

## Каталітична газифікація водно-вугільної суспензії за надкритичного тиску

*Р.В. Корж, В.А. Бортишевський, В.Г. Бурдейний*

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Досліджено процес газифікації 30 % водної суспензії бурого вугілля в діапазоні температур 260–450 °С і тисків 8,0–24,0 МПа в присутності каталізаторів різної природи (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Показано, що в температурному діапазоні 330–450 °С за надкритичного тиску 24,0 МПа найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю (20,5; 95,73; 201,56 мг/год відповідно) досягаються при 400–450 °С в присутності Ca(OH)<sub>2</sub>.

Зрослий останніми роками інтерес до процесів газифікації водних суспензій вуглецевої сировини (вугілля і/або біомаси) за надкритичних умов [1–3] зумовлений перспективами отримання на першій стадії цінної сировини для хімічної та нафтохімічної промисловості – біосинтез-газу. Останній на другій стадії можна перетворювати на метанол та/або спирти C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, етери, бензинове і дизельне палива [4, 5] або отримувати водень [6–8].

Традиційні процеси газифікації здійснюються в температурному діапазоні 800–1000 °С [9]. Нижньої температурної межі дотримуються для досягнення достатньої швидкості газифікації біомаси, верхньої – вугілля більшості сортів [9–11].

Одним зі способів зниження робочої температури хімічного процесу є заміна реакційного середовища з газу або рідини на надкритичний флюїд, коли зникають відмінності між газом і рідиною. У процесах газифікації водних суспензій у стан надкритичного флюїду переводять один із реагентів газифікації – воду, яка характеризується високими значеннями критичних параметрів: температура  $T_K = 374$  °С, тиск  $P_K = 22,1$  МПа і густина  $\rho_K = 320$  кг/м<sup>3</sup> [12].

Рідка вода за стандартних умов ( $T = 25$  °С,  $P = 0,1$  МПа) має високу діелектричну сталу ( $\epsilon = 78,5$ ) за високої густини  $\rho = 997$  кг/м<sup>3</sup>. Вона дуже слабо змішується з вуглеводнями та газами, але добре розчиняє солі.

Вода за тиску вищого від критичного і температури понад 200 °С (так звана гаряча стиснена вода [12]) декілька разів змінює свої властивості. Зокрема, показано, що під тиском 25 МПа при нагріванні до 200–300 °С густина гарячої стисненої води повільно знижується до 840–730 кг/м<sup>3</sup>; діелектрична проникність  $\epsilon$  падає від 40 до майже 20 при зростанні на 3 порядки константи дисоціації води  $K_d$  (з  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$ ) [13, 14].

Подальше нагрівання від 300 °С до критичної температури знижує густина води більше, ніж удвічі, з подальшим зменшенням діелектричної сталості до  $\epsilon = 10$ . Субкритична вода виявляє підвищену розчин-

ність органічних сполук. Константа дисоціації води  $K_d$  в межах означеного температурного діапазону повертається до попереднього рівня.

За надкритичних температури і тиску густина води стає нижчою 300 кг/м<sup>3</sup>, діелектрична стала знижується до 6 [13, 15], що близько до відносної діелектричної сталості метиленхлориду за стандартних умов. Через це надкритична вода є поганим розчинником для іонних сполук типу неорганічних солей [16], але повністю змішується з багатьма органічними сполуками і газами [14, 17, 18]. Вище від критичної температури  $K_d$  різко знижується до  $10^{-21}$ , але наростає з підвищенням тиску. Аналіз зміни  $K_d$  в означених температурних діапазонах дає змогу передбачити, що у субкритичному стані вода є джерелом іонів H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> і OH<sup>-</sup>, які ініціюють іонні реакції, а в надкритичному стані молекули води вступають в реакції, які реалізуються за радикальним механізмом через утворення радикалів H· і ·OH [19, 20].

