

УДК 662.642

## ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОВОГО, ЖИДКОГО И ОБЛАГОРОЖЕННОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ИЗ БУРОГО УГЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

*Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю., Шишкин А.В., Сокол М.Я.*

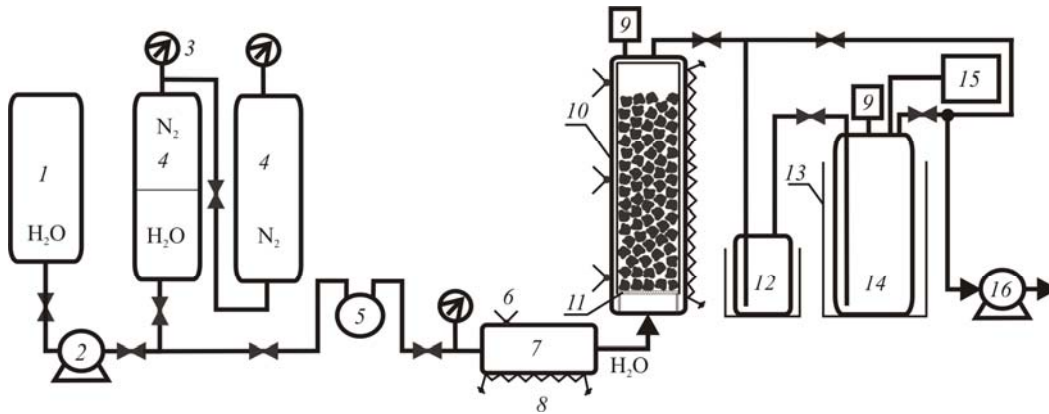
*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

Несмотря на большие запасы и широкое распространение бурых углей, их вовлечение в топливную энергетику незначительно. Это объясняется их низкой теплотворной способностью (20–25 МДж/кг), обусловленной высоким содержанием кислорода ( $\leq 30\%$ ) и влаги ( $\leq 60\%$ ) в органической массе угля (ОМУ). При пиролизе бурых углей связанный кислород удаляется в составе  $\text{CO}_2$ , но трудности практической реализации и тепловые затраты на выпаривание воды делают такое облагораживание неэффективным. Ситуация изменяется при конверсии бурых углей в сверхкритической воде (СКВ). Вода при сверхкритических параметрах ( $T > 374^\circ\text{C}$ ,  $P > 22.1$  МПа) становится неполярным растворителем и источником радикалов  $\text{H}\cdot$  и  $\text{HO}\cdot$ , что обеспечивает ожигание и газификацию значительной части ОМУ, кислород удаляется в составе  $\text{CO}_2$ , а твердый остаток обогащается углеродом [1-5]. Например, в [4] гидротермальная обработка бурого угля в автоклаве при  $350^\circ\text{C}$ , 18 МПа обеспечила увеличение высшей теплоты сгорания угля от 25.0 до 33.1 МДж/кг только из-за снижения в ОМУ содержания кислорода. Авторы [5], основываясь на результатах анализа продуктов гидротермальной обработки угля в автоклаве при  $150\text{--}350^\circ\text{C}$ , сделали вывод о том, что реакции пиролиза и гидролиза ОМУ приводят к разрушению эфирных связей, отрыву алифатических заместителей и перераспределению невалентных взаимодействий в ОМУ. В [5] также обнаружено, что при  $250 < T < 300^\circ\text{C}$  вследствие тушения радикальных фрагментов радикалами  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ , источником которых являются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , происходит насыщение ОМУ водородом, что увеличивает выход жидких углеводородов.

Нами предложены и исследованы два новых способа СКВ конверсии бурых углей. Первый способ [6] заключается в периодическом напуске СКВ в массив частиц угля и сбросе СКВ с растворенными продуктами конверсии из реактора в режиме ступенчатого повышения температуры. Второй способ [7] конверсии заключается в непрерывной подаче водоугольной суспензии (ВУС) сверху в вертикально расположенный реактор.

*Конверсия угля в режиме периодического напуска СКВ и сброса давления.* Объектом исследования был бурый уголь Якутского угольного бассейна со следующими характеристиками: влажность  $W=8.4\%$ , зольность сухого угля  $A^d_0=12.5\%$ , брутто-формула ОМУ –  $\text{C}_{0.80}\text{H}_{0.01}\text{S}_{0.002}\text{O}_{0.25}$ .

