

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

Асп. Г. В. ГРЕБЕНЩИКОВА

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ ОКИСИ
УГЛЕРОДА НА КОНСЕ И ЗОЛЕ ЛИСИЧАНСКИХ
КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор ЛАВРОВ Н. В.

Москва—1958

Резолюциями XX съезда КПСС предусмотрено широкое использование газа в народном хозяйстве как химического сырья и топлива, а также для бытовых нужд.

Подземная газификация углей, ставшая на путь промышленного развития, позволяет превращать уголь непосредственно под землей в облагороженное топливо-газ.

Одной из актуальных задач, стоящих перед наукой и техникой ПГУ, является создание и освоение методов получения газов, необходимых для химической промышленности (производство NH_3 , синтез спиртов, бензина и т. д.).

Газ ПГУ содержит в своем составе, наряду с H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2S , N_2 , также 4—8% CO . Снижение концентрации окиси углерода в газе при получении азотоводородной смеси может быть достигнуто дополнительным конвертированием газа водяным паром по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ под землей. В случае производства энергетического газа, протекание этой реакции нежелательно, так как это ведет к снижению теплотворности газа. Отсюда вытекает важность выявления условий, определяющих степень превращения окиси углерода на естественных угольных контактах.

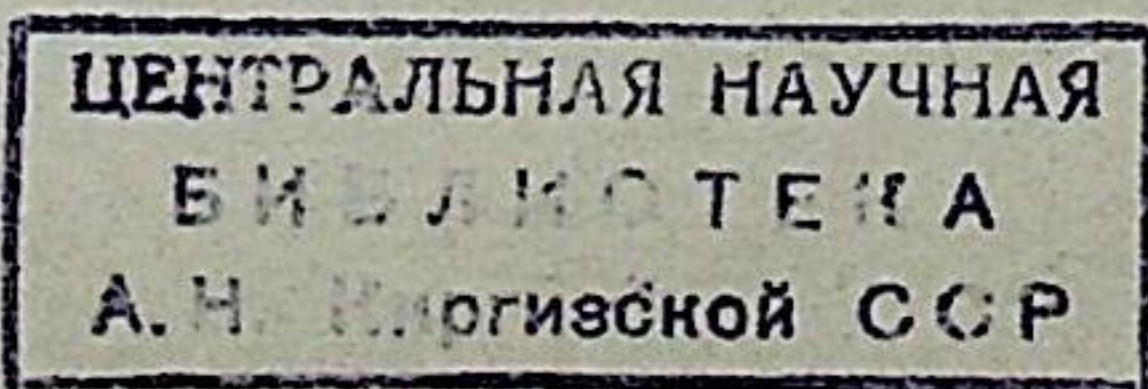
В литературе отсутствуют сколько-нибудь подробные сведения по затронутым вопросам, хотя их освещение представляет несомненный интерес для получения газа заданного состава.

Целью настоящей работы является исследование кинетики реакции конверсии окиси углерода на угольных контактах.

В первой главе кратко изложены некоторые особенности процесса ПГУ, показано своеобразие гидрогеологических условий залегания угольных пластов лисичанского месторождения и представлен материал о работе отдельных газогенераторов Лисичанской станции «Подземгаз» за период с 1948 по 1956 год.

Сравнение составов газа подземной газификации каменных углей с составом газа, образующегося на тех же углях в наземных газогенераторах, указывает на низкую концентрацию CO (4—8%) и относительно высокое содержание

123347



CO₂ (18—20%) и H₂ (12—22%) в газе, что даёт возможность предположить о более глубоком протекании реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ в подземном газогенераторе.

Анализ динамики газообразования в естественных условиях залегания угольных пластов на Лисичанской и других действующих станциях «Подземгаз» (Подмосковная и Южно-Абинская) приводит к аналогичному выводу.

