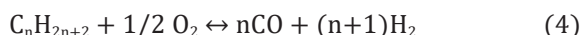
Это реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900-1000 °С. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное, паровоздушное дутье, при котором наряду с упомянутой реакцией протекает экзотермическая реакция неполное окисление угля, обеспечивающий нужный тепловой баланс:



2. Паровая конверсия метана. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится в присутствии никелевых катализаторов (Ni-Al₂O₃) при повышенных температурах (800-900 °С) и давлении:



3. Парциальное окисление углеводородов. Процесс заключается в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше 1300 °С.



Как видно, соотношение CO:H₂ существенно зависит от применяемого способа получения синтез-газа. При газификации угля и парциальном окислении это соотношение близко к 1:1, тогда как при конверсии метана соотношение CO:H₂ составляет 1:3.

Одна из важнейших химических реакции, пригодная для промышленного получения синтез-газа является углекислотная конверсия метана [5-7]:

*Ответственный автор

E-mail: ergazieva_g@mail.ru (Г.Е. Ергазиева).



Углекислотная конверсия метана, представляет особый интерес и в экологическом плане, поскольку позволяет утилизировать одновременно два парниковых газа – метан и диоксид углерода.

В данной работе приведены результаты получения синтез-газа газификацией угля и углекислотной конверсией метана, а также переработки синтез-газа до жидких углеводородов.

Экспериментальная часть

Исследование процесса газификации угля на паровоздушном дутье проводили на лабораторной установке проточного типа (рис.1). В качестве объектов исследования использовали угли месторождений Казахстана – Майкубе, Сарыадыр (пласт «Надежный») и Шубарколь [8].

Фракционированный уголь (10-20 мм) массой 1,5 кг, с размерами угольных гранул 5-15 мм, предварительно разделяли на две части. Одна часть (0,5 кг) использовалась для предварительного розжига газификатора (1) и выхода его на рабочий режим. Остальную часть угля после разогрева газификатора засыпали на раскаленный уголь и закрывали крышкой.

В нижней части газификатора установлены две трубки для подачи газифицирующего агента (перегретый пар и воздух) в зону газификации угля. Пар, образующийся в водяной рубашке газификатора, подается в парообразователь (2). Обогрев парообразователя осуществляется с помощью нагревательного элемента, температура нагрева регулируется с

помощью терморегулятора (11). Парообразователь оборудован манометром, для контроля давления пара. Подача перегретого пара регулируется игольчатым вентилем. Воздух поступает из компрессора (3), подача воздуха регулируется с помощью расходомера (10). Температура в зоне газификации контролируется хромель-алюмелевой термопарой, регистрация проводится с помощью преобразователя ТРМ-201.

Синтетический газ, получившийся в процессе газификации, поступает в сепаратор (4), для очистки от пылевых и газовых выбросов. Из сепаратора газ поступает в холодильник (5). Количество синтетического газа регистрируется с помощью газового счетчика (6). По достижении заданной температуры отбиралась проба газа для проведения хроматографического анализа.

Анализ полученного газа проводили на приборе «Кристаллюкс – 4000М» (с модулем 2 ДТП) с применением насадочной колонки Hayesep R.

Исследование процесса углекислотной конверсии метана до синтез-газа проводили на лабораторной установке проточного типа (ПКУ-1) [9]. В ходе экспериментов реактор в установке размещается вертикально. Смешанный газ ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 1:1$) подавался в каталитический реактор сверху и после прохождения реактора - на хроматограф для анализа продуктов реакции. Управление составом и расходом исходных реагирующих смесей, регулирование температуры реактора, испарителя, запуск анализов осуществляется online через программное обеспечение. Условия проведения процессов: 0,1 МПа, температура задавалась в интервале 650-900 °С и соотношение метан: диоксид углерода 1:1.