Участь цих часточок у механізмі газифікації передбачає значний вплив каталізаторів, які генерують вищезазначені часточки [21–23]. Так, каталізаторами надкритичної парової газифікації (600–700 °С, 23–30,0 МПа) вуглецевої сировини (як вугілля, так і біомаси) до водню можуть бути сполуки заліза (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [24–27], металічні і нанесені на носій Ni [28–31], Rh, Ru, Pt, Pd [22, 32, 33], оксиди церію [34, 35] і молібдену [33], сполуки лужних і лужноземельних металів (Na, K, Cs, Ca, Mg) [28, 30, 36–38], а також вуглець [39, 40]. Газифікацію біомаси та/або вуглецевих сполук до метану за температури близької до критичної (350–400 °С, 30,0–56,0 МПа), здійснюють в присутності, як правило, карбонатів калію і кальцію [39, 41]. Газифікацію у гарячій стисненій воді (215–265 °С, 29,0–56,0 МПа) досліджували на прикладі модельних сполук біомаси типу глюкози, сорбітолу, метанолу та гліколю в присутності твердих каталізаторів (Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir) [39, 42, 43]. Газифікацію вугілля нижче 380 °С не досліджували [44, 45].

Ця стаття присвячена порівняльному дослідженню активності каталізаторів різної природи у газифікації

Таблиця 1. Результати аналізів бурого вугілля (Олександрійське родовище, Україна), масова частка, %

Технічний аналіз			Елементний аналіз				
Вологість,	Органічна частина,	Зола,	C,	H,	S,	N,	O, (за залишком)
2,7	72,5	24,8	62,66	6,0	4,96	0,98	25,4

водної суспензії бурого вугілля за надкритичного тиску в суб- і надкритичному діапазоні температур.

#### Матеріали і методи дослідження

Як модельну вуглецеву сировину досліджували буре вугілля Олександрійського родовища (Україна) з характеристиками, наведеними у табл. 1.

Вугілля у вигляді водної суспензії (мас. частка 30 %) газифікували в присутності каталізаторів двох типів: промислових лужних – гідроксидів натрію (NaOH) і кальцію (Ca(OH)<sub>2</sub>) і синтезованого в лабораторних умовах біфункціонального – алюмонікельмолібденового (АНМ). Методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) показано, що у зразках АНМ, підготовлених для спектрального дослідження відновленням у реакторі потоком водню при 350 °С протягом 4 год із наступною пасивацією парами води у потоці аргону, енергія зв'язку електронів рівня Ni 2p дорівнює ~856,3 еВ, що відповідає E<sub>зв</sub> Ni 2p<sub>3/2</sub> у оксиді Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в якому нікель знаходиться у максимально окисненому стані Ni<sup>3+</sup> (табл. 2) [46]. Енергія зв'язку електронів рівня Mo 3d<sub>5/2</sub> для пасивованого каталізатора має три значення: 229,3 еВ, що відповідає діоксиду молібдену MoO<sub>2</sub> зі ступенем окиснення молібдену Mo<sup>4+</sup>; 230,6 еВ, що можна віднести до частково відновленого оксиду Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> зі ступенем окиснення молібдену 5 < n < 6, який характеризується кисневими вакансіями; 232,6 еВ, що дорівнює E<sub>зв</sub> остовних електронів Mo 3d<sub>5/2</sub> у MoO<sub>3</sub> (Mo<sup>6+</sup>). Співвідношення елементів у приповерхневому шарі становить: Ni : Mo : Al : O = 2,8 : 16,3 : 12,3 : 68,6, отже, загальний склад приповерхневого шару каталізатора можна подати формулою Ni<sub>2,8</sub>Mo<sub>16,3</sub>Al<sub>12,3</sub>O<sub>68,6</sub>.

Виходячи з даних РФЕС, можна передбачити, що у синтезованому біфункціональному каталізаторі АНМ окисно-відновна складова представлена оксидом ніке-

лю Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кислотна – оксидами молібдену MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> та алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Дослідження газифікації водної суспензії вуглецевої сировини виконували на лабораторній установці надкритичного тиску проточного типу (рис. 1). Воду насосом закачували у реактор (б) до надкритичного тиску води (≥ 22,1 МПа). Після цього за сталого прокачування води нагрівали реактор до заданої температури. Після виходу системи на робочий температурний режим (від 200 до 500 °С) починали подачу в реактор робочої суміші вуглецевої сировини. Остання у складі водного розчину в реакторі за надкритичного тиску і суб- або надкритичної температури піддавалася гідротермальній конверсії. Утворені продукти з реактора подавали у сепаратор (д), де розділяли на газову та рідку фази. Газова фаза містить водень, діоксид і монооксид вуглецю та метан, рідка – неперетворену водно-вугільну суспензію.