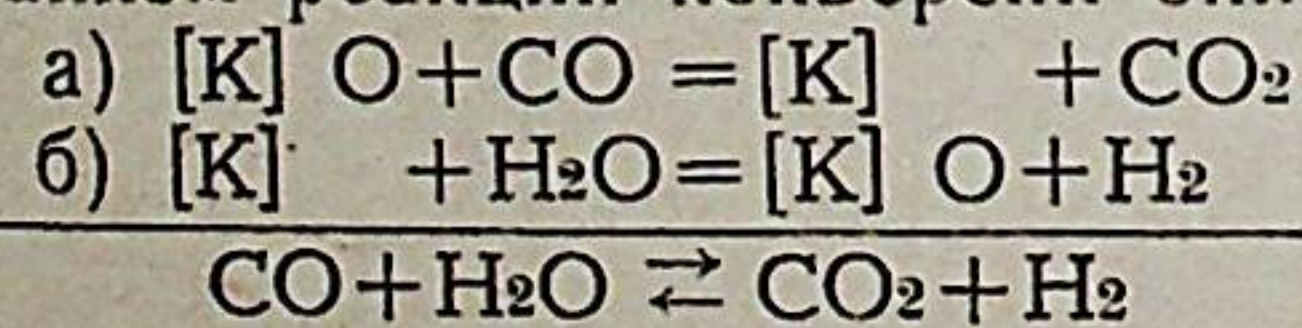
Наличие реакции конверсии окиси углерода при взаимодействии угля с водяным паром подтверждается экспериментальными работами ряда исследователей (С. Д. Федосеев, Хаслам, Н. А. Каржавина, В. Ф. Юдин, Н. А. Вьюноз, Н. М. Ершова, Е. Викке, М. Росберг, В. Фритше и др). Совмещение этих двух процессов (газификации угля и конверсии окиси углерода водяным паром) в наземном газогенераторе позволило получить газ с содержанием 60—65% H₂ (В. В. Кондаков, Л. И. Злотин, К. А. Сазонова, С. Д. Федосеев). Причем в промышленных условиях газификации топлива данная реакция протекает до равновесного состояния и тем самым определяет конечный состав газа и его теплотворность.

Глава II посвящена анализу имеющихся данных по кинетике и механизму реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Эта реакция в теоретическом и экспериментальном отношении достаточно полно изучена на железо-окисных катализаторах советскими исследователями (Ройтер В. А. с сотрудниками, Кулькова Н. В. и Темкин М. И., Саксин В. Ф. и Кириллов И. П., Попов Б. И.).

Из анализа экспериментального материала авторов установлено, что:

- 1) реакция первого порядка по отношению к окиси углерода;
- 2) водород практически не влияет на скорость реакции при температурах до 400°, выше 400° начинает тормозить ее и тем сильнее, чем выше температура;
- 3) двуокись углерода замедляет реакцию, но с повышением температуры эффект торможения уменьшается;
- 4) скорость реакции мало зависит от концентрации водяных паров при избытке водяного пара против стехиометрического.

На основании экспериментальных данных Кульковой и Темкиным предложен и доказан с помощью меченых атомов следующий механизм реакции конверсии окиси углерода:



Выведенное ими кинетическое уравнение хорошо согласуется с опытными результатами.

Подобного взгляда на механизм реакции придерживаются и другие авторы (И. П. Кириллов, В. Ф. Саксин, Б. И. Попов).

Для специалистов в области газификации углей представляют особый интерес работы по изучению кинетики этой реакции на угольных контактах. Первые работы в этом направлении были проведены на активированных углях с различными добавками солей K, Na, Ca, Mg (работы ГИАПа, В. М. Гриневиц, В. А. Ройтер с сотрудниками) и преследовали цель изыскания активных катализаторов реакции.

По вопросу о кинетике реакции конверсии окиси углерода на естественных угольных контактах в литературе отсутствуют подробные сведения, имеющийся экспериментальный материал носит противоречивый характер (Ройен и Эрхард, Инглес, Лонг и Сикес).

В связи с этим в нашей работе была поставлена задача изучения относительного влияния природы углеродистого материала и неорганических примесей, присутствующих в золе лисичанских углей, на скорость реакции конверсии окиси углерода.

В третьей главе даны описание установки и методика эксперимента.

Все опыты проводились в кварцевом реакторе, в потоке, при атмосферном давлении следующим образом.

При продувке через систему азота производился нагрев слоя контакта и всей обогревательной части системы до требуемой температуры. При закипании воды в паровичке в систему начинала подаваться окись углерода. Отбор проб газа осуществлялся через 2,5—3 часа с момента пуска через контакт смеси CO + H₂O.

Анализ исходного и конечного газа производился на аппарате ВТИ.

После окончания опыта (5—6 часов) система охлаждалась в токе азота. Реактор разгружался и контакт взвешивался.

Первоначальные опыты были проведены на электродном угле с удельной поверхностью (d) 5 м²/г и состава 95,73% C и 1,3% золы.

