

На правах рукописи

Курбатова Надежда Андреевна

**Кинетика и механизм реакции каталитической
газификации активированного угля диоксидом
углерода**

05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

02.00.15 - Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре химической технологии углеродных материалов
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

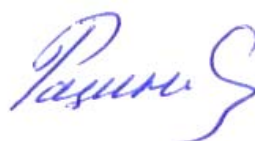
- Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бухаркина Татьяна Владимировна
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
заведующая кафедрой химической технологии углеродных материалов
- Научный консультант: кандидат химических наук
Эльман Александр Рэмович
Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементорганических соединений
научный сотрудник лаборатории 52
- Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Макаров Михаил Глебович
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза
- доктор химических наук, профессор
Цодиков Марк Вениаминович
институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН
заведующий лабораторией «Каталитические нанотехнологии»
- Ведущая организация: Московский государственный университет тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 22 января 2013 г. в 11-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 в Малом актовом зале (МАЗ) РХТУ имени Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «13» декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.08



Разина Г. Н.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Монооксид углерода (СО) – один из важнейших видов сырья для производства химических продуктов: уксусной кислоты, карбоновых кислот, сложных эфиров, карбониллов металлов и других веществ. Однако широкому распространению процессов карбонилирования препятствует отсутствие технологии крупномасштабного производства индивидуального монооксида углерода. В настоящее время в России серийное производство СО существует на двух предприятиях: ОАО «РОЗ» (Редкинский опытный завод, г. Редкино Тверской обл.) и НИИ КМ (г. Москва); оба предприятия используют процесс разложения муравьиной кислоты серной кислотой. Его недостатками являются большие объемы коррозионных жидких сред и стоков, необходимость осушки целевого СО, а также высокая стоимость муравьиной кислоты, закупаемой за рубежом. Относительно небольшие мощности этих производств (6-8 тыс. м³/год) не способны удовлетворить растущие потребности промышленности в СО. Известно также, что ООО "Синтез-ПКЖ" (г. Дзержинск) производит монооксид углерода в объеме 400 м³/ч для собственных нужд методом сжигания пекового кокса в кислороде. Однако получаемый по этой технологии газ содержит лишь 90-91 % монооксида углерода.

Специалистами ООО «Ростхим» (г. Москва) создана опытно-промышленная установка [1], которая позволяет получать монооксид углерода чистотой до 98 % путем некаталитической газификации углеродных материалов диоксидом углерода (1).



Однако производительность установки (до 2 м³/ч) относительно невелика, что ограничивает ее использование для промышленных процессов. Кроме того, необходимую степень чистоты СО можно получить только при достаточно высоких температурах, что обуславливает повышение энергозатрат при осуществлении процесса, а также затрат на изоляцию аппарата и охлаждение выходящего потока газа. В то же время известно, что применение катализаторов в ре-

акции (1) позволяет значительно увеличить производительность процесса. Согласно литературным данным, хорошую каталитическую активность проявляют переходные металлы (Fe, Co, Ni, Zn) и их оксиды. Несмотря на большой объем имеющихся данных по изучению активности указанных катализаторов, в литературе отсутствуют работы по детальному изучению кинетики реакции каталитической углекислотной газификации угля; предложенные механизмы, как правило, являются упрощенным объяснением каталитического эффекта и не раскрывают сути процесса; отсутствуют кинетические модели, пригодные для расчета промышленных реакторов.

Поэтому **целью** данной работы является детальное изучение кинетики и механизма реакции каталитической газификации угля под действием CO_2 и получение модели, пригодной для последующего расчета опытно-промышленного реактора производства CO, а также поиск путей дальнейшего совершенствования процесса.

Научная новизна работы заключается в следующем: (1) получены кинетические модели, адекватно описывающие как каталитическую, так и некаталитическую реакцию до глубоких (~100 %) степеней превращения CO_2 с учетом обратимости процесса и образования упорядоченных углеродных структур; (2) обнаружено возникновение углеродных волокон в процессе каталитической газификации, и предложен механизм их образования вследствие диспропорционирования CO на частицах никелевого катализатора с последующим формированием графитоподобных фаз; (3) установлено, что при высокой степени превращения углеродного материала частицы катализатора агрегируют и теряют контакт с поверхностью, что приводит к торможению реакции.

Практическая значимость работы заключается в следующем: (1) разработаны научные основы эффективного одностадийного процесса получения CO высокой чистоты (до 99,5 %) в отсутствии жидких сред и побочных продуктов, являющегося перспективным методом переработки парникового газа (CO_2) и возобновляемых источников углеродного сырья; (2) показана возможность зна-

чительного увеличения производительности процесса получения СО методом каталитической углекислотной газификации угля; **(3)** предложены адекватные кинетические модели, пригодные для расчета и проектирования укрупненной установки синтеза СО; **(4)** предложены методики регенерации и промотирования катализатора; **(5)** показано, что введение катализатора позволяет газифицировать даже низкопористые углеродные материалы, которые малоактивны в процессах некаталитической переработки.

Апробация работы: основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: Международная научная конференция по аналитической химии и экологии (Алматы, Казахстан, 2010 г.); XXIV Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2010» (Москва, 2010 г.); Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 2011 г.); XXV Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» (Москва, 2011 г.), а также на межинститутском семинаре по катализу ИХФ РАН (Москва, 2009 г.).