Отриману газову фазу після накопичення аналізували газохроматографічно на вміст H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> в газовій фазі ("Chrom-5" (Чехія) з детектором по теплопровідності).

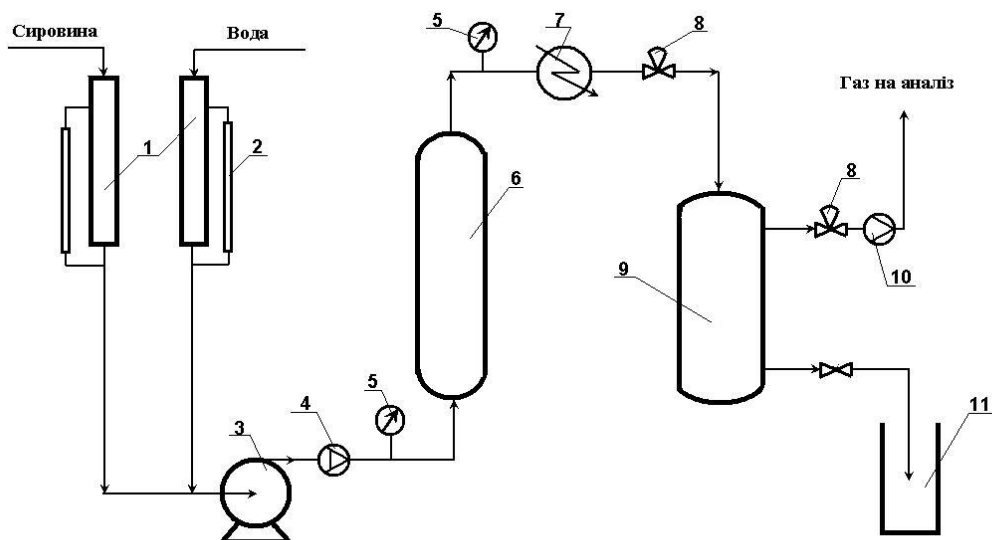
Вплив тиску на некаталітичну конверсію бурого вугілля досліджували при пропусканні водної суспензії вугілля (мас. частка 30 %) крізь реакційну зону при 330 °С з об'ємною швидкістю подачі суспензії 27 см<sup>3</sup>/год. Дослідження впливу температури на перебіг каталітичної гідротермальної газифікації водної суспензії бурого вугілля виконували під тиском 24,0 МПа (надкритичний) в діапазоні 260–450 °С.

#### Результати досліджень та їх обговорення

Експериментально встановлено, що гідротермальна газифікація бурого вугілля за низького тиску і відсутності каталізаторів починається при 200–250 °С з утво-

Таблиця 2. Енергії зв'язку (E<sub>зв</sub>, еВ) остовних електронів для різних фаз у складі пасивованого АНМ каталізатора [46]

Електронний рівень	E <sub>зв</sub> , еВ	Сполука	Довідкові дані [47, 48]	Атомна частка елементів, %	Склад приповерхневого шару каталізатора
Ni 2p	856,3	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	856,3	2,8	Ni <sub>2,8</sub> Mo <sub>16,3</sub> Al <sub>12,3</sub> O <sub>68,6</sub>
Mo 3d	229,3	MoO <sub>2</sub>	229,2	16,3	
	230,6	Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	230,8		
	232,6	MoO <sub>3</sub>	232,6		
Al 2p	74,3	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,2	12,3	
O 1s	531,6	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,6	68,6	
		Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	531,5		
		MoO <sub>3</sub>	531,9		



**Рис. 1.** Принципова технологічна схема установки гідротермальної газифікації вугілля за надкритичних умов: 1 – ємності подачі сировини; 2 – рівнемір; 3 – насос високого тиску; 4 – клапан зворотний; 5 – манометри; 6 – реактор газифікації; 7 – холодильник; 8 – регулятори тиску; 9 – сепаратор; 10 – лічильник газовий; 11 – ємність збору рідкого каталізата і твердої фази.