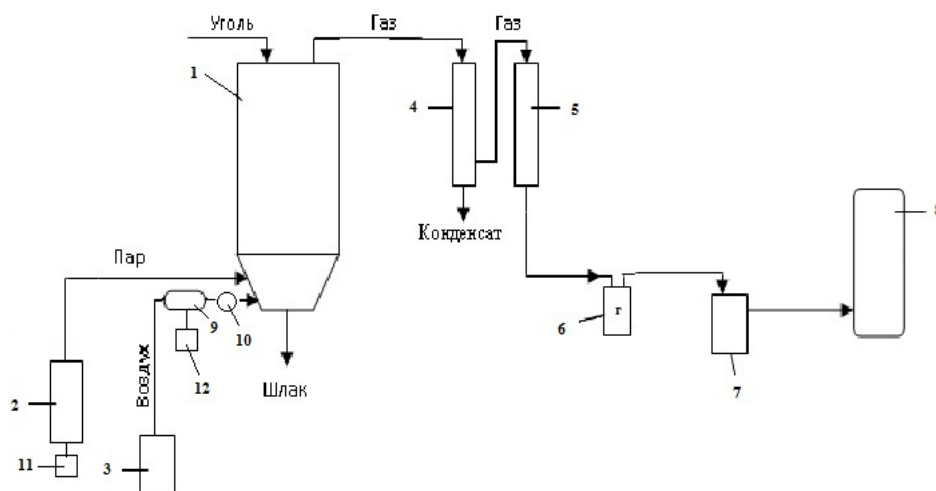


Рис.1. Схема установки газификации угля: 1 – газификатор; 2 – парообразователь; 3 – компрессор; 4 – сепаратор; 5 – холодильник; 6 – абсорбер; 7 – компрессор; 8 – ресивер; 9 – нагреватель воздуха; 10 – расходомер воздуха; 11, 12 – терморегуляторы.

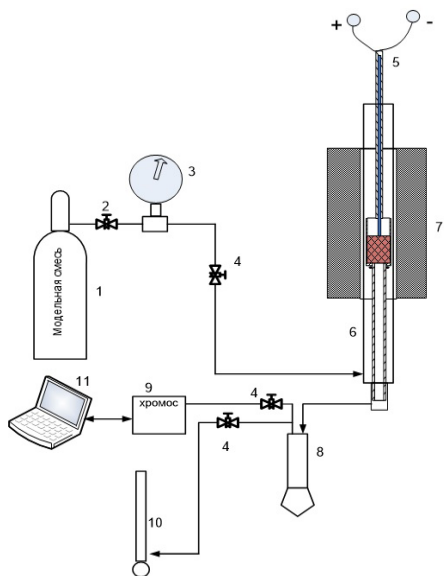


Рис. 2. Схема проточной каталитической лабораторной установки для получения жидких углеводородов из синтез-газа: 1 – баллон с модельной газовой смесью; 2 – газовый редуктор; 3 – манометр на 10 атм; 4 – регулировочный вентиль; 5 – термопара; 6 – каталитический реактор; 7 – воздушный термостат; 8 – сборник жидкой фракции; 9 – хроматограф; 10 – пенный расходомер газа; 11 – компьютер

Процесс получения жидких углеводородов из синтез-газа исследовали на лабораторной установке проточного типа (рис. 2) при условиях процесса: температура задавалась в интервале 200-350 °С,

$$V_{исх.газ} = 50-100 \text{ см}^3/\text{мин.}, V_{кат} = 2-6 \text{ см}^3.$$

Определение концентрации исходных реагентов и анализ продуктов реакции углекислотной конверсии метана и превращения синтез-газа в жидкие углеводороды проводили на хроматографе (Хромос-1000) на трех колонках: колонка с молекулярным ситом СаА для определения N₂, H₂ и O₂, колонка HP/Plot Q для CH₄, CO₂ и СО и капиллярная колонка HP-FFAP для определения метанола, диметилового эфира (ДМЭ) и этанола.