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в следующем: выработке направлений и постановке задач исследования; выполнении экспериментальных работ; анализе, количественной обработке и интерпретации полученных данных; написании материалов для публикаций; выступлениях с докладами на конференциях и семинарах.

На защиту выносятся: **(1)** кинетические модели процессов каталитической и некаталитической газификации БАУ-А диоксидом углерода до глубоких (~100 %) степеней превращения CO_2 ; **(2)** механизмы каталитической и некаталитической газификации БАУ-А диоксидом углерода; **(3)** варианты совершенствования процесса углекислотной газификации угля (введение катализаторов и промоторов, организация автотермического режима, возможность использования дешевых видов углеродного сырья для каталитического процесса).

Краткое содержание работы

Диссертация состоит из введения, семи основных глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 142 страницы, в том числе 85 рисунков, 20 таблиц и библиография из 138 наименований.

В главе (1) представлен анализ состояния исследований в области газификации угля диоксидом углерода. В результате анализа литературных данных показано, что получение монооксида углерода путем газификации угля диоксидом углерода является перспективным, но недостаточно изученным процессом. Предложенные кинетические модели рассматривают, как правило, превращение угольной массы, не рассматривают изменение состава газовой фазы и не пригодны для расчета промышленных реакторов. Предложенные механизмы являются гипотетическими, не подтвержденными изучением кинетики процесса. Установки для получения СО являются лабораторными реакторами небольшой производительности.

В главе (2) приведены методики эксперимента и анализа. Изучение кинетики реакции и каталитической активности добавок проводили в проточном кварцевом реакторе в интервале температур 500-1000 °С. Реактор обогревали при помощи электрической печи (рис. 1). Для указанного реактора были определены границы изотермической зоны, для каталитической и некаталитической

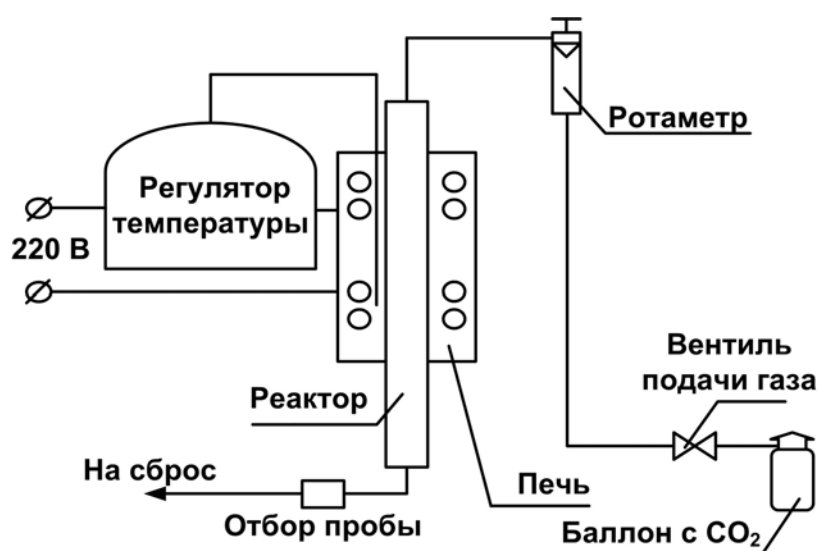


Рис. 1. Схема установки для изучения газификации угля

реакций определены границы кинетической области, рассчитан материальный баланс.

Состав газа на выходе реактора анализировали при помощи газового хроматографа ЛХМ-80 с детек-

тором по теплопроводности. Фазовый состав образцов угля до и после каталитических экспериментов изучали при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3. Съемка микрофотографий образцов проводилась на микроскопах Quanta 3D (компании FEI) и Carl Zeiss NVision 40. Адсорбционные характеристики угля определяли путем математической обработки изотерм адсорбции бензола на активированном угле. Для проведения термического анализа использовали термоаналитический комплекс «Du Pont - 9900», состоящий из термовесов ТГА-951 и модуля термического анализа ДТА-1600. Запись спектров рентгеновского поглощения проводилась на станции EXAFS источника синхротронного излучения РНЦ "Курчатовский институт". Приведенные в работе концентрации катализаторов представлены в виде массовых процентов, концентрации газов – в виде мольных процентов.

В главе (3) рассмотрен процесс некаталитической газификации угля диоксидом углерода. Микрофотографии показывают, что уголь имеет ячеистую структуру, оставшуюся, по-видимому, от исходного растительного материала (рис. 2). По результатам кинетических экспериментов методом дискриминации гипотез была получена кинетическая модель некаталитического процесса (2), адекватно описывающая экспериментальные данные (рис. 3).