ренням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (34) і  $CO_2$  (66). З підвищенням тиску температура початкових швидкостей газифікації зсувається в ділянку  $300\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (9–12),  $CH_4$  (8–10) і  $CO_2$  (78–83). Виконаним дослідженням газифікації при  $330\text{ }^\circ\text{C}$  показано (рис. 2), що при переведенні тиску із субкритичної в надкритичну ділянку (на рис. 2 відокремлено пунктиром) наростала швидкість утворення водню у 20 разів (рис. 2, а),  $CO_2$  – майже на 2 порядки (рис. 2, б) і суттєво зростала швидкість утворення метану (рис. 2, в). За усіх досліджених тисків у газоподібному продукті не утворювався монооксид вуглецю. Підвищення тиску забезпечувало прискорення перетворення вуглецю на діоксид вуглецю і метан з 0,27 до 23,5 мг/год (у 78 разів), тобто майже на 2 порядки посилювало його конверсію, але призводило до значного зниження мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  отриманого газу – практично у 5 разів (рис. 2, з).

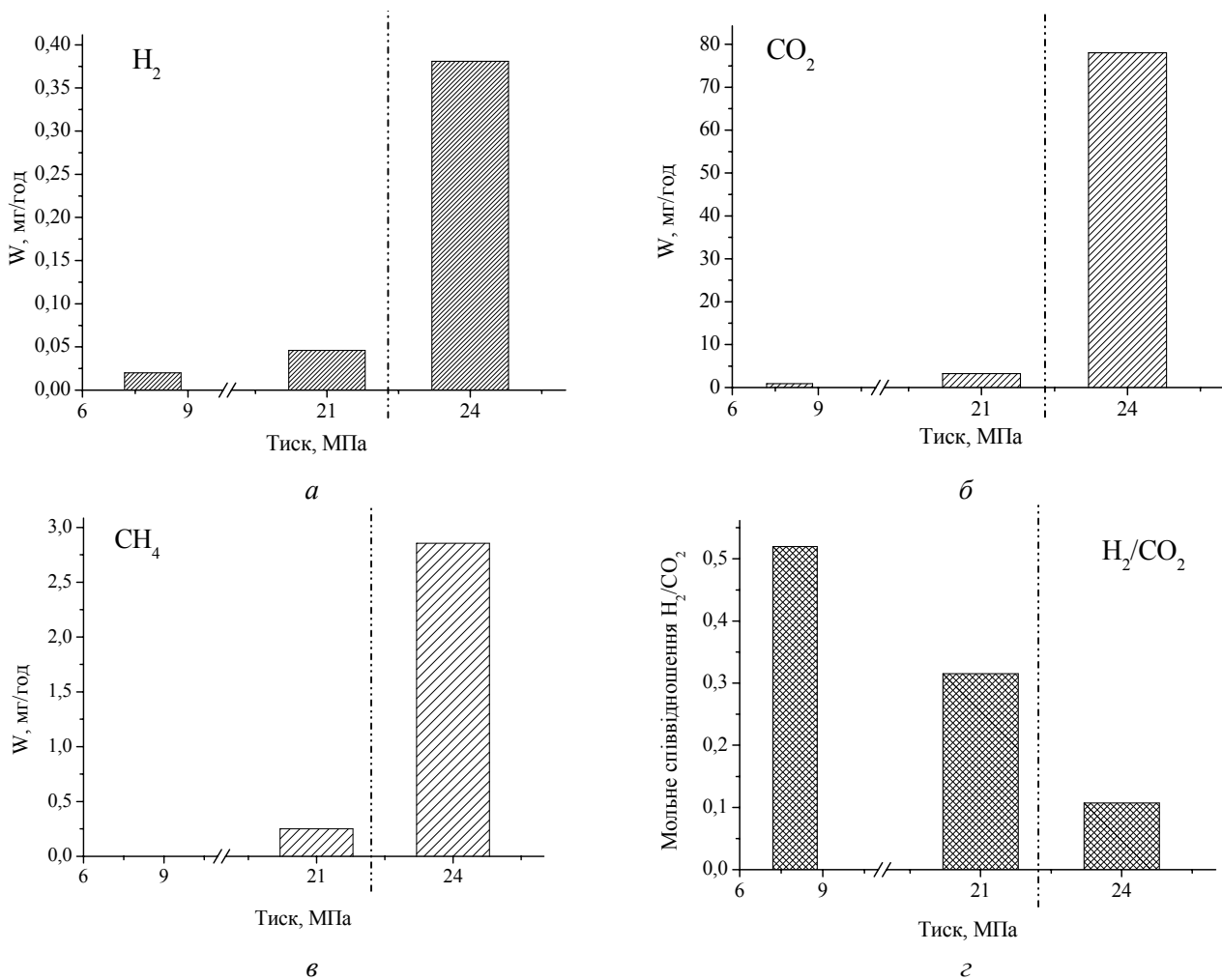
Показано, що додавання до реакційної суміші при  $330\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$  біфункціонального алюмонікельмолібденового каталізатора (рис. 3, а, крива 2) підвищило швидкість утворення водню порівняно з некаталітичною газифікацією на 10 % (рис. 3, а, крива 1) і практично не впливало на швидкість утворення метану (рис. 3, в, криві 2 і 1 відповідно). Підвищення температури процесу прискорило утворення водню у 8 разів і метану у 6 разів. Що ж до діоксиду вуглецю, то його утворення прискорювалось за субкритичної і гальмувалось за надкритичної температури (рис. 3, б). Необхідно зауважити, що в газовому продукті відсутній в межах детектування газохроматографічним методом монооксид вуглецю. Сліди CO зареєстровано за температури