Таблица 1

Характеристики газифицируемых видов топлив

Месторождение угля	Состав угля (на рабочую массу), %								Теплота сгорания, (ккал/кг)	
	W _r ^t	A _r	V _{daf}	C _r	O _r	H _r	N _r	S _r	Q _B ^r	Q _H ^r
Шубарколь	11,4	2,8	57,5	66,8	12,8	4,7	1,4	0,3	6435	6127
Майкубе	9,5	13,0	49,9	57,2	15,1	3,9	0,8	0,6	5416	5150
Сарыадыр (пласт «Надежный»)	2,9	46,5	27,7	40,7	6,6	2,7	0,4	0,3	3932	3771

Катализаторы для углекислотной конверсии метана (3 мас.% NiO/Al₂O₃, 5 мас.% NiO-La₂O₃/Al₂O₃, 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ и 5 мас.% NiO-Nd₂O₃/Al₂O₃) и для превращения синтез-газа в синтетические топлива (5 мас.% CuO-ZnO/CaA и 5 мас.% Co₂O₃-CeO₂/CaA) были приготовлены методом solution combustion. Синтезированные катализаторы были просушены при 300 °С (2 ч) и прокалены при 500 °С в течение 3 ч.

Метод solution combustion является одним из вариантов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Приготовление катализаторов методом solution combustion приводит к увеличению дисперсности частиц образующихся оксидов и их равномерному распределению на поверхности носителя [10].

Результаты и обсуждение

Получение синтез-газа газификацией угля

Изучен состав исследуемых углей и их теплота сгорания (табл.1) [11].

Как видно из таблицы 1 Шубаркольский уголь имеет наименьшую зольность и высокую летучесть, что сопровождается с выделением большого количества смолистых веществ (14%) в зоне окисления газогенератора.

Результаты исследования газификации угля показали, что с повышением температуры от 650 до 900 °С наблюдается заметное увеличение концентрации компонентов СО, Н₂, СН₄, особенно Н₂, для всех видов углей. Наибольший выход Н₂ (42%) наблюдается при 900 °С для угля Шоптыкольского разреза Майкубенского бассейна. Анализ состава газа при газификации после абсорбционной очистки показал следующий состав полученного продукта: %, об.: Н₂-36,3; СО-14,9; СО₂-16,0; СН₄-3,9; О₂-0,7; N₂-36,2.

Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана.

Далее были проведены исследования для получения синтез-газа углекислотной конверсией метана с применением никелевых катализаторов.