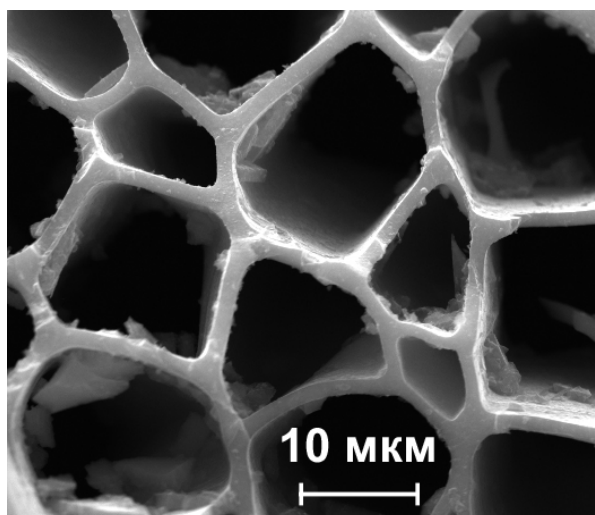


Рис. 2. Микрофотография БАУ-А до реакции

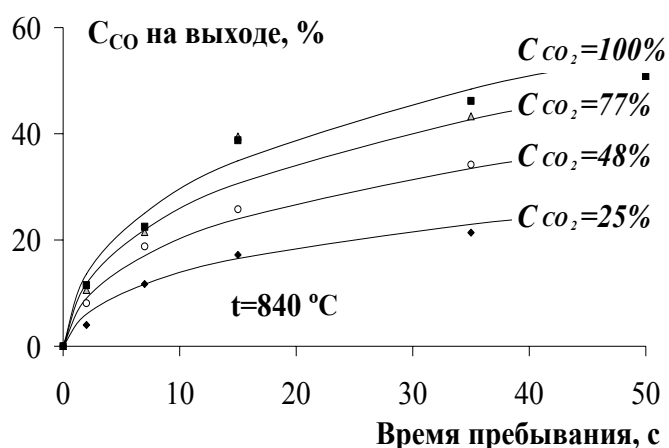


Рис. 3. Кинетика некаталитической реакции. Точки – эксперимент, линии – расчет по модели (2)

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = k_1 \cdot \frac{C_{CO_2}}{1 + b' \cdot C_{CO}} - k_{-1} \cdot \frac{C_{CO}^2}{1 + b' \cdot C_{CO}} \quad (2)$$

Для некаталитической реакции определены энергетические параметры в диапазоне температур 800-1000 °С (табл. 1).

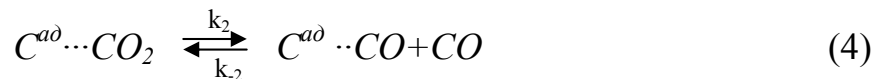
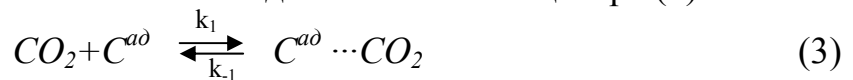
Таблица 1 – Энергетические параметры некаталитической реакции

Константа	$E_{акт}, \left[\frac{кДж}{моль} \right]$	$ln(k_0)$
k_1	324	33,7
k_{-1}	148	15,9
b'	70	14,8
$\Delta H_{r,T}^\circ = 176$ кДж/моль		

Таблица 2 – Энергетические параметры каталитической реакции

Константа	$E_{акт}, \left[\frac{кДж}{моль} \right]$	$ln(k_0)$
k_1	196	29,3
k_{-1}	24,2	11,4
b	148	27,8
$\Delta H_{r,T}^\circ = 171,8$ кДж/моль		

Предложен следующий механизм некаталитической реакции: адсорбция двуокиси углерода на активном центре C^{ad} (3), взаимодействие активированной молекулы с углеродом с образованием газообразного CO – лимитирующая стадия (4), десорбция молекулы CO и освобождение активного центра (5):



В главе (4) рассмотрено введение в реакцию газификации различных добавок. Изучались системы с нанесенным на уголь и механически смешанным с ним катализатором. Опыты показали, что механическое смешение железа, никеля, цинка и оксида цинка с углем при температурах 600-800 °С не дает значительного эффекта, по-видимому, из-за отсутствия контакта между частицами угля и катализатора (рис. 4).

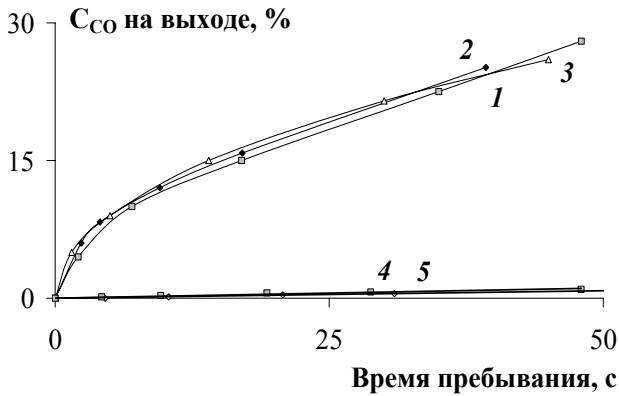


Рис. 4. Влияние добавок при смешении с БАУ-А: $t=800^{\circ}\text{C}$: 1 – без добавок; 2 – 10 % ZnO; 3 – 10 % Zn; $t=600^{\circ}\text{C}$: 4 – без добавок; 5 – 10 % Ni