газифікації понад  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Введення каталізаторів лужної природи (рис. 3, а, криві 3 і 4) змінило профілі кривих в надкритичній ділянці. Зокрема, швидкість утворення водню в присутності гідроксидів натрію і кальцію при  $455\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3, а, криві 3 і 4 відповідно) зростала до 2 і 5 разів порівняно з газифікацією на АНМ (крива 2). Максимальне значення швидкості утворення водню на  $Ca(OH)_2$  досягло 20,5 мг/год. Подібну ситуацію спостерігали і в реакції метанування (рис. 3, в): у присутності гідроксиду кальцію при  $455\text{ }^\circ\text{C}$  швидкість утворення метану зростала у 5 разів порівняно з газифікацією на АНМ. Разом з тим, введення гідроксидів кальцію (рис. 3, б, крива 4) і натрію (крива 3) порівняно з кислотним процесом різко пригнічувало утворення діоксиду вуглецю за субкритичної температури і різко прискорювало його утворення за надкритичної.

Розрахунок мольного співвідношення водню до діоксиду вуглецю  $H_2:CO_2$  показало, що використання каталізаторів дає змогу підвищити його з 0,1 до 0,6 ще в субкритичній ділянці при  $330\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3, з). Можна передбачити, що підвищення температури газифікації в присутності каталізаторів на  $30\text{--}40^\circ$  дасть можливість отримувати газ із мольним співвідношенням  $H_2:CO_2 \approx 1$  при  $360\text{ }^\circ\text{C}$  без переходу у надкритичний температурний режим.

Здійснення процесу за надкритичної температури ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) з використанням лужних каталізаторів створило передумови для отримання газу з мольним співвідношенням  $H_2:CO_2$  близько 2. Одержуваний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних



**Рис. 2.** Залежність швидкості утворення водню (а), діоксиду вуглецю (б) і метану (в), а також величини мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  (г) від тиску при некаталітичній конверсії суспензії бурого вугілля

палив. Перевагою надкритичної конверсії є те, що газ знімається під високим тиском і не потребує очищення від сполук сірки та азоту, які видаляються з надкритичною водою.