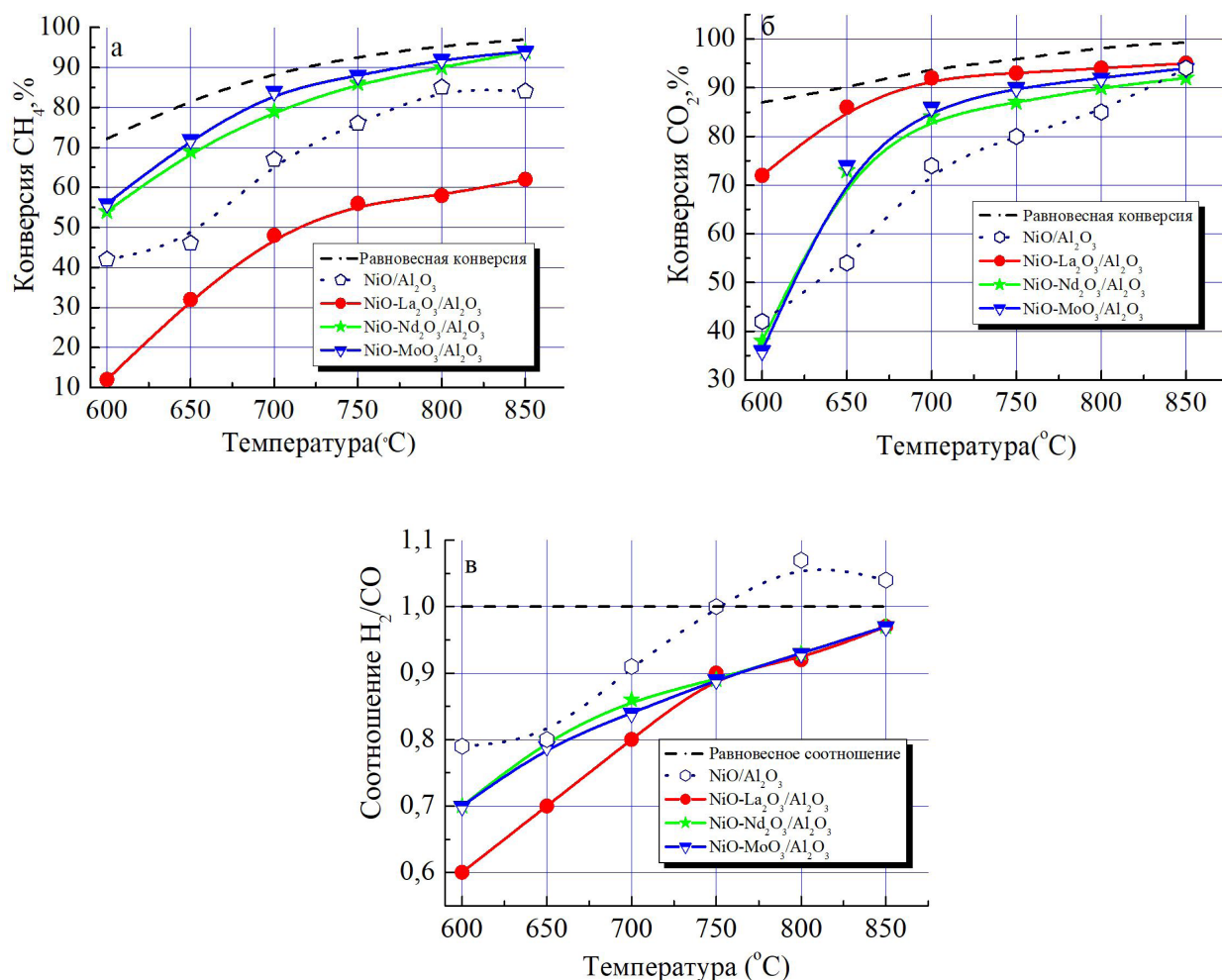


Рис. 3. Влияние природы модифицирующих добавок и температуры реакции на эффективность работы 3 мас.% NiO/Al₂O₃ в УКМ: а) конверсия CH₄, б) конверсия CO₂; в) соотношение H₂/CO.

На рисунке 3 представлены результаты влияния модифицирующих добавок (La₂O₃, MoO₃ и Nd₂O₃) на эффективность работы никелевого катализатора.

Из рисунка видно, что по сравнению с оксидом лантана, введение оксидов неодима или молибдена в состав 3 мас.% NiO/Al₂O₃ катализатора приводит к повышению его активности. Катализаторы 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ и 5 мас.% NiO-Nd₂O₃/Al₂O₃ обеспечивают конверсию метана, близкую к равновесной, уже при 700 °C (рис. 3а). В интервале температур 750-850 °C на катализаторе 3 мас.% NiO/Al₂O₃ помимо основной реакции, идет побочная реакция – крекинг метана. О протекании крекинга метана свидетельствует соотношение H₂/CO выше 1, а также высокая конверсия метана по сравнению с CO₂ [12, 13]. Модифицирование никелевого катализатора оксидами MoO₃, Nd₂O₃ и La₂O₃ приводит к подавлению протекания реакции крекинга метана (рис. 3в).

Влияние соотношения CH₄:CO₂ в исходной реакционной смеси на соотношение H₂/CO в продуктах реакции изучено в интервале температур 600-850 °C на катализаторе 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃. На ри-

сунке 4 представлены результаты, полученные при T=800 °C.

Как видно из рисунка 4 увеличение содержания метана в исходной реакционной смеси приводит к повышению значения H₂/CO. Синтез-газ состава H₂:CO = 2:1 который требуется для получения метанола можно получить на 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ катализаторе при T = 800 °C с соотношением CH₄:CO₂ равной 3:1.