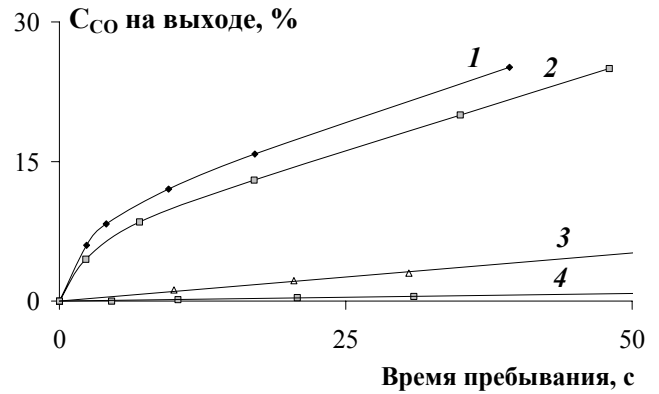


Рис. 5. Влияние добавок при нанесении на БАУ-А: $t=800^{\circ}\text{C}$: 1 – 10 % ZnO; 2 – без добавок; $t=600^{\circ}\text{C}$: 3 – 14 % $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 – без добавок

Нанесение катализатора проводили пропиткой БАУ-А раствором соли (как правило, нитрата) соответствующего металла с последующим разложением соединения при температуре $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$. Нанесенные оксиды железа и цинка не проявили заметной активности (рис. 5). Однако нанесенные никель и кобальт проявили значительно более высокую (и сходную) каталитическую активность (рис. 6). Методом термического анализа показано, что введение никелевого катализатора смещает процесс газификации в низкотемпературную область. Для дальнейшего изучения кинетики и механизма был выбран никелевый катализатор.

В главе (5) описываются кинетика и механизм каталитической углекислотной газификации угля с нанесенным никелем. При разложении нитрата никеля, нанесенного на активированный уголь, происходит восстановление его до металла.

По результатам кинетических экспериментов методом дискриминации гипотез была получена кинетическая модель (6), адекватно описывающая экспериментальные данные (рис. 7).

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = C_k \cdot \left(k_1 \cdot \frac{C_{CO_2}}{1+b \cdot C_{CO_2}} - k_{-1} \cdot \frac{C_{CO}^2}{1+b \cdot C_{CO_2}} \right) \quad (6)$$



Рис. 6. Влияние добавок при нанесении на БАУ-А, $t=700^{\circ}\text{C}$: 1 – 5 % Со; 2 – 5 % Ni; 3 – без добавок

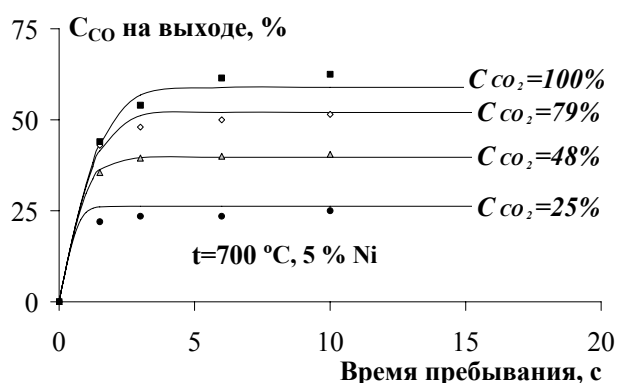


Рис. 7. Кинетика каталитической реакции. Точки – эксперимент, линии – расчет по модели (6)

Для каталитической реакции в интервале температур $550\text{-}775^{\circ}\text{C}$ были определены энергетические параметры (табл. 2). Значение энергии активации каталитической реакции оказалось более чем в 1,5 раза меньше значения для некаталитической реакции (табл. 1).

Полученные значения $\Delta H_{r,T}^{\circ}$ для каталитической и некаталитической реакций различаются на несколько кДж/моль (табл. 1 и 2). Это может быть связано с тем, что значения $\Delta H_{r,T}^{\circ}$ для каталитической и некаталитической реакций определены для различных температурных интервалов (теплота реакции зависит от температуры), а также с различием свойств угля, газифицируемого в каталитической и некаталитической реакции, и образованием волокнистого углерода в присутствии никеля.

На рисунках 8 и 9 приведено сравнение эффективности каталитического и некаталитического процессов, обеспечивающих получение СО с концентрацией 98 %. Рис. 8 показывает, что при температуре 950°C (обеспечивающей равновесную концентрацию СО 98 %) производительность каталитического процесса в 125 раз выше, чем некаталитического (о чем свидетельствует соотношение значений времени пребывания, необходимых для достижения содержания СО 98 %). С другой стороны, для обеспечения той же производительности некаталитического процесса его необходимо проводить при температуре на 240°C выше – при 1190°C (рис. 9), что подтверждает эффективность применения катализатора для углекислотной газификации угля.