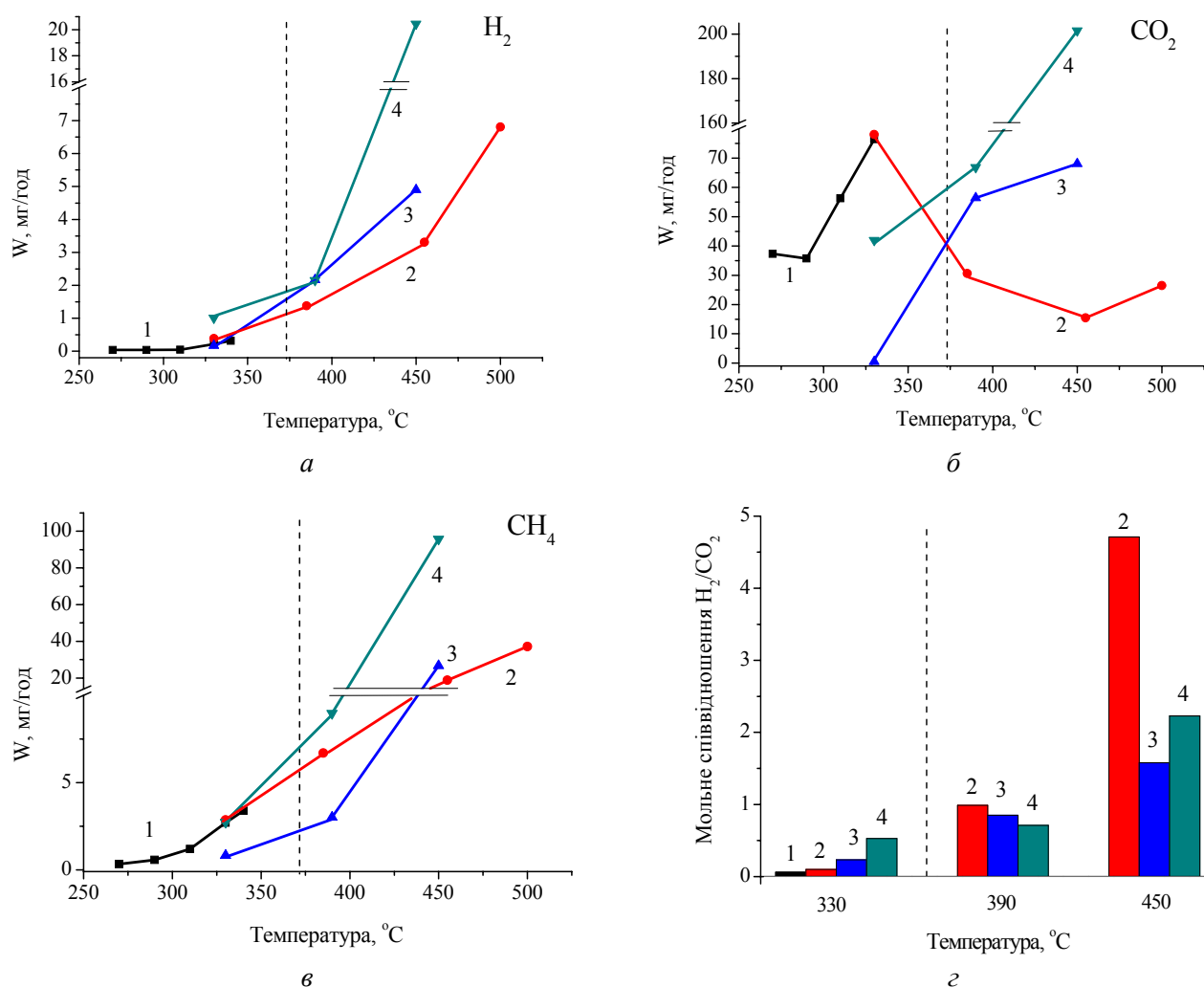
Застосування алюмонікельмолібденового каталізатора в надкритичній ділянці за температур понад  $400\text{ }^\circ\text{C}$  підвищило мольне співвідношення  $H_2:CO_2$  до 5. Можна передбачити, що таке різке підвищення мольного співвідношення відбулося за рахунок впливу металічної складової біфункціонального каталізатора, але з'ясування механізму такого впливу ще потребує додаткових досліджень. Отриманий газ може бути використаний як сировина для цільового одержання водню. Утворення за умов знижених температур  $CO_2$ , розчинного у воді, за відсутності  $CO$  дає змогу легко відокремити його від продуктів процесу і отримувати досить чистий водень.

#### Висновки

Встановлено, що гідротермальна газифікація бурого вугілля за низького тиску у відсутності каталізаторів

починається при  $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (34) і  $CO_2$  (66). З підвищенням тиску температура початкових швидкостей газифікації зсувається в ділянку  $300\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$  з утворенням газу складу, об. частка, %:  $H_2$  (9–12),  $CH_4$  (8–10) і  $CO_2$  (78–83). Виявлено, що нарощування тиску до  $24,0\text{ МПа}$  при  $330\text{ }^\circ\text{C}$  підвищує загальну швидкість перетворення вуглецю у 78 разів зі зниженням мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  до 5 разів.