По данным спектрального анализа в угле обнаружены небольшие примеси железа.

Эти исследования показали, что электродный уголь сравнительно малоактивен по отношению к реакции конверсии окиси углерода даже при высоких температурах. Степень превращения CO (x) при 600° равна 0,032, при 800° $x = 0,075$.

Последующие опыты по изучению этой реакции проводились на естественных контактах (кокс, зола), имеющих место при газификации углей.

В этой главе приводятся результаты, полученные на контакте из кокса ($d=21 \text{ м}^2/\text{г}$, размер зерен 2—3 мм) лисичанского угля, доставленного с шахты им. Мельникова.

Кокс угля имел следующий состав:

$W=3,76\%$; $A^a=12,9\%$; $V^a=4,83\%$; $S_{об}=0,83\%$; $C^a=77,20\%$.

Химический состав золы кокса был следующим:

$SiO_2=36,4\%$; $Al_2O_3=24,3\%$; $Fe_2O_3=16,8\%$;

$CaO=9,3\%$; $MgO=1,5\%$; $SO_3=6,7\%$;

$(Na_2O+K_2O)=5\%$.

На этом контакте (навеска 4,5 г) исследована зависимость скорости реакции $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ от концентрации компонентов реакции (CO_2 , H_2) и температуры.

Опыты с различной концентрацией CO_2 и H_2 в исходном газе были осуществлены в «кинетической области» при 500° , соотношении пар/газ=2:1 и объемной скорости

$$v = 1500 \frac{\text{литр}}{\text{литр} \cdot \text{кат-ра} \cdot \text{час}}$$

Содержание углекислоты в газе изменялось от 2 до 48%.

Различная концентрация данного компонента достигалась изменением концентрации азота (как инертного газа) в смеси. Общая скорость газового потока оставалась при этом постоянной.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что с увеличением содержания CO_2 в газе от 2 до 48% скорость реакции (W) уменьшалась

$$\text{с } w=0,141 \frac{\text{ммоль } H_2}{\text{литр} \cdot \text{мин} \cdot \text{г} \cdot \text{кат-ра}}$$

$$\text{до } w=0,089 \frac{\text{ммоль } H_2}{\text{литр} \cdot \text{мин} \cdot \text{г} \cdot \text{кат-ра}}$$

Степень конверсии CO снижалась при этом от 0,038 до 0,027.

Выяснение влияния разбавления смеси водородом проводилось при тех же условиях, что и опыты с углекислотой. Содержание водорода в смеси изменялось от 0 до 47%. Из анализа экспериментального материала следует, что при постоянном времени контакта ($\tau=0,31$ сек) водород тормозит реакцию. Эта серия опытов показала, что скорость протекания

реакции конверсии окиси углерода зависит от состава исходного газа.

Последующими исследованиями была установлена активность кокса лисичанского угля по отношению к реакции конверсии окиси углерода при следующих температурах: 300° , 400° , 500° , 600° , 700° , 800° .

Из анализа экспериментальных результатов следует, что кокс лисичанского угля является достаточно активным контактом изучаемой реакции в температурном интервале $600-800^\circ$. В этом интервале температур степень превращения CO изменяется от 0,06 до 0,36. Содержание H_2 в конвертированном газе возросло соответственно до 30%, CO_2 до 24%, а концентрация CO уменьшилась до 40%. Это дало нам возможность утверждать, что при наличии кокса данного состава реакция $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ будет оказывать наибольшее влияние на процесс газообразования угля при температурах 600° , 700° , 800° . Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при температурах выше 700° , наряду с исследуемой реакцией, на угольных контактах заметную роль начинают играть реакции взаимодействия CO_2 и H_2O с углеродом топлива.

Это наглядно видно из расчета степеней превращения окиси углерода по изменению концентрации CO , H_2 и CO_2 в конвертированном газе при различных температурах. Равенство $x_{CO}=x_{CO_2}=x_{H_2}$ при температурах 400° , 500° , 600° , 700° свидетельствует о наличии одной реакции конверсии окиси углерода. При 800° этого равенства не наблюдалось. Поэтому кажущаяся энергия активации (12600 кал/моль) реакции конверсии окиси углерода на контакте из кокса лисичанского угля определена нами в температурном интервале $400-700^\circ$.

В четвертой главе представлен экспериментальный материал по исследованию зависимости скорости реакции $CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$ на контакте из золы лисичанского угля от химического состава золы, содержания CO в газе и температуры.