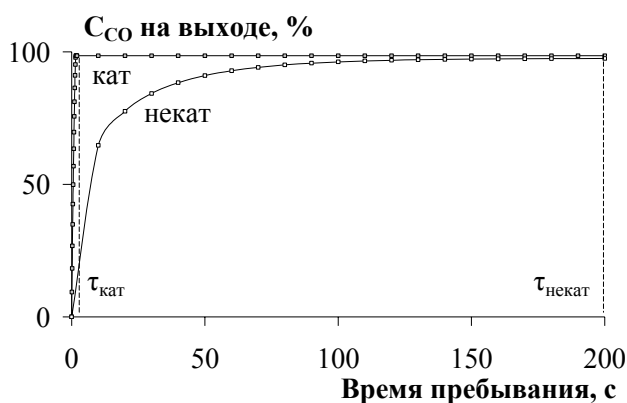


Рис. 8. Сравнение производительности каталитического (5 % Ni/C) и некаталитического процессов при 950 °С

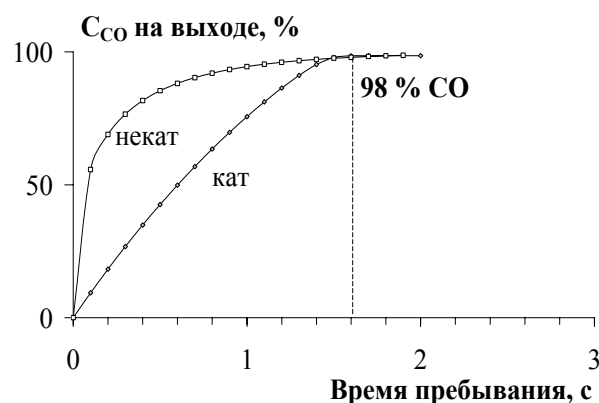


Рис. 9. Сравнение производительности каталитического (5 % Ni/C) процесса при 950 °С и некаталитического при 1190 °С

При изучении образца угля с нанесенным Ni после реакции газификации методом рентгенофазового анализа была обнаружена новая фаза с углом отражения $2\theta \sim 26,1$ градуса (рис. 10 б), характерным для графитоподобных структур. Графитоподобная фаза обнаружена также при проведении обратной реакции – диспропорционирования CO – в присутствии нанесенного катализатора Ni/C (рис. 11 б).

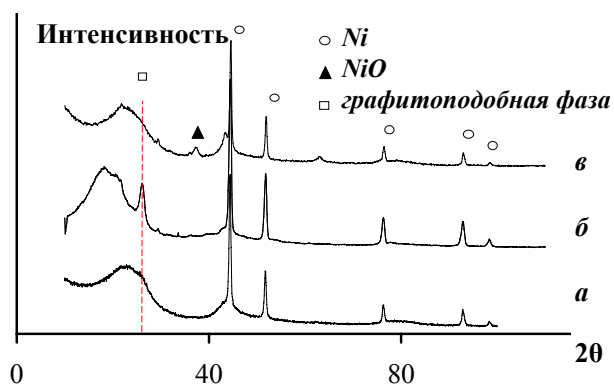


Рис. 10. Дифрактограммы образцов Ni/C: (а) до реакции; (б) после прямой реакции вблизи равновесия ($X_{\text{БАУ}}=50\%$, 800 °С), (в¹) - после прямой реакции вдали от равновесия ($X_{\text{БАУ}}=50\%$, 650 °С)

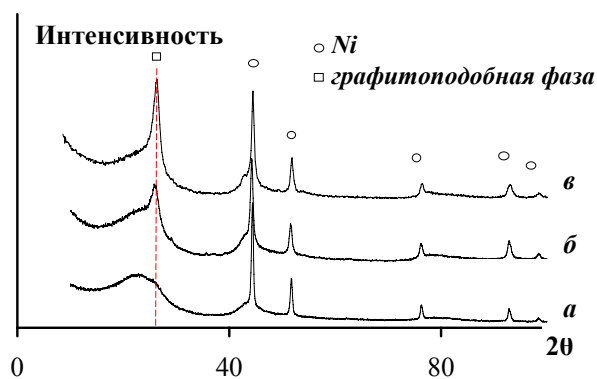


Рис. 11. Дифрактограммы образцов Ni/C (а) до реакции; (б) после обратной реакции вблизи равновесия (прирост массы угля на 25 %); (в) после обратной реакции вдали от равновесия (прирост массы угля на 25 %)

¹ Фаза оксида никеля NiO, наблюдаемая в данном образце, возникла, по-видимому, за счет окисления Ni кислородом воздуха [2]

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 12), графитоподобные структуры представляют собой углеродные волокна (УВ) диаметром 40-100 нм, степенью графитизации до 45 %, содержащие до 80 графеновых слоев. Для проведенных экспериментов в используемом реакторе каталитическая реакция в широком диапазоне температур протекает в условиях, близких к равновесным. Для того чтобы определить, в какой реакции (прямой или обратной) образуется волокнистый углерод, газификация была проведена в условиях протекания прямой реакции в отсутствие обратной (малая концентрация СО) и обратной реакции в отсутствие прямой (малая концентрация СО₂). Дифрактограммы образцов после протекания прямой и обратной реакций вдали от равновесия (рис. 10 в и рис. 11 в) показывают, что волокнистый углерод является продуктом обратной реакции, а в прямой реакции не образуется.