Задовільних швидкостей утворення водню і метану можна досягти вже в процесі некаталітичної парової газифікації вугілля в разі переведення процесу в надкритичну температурну ділянку. Застосуванням каталізаторів лужної природи можна дещо знизити робочу температуру в бік критичної точки. Показано, що в діапазоні температур  $330\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  за надкритичного тиску  $24,0\text{ МПа}$  найвищі швидкості утворення водню, метану та діоксиду вуглецю ( $20,44$ ;  $95,73$ ;  $201,56\text{ мг/год}$  відповідно) досягаються при  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  в присутності  $Ca(OH)_2$ . Отриманий газ має склад, об. частка, %:  $H_2$  –



**Рис. 3.** Вплив каталізаторів на швидкість утворення водню (а), діоксиду вуглецю (б), метану (в) і мольного співвідношення  $H_2:CO_2$  (г) у газифікації бурого вугілля за надкритичного тиску: 1 – без каталізатора; 2 – алюмінієво-молібденовий (мас. частка 10 %); 3 – NaOH (5 %); 4 –  $Ca(OH)_2$  (10 %)

45–49,  $CH_4$  – 28–30 і  $CO_2$  – 21–27 і мольне співвідношення  $H_2:CO_2$  рівне 2. Одержаний газ може бути використаний як сировина для процесів отримання спиртових компонентів синтетичних моторних палив. Перевагою надкритичної конверсії є те, що газ знімається під високим тиском і не потребує очищення від сполук сірки та азоту, які видаляються з надкритичною водою.

1. Kruse A., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **47**, 391–399.
2. Zhang L., Xu Ch., Champagne P., *Energy Convers. and Manag.*, 2010, **51**, 969–982.
3. Guo Y., Wang S.Z., Xu D.H. et al., *Renew. and Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14**, 334–343.
4. Кузнецов Б.Н., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 83–91.
5. Кузнецов Б.Н., *Соросов. образов. журн.*, 1996,

(12), 47–55.

6. Onwudili J.A., Williams P.T., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, 5645–5656.
7. Bjorklund A., Melaina M., Keoleian G., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2001, **26** (11), 1209–1221.
8. Bhandarkar P.G., *Chem. Ind. Dig.*, 2001, **14** (3), 62–71.
9. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К., *Синтезы на основе оксидов углерода*, Москва, Химия, 1987.
10. Беляев А.А., *Газификация высокозольных топлив в кипящем слое*, Москва, МЭИ, 2006.
11. Бабаходжаев Р.П., Юнусов Б.Х., Рахманов Н.М., *Горение твердого топлива: сб. докл. VI всерос. конф., 8–10 нояб. 2006*, Новосибирск, Т. 2, 20–27.
12. Franck E.U., *Endeavour*, 1968, **27**, 55–59.
13. Meyer C.A., McClintock R.B., Silvestri G.J., Spencer R.C., Jr., *ASME Steam Tables—Thermodynamic and Transport Properties of Steam*, New York, Amer. Soc. Mech. Eng., 1992.