Серия опытов с золой различного химического состава дала нам возможность выявить, какие компоненты, входящие в состав минеральной части угля, определяют его активность по отношению к изучаемой реакции.

Предположив, что окислы железа, находящиеся в золе угля, являются основными активирующими компонентами реакции, проводились опыты на контактах из золы лисичанских углей, доставленных с шахты им. Мельникова. Содержание окислов железа в золе колебалось от 5 до 45%.

В опытах использовались зерна контакта размером 2—3 мм и удельной поверхности 12,4 и 13,5 м²/г.

Исследования с контактами золы проводились на навеске 4,5 г (высота засыпки 1 см) при температуре 500°, объемной скорости 2700 литр./литр. кат-ра · час. и соотношении пар/газ=2:1, т. е. при условиях, характерных для «кинетической области».

В результате этих опытов получена наглядная зависимость состава конвертированного газа и степени конверсии окиси углерода от содержания окиси железа в золе (таблица 1).

Таблица 1.

Зависимость степени конверсии окиси углерода по реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ и состава конвертированного газа от процентного содержания окиси железа в золе (при 500 °С)

Содержание окиси железа в золе в весовых %		Состав сухого конвертированного газа в объемн. %			Степень конверсии x
Fe ₂ O ₃	FeO	CO ₂	CO	H ₂	
5,24	—	0,43	98,95	0,61	0,0043
16,87	—	2,90	93,87	3,30	0,0295
35,20	0,8	3,64	92,70	3,69	0,0377
40,74	—	9,36	81,30	9,29	0,1035
45,60	—	14,90	70,00	15,02	0,1757

По мере роста количества окислов железа в золе степень превращения CO возрастала от 0,0043 до 0,176, содержание CO₂ и H₂ увеличилось до 15%, концентрация CO уменьшилась до 70%. На железо-окисном катализаторе при тех же условиях степень конверсии равнялась 0,86. Поэтому важно было установить влияние отдельных окислов металлов (Al₂O₃; CaO; MgO; Fe₂O₃; Fe₃O₄; SiO₂), присутствующих в золе, на скорость изучаемой реакции.

Для приготовления контактов использовались реактивы соответствующих окислов марки «ХЧ». В качестве SiO₂ брали зерна кварца размером 2—3 мм. Условия опытов были идентичны условиям опытов на золе лисичанских углей.

Опытами с различными окислами металлов установлено увеличение степени превращения окиси углерода при переходе от предыдущего окисла к последующему в ряду Al₂O₃ → CaO → MgO → Fe₂O₃ → Fe₃O₄.

В присутствии SiO₂ при данных условиях реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ не протекает.

Из этих опытов следует, что наиболее активными компонентами золы являются окислы железа. Это экспериментальное исследование подтвердило нашу предпосылку о превалирующем влиянии окислов железа в минеральной части угля на скорость реакции.

Серией опытов, проведенных при 500° на контакте из золы состава: SiO₂—28,3%, Al₂O₃—18,5%, Fe₂O₃—35,2%, FeO—0,8%, CaO—7,5%, MgO—0,7%, SO₃—6,7%, (Na₂O+K₂O)—2,3% с различной концентрацией CO в исходном газе (30%, 47%, 60,0%, 65,0%, 99,9%), обнаружено, что реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ имеет видимый первый порядок по отношению к окиси углерода при концентрации CO до 65,0% (30 ммоль/литр). При дальнейшем увеличении концентрации CO порядок реакции остается близким к единице. Знание порядка реакции позволило предположительно судить о механизме протекания реакции на исследуемых контактах.

Для более полной характеристики процесса конверсии окиси углерода проводились опыты на контакте из золы вышеуказанного состава: SiO₂—14,45%, Al₂O₃—12,02%, Fe₂O₃—40,74%, CaO—15,14%, MgO—0,7% при различных температурах (400°, 500°, 600°, 700°).

На основании анализа экспериментальных данных установлено, что повышение температуры контакта вызывает резкие изменения в составе конвертированного газа в сторону значительного обогащения его водородом (36%). Степень превращения CO изменяется существенно при температурах 500, 600, 700° (x=0,12; x=0,20; x=0,56 соответственно). Этот результат указывает на то, что зола лисичанского угля является активным контактом реакции конверсии окиси углерода в температурном интервале 500—700°.