Превращение синтез-газа в жидкие углеводороды.

На катализаторах Co₂O₃-CeO₂/CaA и CuO-ZnO/CaA был проведен синтез Фишера-Тропша. Результаты представлены на рисунке 5.

Как видно из рисунка 5 конверсия H₂ и CO на катализаторе Co₂O₃-CeO₂/CaA начинается при температуре 240 °C, тогда как на катализаторе CuO-ZnO/CaA при 255 °C. Наибольшая конверсия CO и H₂ на обоих катализаторах наблюдается при температуре 290 °C. На Co₂O₃-CeO₂/CaA катализаторе конверсия CO составляет 25%, конверсия H₂ – 12%. По сравнению с кобальтсодержащим катализатором на CuO-ZnO/CaA наблюдаются сравнительно высокие

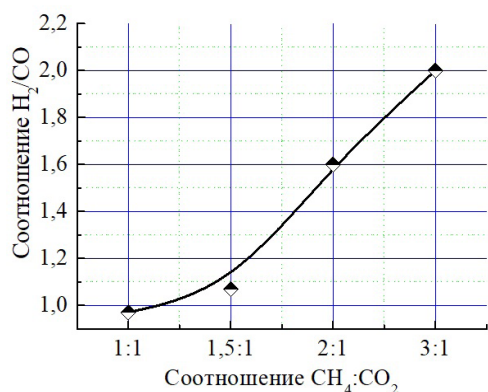
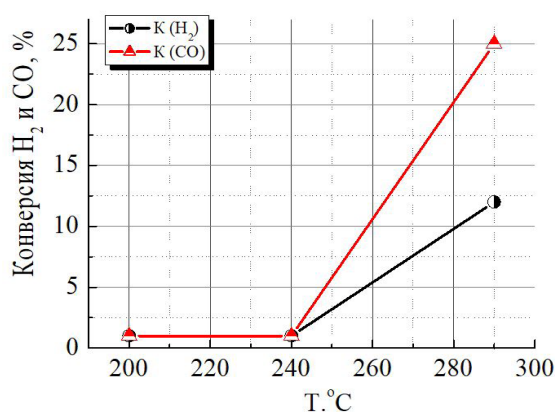
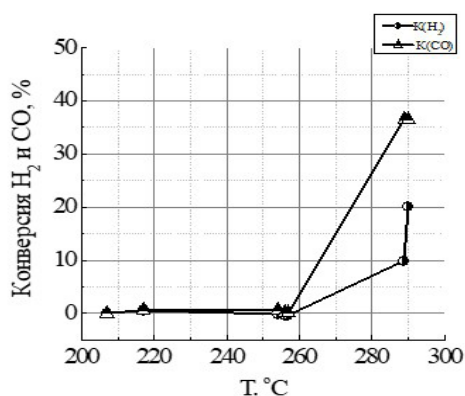


Рис. 4. Влияние соотношения CH₄:CO₂ на H₂/CO в продуктах реакции, T = 800 °C.



а) Co₂O₃-CeO₂/CaA



б) CuO-ZnO/CaA

Рис. 5. Влияние температуры реакции на конверсию CO и H₂, при W = 650 ч⁻¹, P = 5 атм.

степени конверсии, конверсия CO составляет 37%, конверсия H₂ – 20%. В жидких продуктах реакции на катализаторе CuO-ZnO/CaA наблюдается образование (10-15 об.%) метанола, этанола и диметилового эфира.

Таким образом, при газификации угля в плотном слое прямым методом, регулируя подачу водяного пара в зону газификации можно добиться наибольшего соотношения 1,8:1,0 = H₂:CO для синтеза жидких углеводородов.

При углекислотной конверсии метана можно получить синтез-газ состава 2:1 который необходим для получения метанола на 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ катализаторе при температуре реакции 800 °C с соотношением CH₄:CO₂ в исходной реакционной смеси равной 3:1.