14. Marshall W.L., Franck E.U., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, **10**, 295–304.
15. Franck E.U., Rosenzweig S., Christoforakos M., *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1990, **94**, 199–203.
16. Tester J.W., Marrone A., DiPippo M.M. et al., *J. Supercrit. Fluids*, 1998, **13**, 225–240.
17. Weingartner H., Franck E.U., *Angew. Chem (Int. Ed. Engl.)*, 2005, **44**, 2672–2692.
18. Heilig M., Franck E.U., *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1990, **94**, 27–35.
19. Федяева О.Н., Востриков А.А., Дубов Д.Ю. и др., *XTT*, 2007, (6), 6–14.
20. Kruse A., Dinjus E., *J. Supercritical Fluids*, 2007, **39**, 362–380.
21. Solomon P.R., Hamblen D.G., Yu Z.Z., *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.*, 1989, **34** (4), 1280–1289.
22. Tomishige K., Asadullah M., *Progress in Catalysis Research., Ed. L.P. Bevy*, Nova Sci. Publi., Inc., 2005, 1–39.
23. Fushimi C., Goto M., Tsutsumi A. et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2003, **70**, 185–197.
24. Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., *Chem. Sustainable Dev.*, 1996, **4**, 419–425.
25. Orio A., Corella G., Narvaez I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, **36**, 3800–3808.
26. Ohtsuka Y., Tamai Y., Tomita A., *Energy Fuels*, 1987, **1**, 32–36.
27. Ohtsuka Y., Asami K., *Catal. Today*, 1997, **39**, 111–125.
28. Carazza J., Tysoe W.T., Heinemann H., Somorjai G.A., *J. Catal.*, 1985, **96**, 234–241.
29. Amar M. P., Corella J., Delgado J., Laboz J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**, 1–10.
30. Takarada T., Tamai Y., Tomita A., *Fuel*, 1986, **65**, 679–683.
31. Ishida Y., Kumabe K., Hata K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2009, **33** (1), 8–13.
32. Yamamura T., Mori T., Park K.C. et al., *J. Supercritical Fluids*, 2009, **51** (1), 43–49.
33. Silva I.F.L.S., *Fuel*, 1986, **65**, 1400–1403.
34. McKee D.W., *Carbon*, 1985, **23** (6), 707–713.
35. McKee D.W., *Ibid.*, 1974, **12**, 453–464.
36. Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K., *Fuel*, 1998, **77**, 1209–1219.
37. Quyn D.M., Wu H., Bhattacharya S.P., Li C.-Z., *Ibid.*, 2002, **81**, 151–158.
38. Ishida Y., Kumabe K., Hata K. et al., *Biomass and Bioenergy*, 2009, **33** (1), 8–13.
39. Elliot D.C., *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2008, **2**, 254–265.
40. Antal M.J., Allen S.G., Schulman D. et al., *Industr. and Eng. Chem Res.*, 2000, **39**, 4040–4053.
41. Peterson A.A., Vogel F., Lachance R.P. et al., *Energy and Environm. Sci.*, 2008, **1**, 32–65.
42. Davda R.R., Shabaker J.W., Huber G.W. et al., *Appl. Catal. B: Environment*, 2005, **56**, 171–186.
43. Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A., *Nature*, 2002, (418), 964–967.
44. Предтеченский М.Р., Пуховой М.В., *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*, 2008, **3** (4), 52–55.
45. Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю. и др., *Там же*, 2007, **2** (4), 70–84.
46. Каменських Д.С., Дис. ... канд. хім. наук, 02.00.13, нафтохімія та вуглехімія, Київ, ІБОНХ НАН України, 2011.
47. Нефедов В.И., *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*, Москва, ХИМИЯ, 1984.
48. Charles D. Wagner, Alexander V. Naumkin et al., *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5, and 4.0*, NIST, Gaithersburg, MD, USA, 2003, [http://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](http://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx).

Надійшла до редакції 26.12.2011 р.

## Каталитическая газификация водноугольной суспензии при сверхкритическом давлении

*Р.В. Корж, В.А. Бортышевский, В.Г. Бурдейный*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-04-95*

Исследован процесс газификации 30 % водной суспензии бурого угля в диапазоне температур 260–450 °С и давлений 8,0–24,0 МПа в присутствии катализаторов различной природы (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>). Показано, что в температурном диапазоне 330–450 °С при сверхкритическом давлении 24,0 МПа наиболее высокие скорости образования водорода, метана и диоксида углерода (20,5; 95,73; 201,56 мг/ч соответственно) достигаются при 400–450 °С в присутствии Ca(OH)<sub>2</sub>.

## Catalytic Gasification of Aqueous Coal Suspension under Supercritical Pressure

*R.V. Korzh, V.A. Bortyshevskyy, V.G. Burdeinyi*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmans'ka Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax: (044) 559-04-95*

The gasification of aqueous brown coal suspension (mass conc. 30 %) at a temperature of 260–450 °C under a pressure of 8,0–24,0 MPa in the presence of catalysts of different nature (NiO–MoO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>) has been studied. The highest rates of hydrogen, methane and carbon dioxide formation (20,5; 95,73; 201,56 mg/h respectively) have been shown to be reached at 330–450 °C under supercritical pressure of 24,0 MPa in the presence of Ca(OH)<sub>2</sub>.