Предложен следующий механизм каталитической реакции: активация углерода за счет его растворения в никеле и диффузии сквозь Ni частицу аналогично [3] (7), активация диоксида углерода на каталитическом центре газификации (8), взаимодействие активированной молекулы СО₂ с углеродом С* с образованием газообразного СО (9), десорбция молекулы СО и освобождение никелевого центра (10):

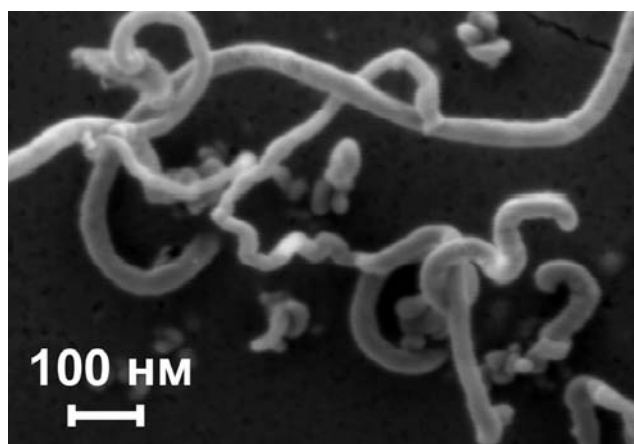
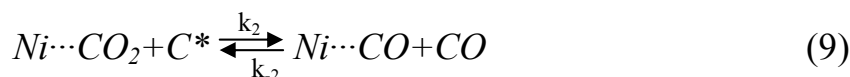
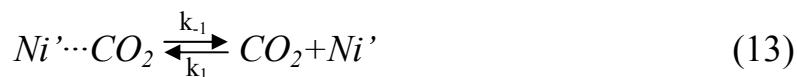
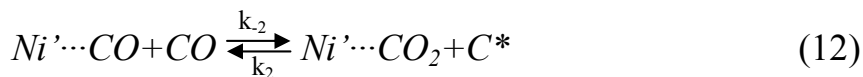


Рис. 12. Микрофотографии углеродных волокон, полученных при проведении диспропорционирования СО. 5 % Ni, 650 °С

Как было указано, волокнистый углерод является продуктом диспропорционирования CO. По-видимому, диспропорционирование протекает независимо на других активных никелевых центрах. Поэтому предложенный механизм следует дополнить следующими уравнениями: адсорбция CO на никелевых центрах роста УВ (11), диспропорционирование монооксида углерода с образованием активной частицы углерода C* (12), десорбция образовавшегося CO₂ и освобождение Ni' центра (13), растворение и диффузия через никель активных частиц C* к центрам роста УВ и образование волокнистого углерода (14):



Уравнение (6) полностью адекватно механизму (7-14) в предположении, что лимитируют процесс стадии (9) и (12).

В главе (6) предложены пути совершенствования процесса углекислотной газификации угля. После определенного периода стационарной работы происходит падение активности катализатора, в результате чего каталитическая реакция прекращается, и далее скорость процесса газификации определяется протеканием некаталитической реакции. Зависимость продолжительности стационарной работы катализатора от содержания нанесенного никеля показана на рис. 13. Согласно результатам рентгенофазового анализа, размер частиц никеля увеличивается с ростом глубины превращения угля (табл. 3). В то же время, с помощью метода XANES не обнаружено образования углеродных дефектов в кристаллической структуре никеля, которые могут приводить к потере каталитической активности. Таким образом, причинами дезактивации катализатора могут являться укрупнение (спекание) его частиц, вызывающее непропорциональное падение каталитической активности и исчезновение контакта между углем и катализатором.

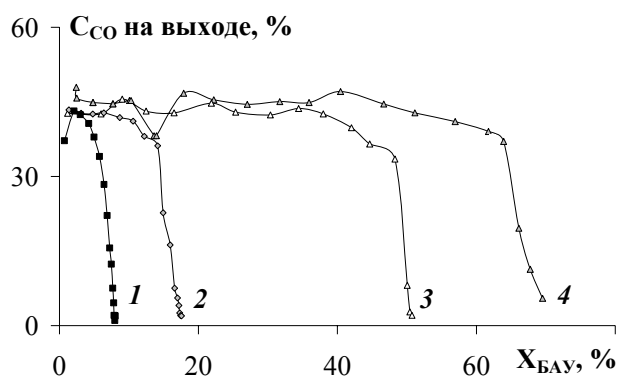


Рис. 13. Зависимость максимальной конверсии угля $X_{\text{БАУ}}$ от содержания катализатора: 1 – 0,5 %; 2 – 1 %; 3 – 5 %; 4 – 5 % (+1 % SiO_2) $t=650\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3 – Увеличение значения области когерентного рассеяния (ОКР) с ростом степени превращения угля

Степень превращения, %	ОКР, Å
До реакции, ($X_{\text{БАУ}}=0$)	80
40	400
50	300
70	1245

Известно, что введение SiO_2 в никелевый катализатор при получении углеродных волокон увеличивает срок службы катализатора [4]. Для увеличения глубины превращения угля при каталитической газификации катализатор 5 % Ni/C был промотирован введением 1 % SiO_2 .

В результате удалось увеличить глубину превращения угля до 70 % (рис. 13). По-видимому, текстурный промотор располагается между частицами никеля и не дает им слипаться, что и обеспечивает большую степень превращения угля без потери активности.