В случае применения зольного контакта мы получили возможность изучить данную реакцию в «чистом» виде (возможные реакции газификации на угольном контакте были сведены к нулю). Об этом наглядно свидетельствует состав конвертированного газа. При всех исследуемых температурах образовывались эквимолекулярные количества CO₂ и H₂, согласно стехиометрическому уравнению реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Наблюдающееся в процессе опыта потемнение золы происходило, по нашему мнению, за счет фазовых превращений в самой золе (восстановление Fe₂O₃ до низших окислов). Образование металлического железа в условиях опыта при избытке водяного пара маловероятно. Для исследуемой области температур определена кажущаяся энергия активации

(15000 кал/моль) реакции конверсии окиси углерода на взятом контакте.

Сравнение активности угольных контактов по отношению к реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при различных температурах показывает, что на контакте из золы лисичанского угля реакция протекает более интенсивно, чем на контакте из малозольного кокса этого угля и электродного угля.

При сравнительно малых удельных поверхностях контактов (для золы лисичанского угля $d=13,0 \text{ м}^2/\text{г}$, кокса этого угля $d=21,0 \text{ м}^2/\text{г}$, электродного угля $d=5 \text{ м}^2/\text{г}$) значительное различие в степенях превращения CO (при 700° $x=0,56$, $x=0,15$; $x=0,041$ соответственно) обусловлено, по всей вероятности, химическим составом минеральной части угля, в основном содержанием окислов железа.

Этим можно объяснить наблюдавшуюся в опытах Трифоновой К. Б. повышенную активность золы (21,3% Fe_2O_3) лисичанского угля (при 700° $x=0,60$) по сравнению с золой (13,2% Fe_2O_3) подмосковного угля (при 700° $x=0,30$). Удельная поверхность исследуемых контактов была приблизительно одинаковой ($d=14 \text{ м}^2/\text{г}$ и $d=15 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно).

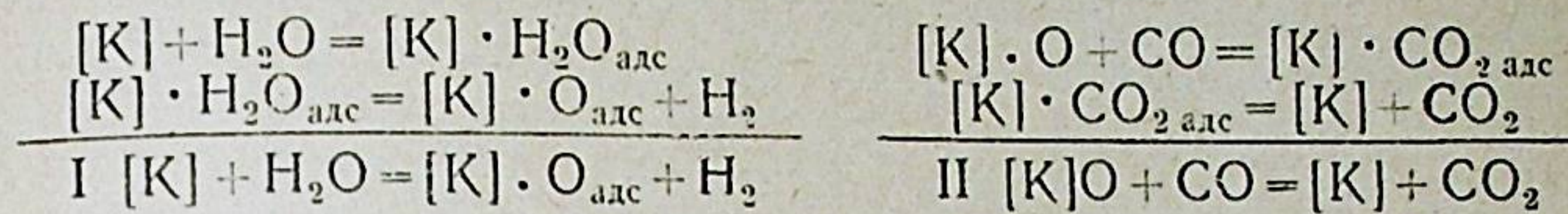
К аналогичному выводу приходим при анализе результатов, полученных на контактах из коксов лисичанского и южноабинского углей (содержание золы A^a соответственно 12,91% и 7,68%), из электродного и березового углей ($A^a=1,28$ и $A^a=3,80\%$).

Березовый уголь с высокоразвитой удельной поверхностью ($d \approx 270 \text{ м}^2/\text{г}$) должен катализировать реакцию $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ в большей степени, чем кокс лисичанского угля с $d=21 \text{ м}^2/\text{г}$.

Однако, практически одинаковый состав (при 600° $\text{CO}_2=5\%$; $\text{CO}=89,9\%$; $\text{H}_2=5\%$) полученного газа указывает на то, что существенное влияние на степень превращения CO в этом случае оказало количество окислов железа в золе кокса лисичанского угля. Спектральным анализом установлено повышенное содержание окислов железа в золе контакта из кокса по сравнению с содержанием их в золе березового угля. Различия в степенях конверсии CO на коксах южноабинского и лисичанского углей (при 600° $x=0,057$, $x=0,03$ соответственно), электродном угле (при 600° $x=0,032$), принимая во внимание их малую удельную поверхность, объясняется в основном химическим составом минеральной части этих контактов.

Кинетические закономерности реакции, найденные на исследуемых контактах, содержащих железо или его окислы, вполне согласуются с характером протекания реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ на железо-окисных катализаторах.