Для процесса Фишера-Тропша синтезированы оксидные катализаторы Co₂O₃-CeO₂/CaA и CuO-ZnO/CaA на основе металлов переходного ряда. Получены результаты активности разработанных катализаторов в превращении H₂ и CO в широком интервале технологических параметров (T_p-200-350 °C, V_{исх. газ} = 50-100 см³/мин, V_{кат} = 2-6 см³). Определено, что по сравнению с катализатором Co₂O₃-CeO₂/CaA на CuO-ZnO/CaA наблюдаются сравнительно высокие степени конверсии исходных реагентов (X_{CO} – 37%, X_{H₂} – 20%). В жидких продуктах реакции на катализаторе CuO-ZnO/CaA наблюдается образование (10-15 об.%) метанола, этанола и диметилового эфира.

Благодарность

Работа выполнена в рамках научно-технической программы №263/2018 по теме: «Научно-технологическое обеспечение переработки углей и производство продуктов углехимии высокого передела», финансируемой Комитетом науки МОН РК.

Список литературы

- [1]. H.E. Figen, S.Z. Baykara, Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2018) 7439-7451. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.109
- [2]. K. Dossumov, G.E. Yergazyieva, Myltykbayeva L.K., U. Suyunbaev, N.A. Asanov, A.M. Gyulmaliev, Oxidation of Methane over Polyoxide Catalysts, *Coke and Chemistry*. 58 (5) (2015) 178-183.
- [3]. Ермагамбет Б.Т., Загрутдинов Р.Ш., Касенова Ж.М., Нургалиев Н.У., Сайранбек А. Технологии газификации обращенного процесса с тремя зонами горения // Международная научно-практическая конференция «Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана», 4-5 апреля, 2019 . С. 459-463.
- [4]. I. Iglesias, G. Baronetti, F. Marino, Ni/Ce_{0.95}M_{0.05}O₂-d (M=Zr, Pr, La) for methane steam reforming at mild conditions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29735-29744. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.176

- [5]. D. Czynkowski, B. Hrycak, M. Jasinski, M. Dors, J. Mizeraczyk, Microwave plasma-based method of hydrogen production via combined reforming of methane, *Energy*. 113 (2016) 653–661. DOI: 10.1016/j.energy.2016.07.088
- [6]. M. Luneau, E. Gianotti, F.C. Meunier, C. Mirodatos, E. Puzenat, Y. Schuurman, N. Guillaume. Deactivation mechanism of Ni supported on Mg-Al spinel during autothermal reforming of model biogas, *Appl. Catal., B: Environ.* 203 (2017) 289–299. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.023
- [7]. Karima Rouibah, Akila Barama, Rafik Benrabaa, Jesus Guerrero-Caballero, Tanushree Kane, Rose-Noelle Vannier, Annick Rubbens, Axel Lofberg, Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*. 42 (2017) 29725–29734. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.176.
- [8]. B.K. Kassenov, B.T. Yermagambet, Sh.B. Kassenova, N.S. Bekturganov, and M.A. Nabiyeu. Heat Capacity of from the Maikube, Sary-Adyr, and Kendyrlyk Deposits in Kazakhstan // *Solid Fuel Chemistry*. - 2015. - Vol. 49. - №.6 - P. 343.
- [9]. K. Dossuomov, G.Ye. Yergazyieva, L.K. Myltykbaieva, N.A. Asanov, Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ -Al₂O₃ Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas, *Theor. Exp. Chem.* 52 (2016) 119–122. DOI: 10.1007/s11237-016-9459-5.
- [10]. G. Aldashukurova, A. Mironenko, N. Shikina, S. Yashnik, Z. Ismagilov, Carbon Dioxide Reforming of Methane over Co-Ni Catalysts, *Chemical Engineering Transactions*. 25 (2011) 63–68. DOI: 10.3303/CET1125011
- [11]. Ермағамбет Б.Т., Нурғалиев Н.У., Набиев М.А., Касенова Ж.М., Холод А.В., Зикирина А.М., Дауылбаев М.Д., Получение горючего газа методом слоевой газификации с обращенным дутьем // *Промышленность Казахстана*, Алматы. - 2016. - № 2(95). - С. 66–70.
- [12]. O. Yamazaki, T. Nozaki, K. Omata, K. Fujimoto, Reduction of Carbon Dioxide by Methane with Ni-on-MgO-CaO Containing Catalysts, *Chem. Lett.* 21 (1992) 1953–1954.
- [13]. Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts, *Catal. Today*. 21 (1994) 589–595. DOI: 10.1016/0920-5861(94)80183-5