Показана возможность регенерации катализатора путем растворения никеля из отработанного углеродного материала в азотной кислоте с последующим переосаждением на новую порцию угля.

С целью снижения энергозатрат процесса газификации БАУ-А была изучена возможность добавления кислорода в углекислый газ. Использование кислорода позволяет увеличить скорость суммарной (O_2+CO_2) газификации угля как в отсутствие (рис. 14), так и в присутствии катализатора (рис. 15) особенно, низких температурах. При использовании ~45 % кислорода реакция проходит в автотермическом режиме. К преимуществам такого процесса в сравнении с бескислородной газификацией можно отнести снижение энергозатрат и равномерный прогрев углеродного материала по радиусу реактора.

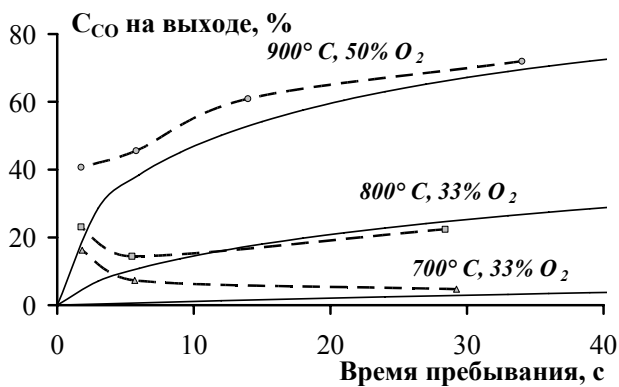


Рис. 14. Влияние добавок кислорода в некаталитической реакции: пунктирные линии – эксперимент с добавлением O₂; жирные линии – расчет по модели (2) без O₂

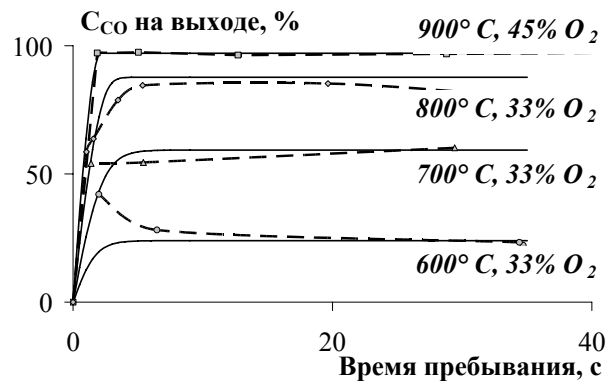


Рис. 15. Влияние добавок кислорода в каталитической реакции, 7 % Ni: пунктирные линии – эксперимент с добавлением O₂; жирные линии – расчет по модели (6) без O₂

Было проведено сравнение активности различных углеродных материалов в реакции углекислотной газификации. С целью получения монооксида углерода высокой чистоты следует использовать угольный материал с высоким содержанием углерода во избежание появления примесей в продукте. Была рассмотрена газификация обожженного графитируемого материала (ОМ), пекового кокса (ПК), графитированного материала (ГМ), натурального графита (Г) как без добавления (рис. 16), так и с добавлением катализатора (рис. 17). Активированный уголь БАУ-А проявляет бóльшую активность, чем прочие углеродные материалы с добавлением и без добавления катализатора. По-видимому, это связано с развитой удельной поверхностью активированного угля по сравнению другими испытанными материалами. Согласно проведенным измерениям, удельная поверхность активированного угля равна 470 м²/г. В то же время, введение катализатора позволяет газифицировать с приемлемой скоростью даже такие низкопористые углеродные материалы, как графит и пековый кокс. Это показывает возможность переработки дешевых отходов коксохимической и углеродной промышленности.

В главе (7) приведены рекомендации по разработке технологии производства СО газификацией угля.

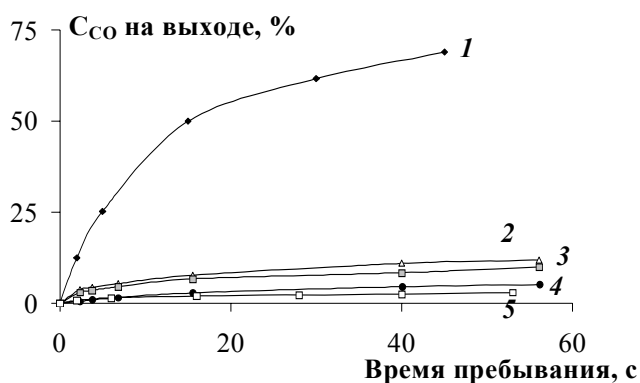


Рис. 16. Активность различных углеродных материалов в реакции газификации, 900 °С (для БАУ-А – 880 °С): 1 – БАУ-А, 2 – ОМ, 3 – ПК, 4 – ГМ, 5 – Г