Это дало нам возможность предположить следующий механизм реакции конверсии окиси углерода на угольных контактах:



Отсюда следует, что примеси, присутствующие в угольном контакте, оказывают влияние на скорость реакции, но не изменяют направления ее.

В пятой главе рассматривается применимость экспериментальных результатов, полученных на коксе и золе лисичанских углей, к анализу процесса образования газа в газогенераторах Лисичанской станции «Подземгаз».

Показана также возможность применения методики расчета Н. В. Лаврова, позволяющей учитывать влияние реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ на состав газа и его теплотворность.

Выводы

1. Исследование динамики газообразования при газификации углей в естественных условиях залегания угольных пластов, анализ процесса образования газа в подземных газогенераторах показали, что реакция конверсии окиси углерода протекает в подземном газогенераторе достаточно интенсивно при соответствующих условиях и тем самым оказывает существенное влияние на состав газа и его теплотворность.

2. Из рассмотрения опубликованных работ по кинетике и механизму реакции конверсии окиси углерода следует, что кинетические закономерности реакции на угольном контакте недостаточно изучены. Кроме того, имеющийся в литературе материал по этому вопросу носит противоречивый характер.

3. В настоящей работе исследовано влияние различных факторов (природы углеродистого материала, компонентов реакции и температуры) на скорость реакции конверсии окиси углерода.

а) Опытами, проведенными на коксе лисичанского угля с различной концентрацией CO_2 и H_2 в исходном газе при 500° , при соотношении пар/газ $\approx 2:1$ и объемной скорости $1500 \frac{\text{литр}}{\text{литр} \cdot \text{каг-ра} \cdot \text{час}}$, обнаружено тормозящее влияние CO_2 и H_2 , присутствующих в газе, на скорость реакции.

б) Установлено также, что кокс лисичанского угля является активным контактом по отношению к реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ в температурном интервале $600-800^\circ$. Из зависимости скорости реакции от температуры найдена кажущаяся энергия активации (12600 кал/моль) реакции конверсии окиси углерода на этом контакте.

в) Сопоставление результатов, полученных на исследуемых угольных контактах, показало, что степень протекания реакции конверсии окиси углерода зависит как от удельной поверхности контакта, так и от химического состава золы его.

Установлено, что активность контактов, обладающих незначительной удельной поверхностью (кокс лисичанского и южноабинского углей, электродный уголь, зола лисичанского угля), обусловлена химическим составом минеральной части угольных контактов, в основном содержанием окислов железа. Это подтверждается опытами на контактах из золы различного химического состава и окислов отдельных металлов.

г) Серия опытов на золе с различной концентрацией окиси углерода в исходном газе при соотношении пар/газ = 2:1, температуре 500° , объемной скорости $2700 \frac{\text{литр}}{\text{литр} \cdot \text{кат.} \cdot \text{ра} \cdot \text{час}}$ позволила выявить наблюдаемый порядок реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ по отношению к окиси углерода.

Установлено, что наблюдаемый порядок рассматриваемой реакции близок к единице.

д) Определена кажущаяся энергия активации (15000 кал/моль) реакции конверсии окиси углерода на контакте из золы состава: $\text{SiO}_2-14,45\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3-12,02\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3-40,74\%$, $\text{CaO}-15,14\%$, $\text{MgO}-0,7\%$.

Опытами при различных температурах показано, что зола лисичанского угля является активным контактом реакции конверсии окиси углерода в температурном интервале $500-700^\circ$.

4. На основании анализа результатов опытов, проведенных на коксе и золе лисичанских углей, предполагается, что в подземном газогенераторе реакция конверсии окиси углерода будет протекать тем интенсивнее при благоприятных температурных условиях ($500-700^\circ$) в конце восстановительной зоны газогенератора, чем выше будет содержание окиси железа в золе угля газифицируемого пласта.

5. Обоснована возможность совмещения в одном агрегате — газогенераторе процессов газификации угля и конверсии окиси углерода водяным паром, что делает вероятным получение технологического газа, заданного состава, непосредственно под землей.

6. Экспериментальные результаты по исследованию реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ на контакте из кокса и золы лисичанских углей могут быть применены для изучения процесса газификации твердых топлив водяным паром в наземных газогенераторах.

Результаты основных разделов диссертации опубликованы в журналах:

1. Гребенщикова Г. В., Подземная газификация углей, № 2, 1957.

2. Лавров Н. В., Гребенщикова Г. В., Газовая промышленность, № 1, 1958.