Obtaining of synthesis gas by gasification of coal and dry reforming of methane. Process of Fischer-Tropsch

K. Dossuomov¹, G.E. Ergazieva¹, B.T. Ermagambet², N.U. Nurgaliev², L.K. Myltykbaieva¹, M.M. Telbayeva¹, Zh.M. Kassenova², M.M. Mambetova¹

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

²LLP Institute Chemistry of Coal and Technology, Orlykol str., 10, Nur-Sultan, Kazakhstan

ABSTRACT

The methods of obtaining synthesis gas by coal gasification and dry reforming of methane, also production obtaining of liquid hydrocarbons by the Fischer-Tropsch method are considered in this manuscript. It was established that during the gasification of coal in a dense layer by the direct method, at a temperature of 900 °C, the formation of synthesis gas with a H₂:CO ratio of 1.8: 1.0 is observed. When dry reforming of methane on 5 wt.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ catalyst at a reaction temperature of 800 °C, with a CH₄:CO₂ ratio in the initial reaction mixture equal to 3:1, it is possible to obtain a synthesis gas of composition 2:1. It was determined that in the temperature range of 250–350 °C and a pressure of 5 atm. in the presence of a CuO-ZnO/CaO catalyst, synthesis gas with a ratio of 2:1 (H₂:CO) is converted into liquid hydrocarbons (methanol, ethanol and dimethyl ether). The yield of liquid hydrocarbons is 10–15 vol.%.

Keywords: synthesis gas, dry reforming of methane, coal gasification, Fischer-Tropsch synthesis, catalyst.

Синтез-газды көмірдің газификациясы және метанның көмірқышқылды конверсиясы арқылы алу. Фишер – Тропш процесі

К. Досумов¹, Г.Е. Ергазиева^{1*}, Б.Т. Ермағамбет², Н.У. Нурғалиев², А.В. Мироненко¹, Л.К. Мылтықбаева¹, М.М. Тельбаева¹, Ж.М. Касенова², М.М. Мамбетова¹

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

²ЖШС «Көмір химиясы және технология институты», Орлыкөл көшесі 10, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

АНДАТПА

Мақалада синтез-газды көмірдің газификациясы, метанның көмірқышқылды конверсиясы әдістері арқылы алу және сұйық көмірсутектерді Фишер-Тропш әдісімен өндіру қарастырылған. Көмірдің газдануы кезінде тығыз қабатта тікелей әдіспен, 900 °C температурада 1,8:1,0 (H₂:CO)

қатынасында синтез-газ түзілетіні байқалды. 5 мас.% NiO-MoO₃/Al₂O₃ катализаторында метанның көмірқышқылдық конверсиясы реакцияның температурасы 800 °С, бастапқы реакциялық қоспаның CH₄:CO₂ қатынасы 3:1 болған жағдайда синтез-газдың 2:1 қатынастағы құрамын алуға болады. CuO – ZnO/CaA катализаторының қатысуымен 250-350 °С температура аралықтарында және 5 атм қысымында 2:1 (H₂:CO) қатынасында синтез-газ сұйық көмір-

сутектерге (метанол, этанол және диметил эфирі) айналатыны анықталды. Сұйық көмірсутектердің шығымы 10-15 көл.%-ды құрайды.

Түйінді сөздер: синтез-газ, метанның көмірқышқылды конверсиясы, көмірдің газификациясы, Фишер-Тропш синтезі, катализатор.