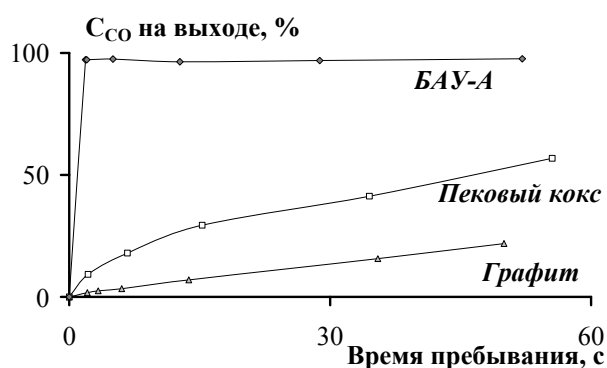


Рис. 17. Активность различных углеродных материалов в реакции каталитической газификации (5 % Ni, 900 °С)

Выводы

1. В результате изучения кинетики каталитической и некаталитической реакций углекислотной газификации активированного угля БАУ-А получены кинетические модели, адекватные экспериментальным данным, и предложены схемы механизма процесса. Анализ моделей показал, что механизм каталитической газификации угля предполагает диффузию углерода сквозь квазижидкую частицу никеля с образованием активного углерода; выйдя на поверхность частицы катализатора, активный углерод взаимодействует с углекислым газом с образованием целевого СО. Одновременно обратная реакция каталитического диспропорционирования СО обуславливает "встречную" диффузию образующегося углерода, что приводит к формированию углеродных волокон. Применение никелевого катализатора позволяет снизить энергию активации прямой реакции с 324 кДж/моль для некаталитической реакции до 196 кДж/моль в присутствии Ni.

2. Изучено влияние добавок никеля, кобальта, железа, цинка и их оксидов на процесс углекислотной газификации угля. Установлено, что в выбранных условиях смешение угля с порошками металлов или оксидов практически не оказывает влияния на процесс газификации. В то же время, нанесение соединения металла на уголь оказывает значительное влияние на процесс газификации в зависимости от вида добавки. Наибольшей активностью в интенсификации процесса газификации угля обладают нанесенные никель и кобальт. Использование

1% никеля позволяет при температуре 500 °С увеличить начальную скорость реакции почти в 12000 раз; производительность катализатора достигает 835 ч⁻¹ (900 °С, 5% Ni, 45 % O₂).

3. Методами РФА и СЭМ обнаружено, что в присутствии никеля в ходе процесса газификации угля образуются графитоподобные углеродные структуры, в основном, представляющие собой нановолокна. Установлено, что нановолокна образуются только в результате обратной реакции диспропорционирования СО, их диаметр составляет 40-100 нм и сравним с размерами нанесенных частиц никеля, а число графеновых слоев достигает 80.

4. Установлено, что дезактивация катализатора происходит в результате укрупнения и потери контакта частиц никеля с углеродным материалом. Однако срок службы катализатора можно увеличить путем его промотирования оксидами, препятствующими агрегированию частиц металла на поверхности: так, добавление 1 % SiO₂ увеличивает конверсию угля с 50 до 70 %. Показано, что наиболее активны микропористые угли (размер пор 5-10 нм), а уменьшение удельной поверхности материала приводит к снижению скорости каталитического процесса.

5. Весьма перспективным способом повышения эффективности процесса углекислотной газификации угля с получением СО является введение добавок кислорода в исходный СО₂. Так, добавление 45 % кислорода приводит к возникновению автотермического режима, что позволяет снизить энергозатраты и обеспечить равномерный прогрев углеродного материала по радиусу реактора, не снижая чистоту СО.

6. Предлагаемая технология одностадийного каталитического процесса получения оксида углерода позволяет обеспечить высокое качество товарного СО "за один проход" с содержанием основного вещества до 99,5 % и значительно поднять производительность процесса по сравнению с некаталитическим вариантом. Продукт не требует затрат на его осушку и очистку. Простота технологии дает возможность быстрого освоения процесса любым, даже непрофильным, предприятием.

Список цитируемой литературы

1. Устройство для получения монооксида углерода из углеродных материалов: пат. № 2324647 Рос. Федерация. № 2006126553/15, заявл. 21.07.2006, опубл. 20.05.2008.
2. Wang S., Lu G.Q. // Carbon. 1998. V. 36. P. 283-292.
3. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. М.: Техносфера, 2003. 336 с.
4. Ermakova M. A., Ermakov D. Yu. // Catalysis today. 2002. V. 77. P. 225-235.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах

1. Эльман А.Р., Курбатова Н.А. Патент РФ 2427533 «Способ получения монооксида углерода (варианты)». Приоритет от 12.03.2010.
2. Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. Применение катализаторов для газификации угля диоксидом углерода // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24 № 5 (110). С. 27-32.
3. Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. Применение рентгенофазового анализа для изучения характеристик углеродных нанотрубок при газификации угля диоксидом углерода // Вестник КазНУ. 2010. № 4 (60), С. 201-208.
4. Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. Применение катализаторов для газификации угля диоксидом углерода // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 5, С. 753–763.
5. Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. Кинетика и механизм каталитической газификации угля диоксидом углерода // Сборник тезисов Российского Конгресса по катализу «Роскатализ», Новосибирск, 2011. Т. 1, С. 194.
6. Курбатова Н.А., Эльман А.Р., Бухаркина Т.В. Образование волокнистых наноструктур в процессе углекислотной газификации угля // Успехи в химии и химической технологии. 2011. Т. 25. № 5 (121). С. 30-34.