Порядок проведения опытов был следующий. Известное количество угля засыпали в цилиндрическую гильзу ( $d_{\text{in}}=18$  мм). Открытый торец гильзы закрывали перегородкой (рис. 1), изготовленной из пористой нержавеющей стали. Гильзу устанавливали в вертикально расположенный реактор перегородкой вниз. Перегородка предотвращала вынос угля из реактора при сбросе реактантов. После герметизации реактора все системы установки вакуумировали.



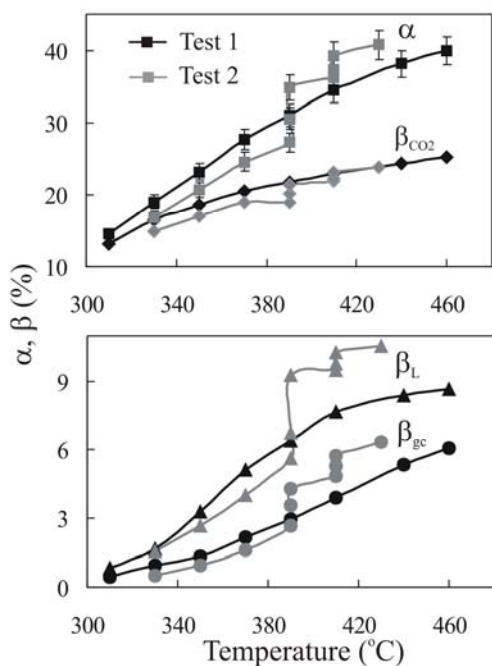
**Рис. 1.** Схема экспериментального стенда: емкость с водой (1); плунжерный насос (2); манометр (3); демпферная емкость (4); расходомер (5); термопары (6); теплообменник (7); нагревательные элементы (8); датчики давления (9); реактор (10); перегородка из пористой нержавеющей стали (11); пробоотборник для жидких продуктов (12); термостаты (13); коллектор для газов (14); блок масс-спектрометрической диагностики (15); форвакуумный насос (16).

В таблице 1 приведены условия опытов 1 и 2: время напуска пара или СКВ в реактор  $t_{in}$ , время выдержки  $t_r$ , время сброса реактантов из реактора  $t_{ej}$ , температура  $T$ , давление  $P$  и плотность  $\rho$  пара или СКВ, количество циклов напуска-сброса  $N$ . Переход на новый температурный уровень осуществляли равномерным нагревом реактора ( $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Жидкие реактанты всех  $N$  сбросов, соответствующих  $T$  и  $P$ , собирали в съемные пробоотборники. Анализ летучих продуктов и вакуумирование коллектора осуществляли после каждого сброса реактантов за время следующего напуска в реактор пара или СКВ.

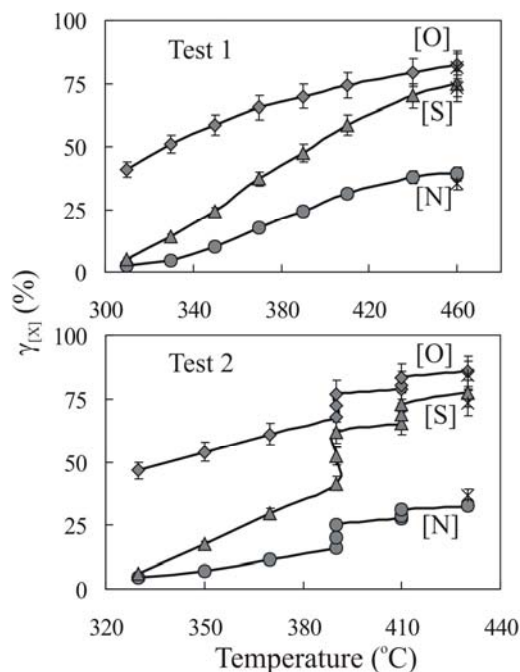
**Таблица 1.** Экспериментальные условия для конверсии угля в паре воды и СКВ

| Опыт 1 ( $t_{in}=5.0\pm 0.5$ мин, $t_r=10\pm 1$ мин, $t_{ej}=5.0\pm 0.5$ мин) |                 |                                  |     | Опыт 2 ( $t_{in}=3.0\pm 0.5$ мин, $t_r=5.0\pm 0.5$ мин, $t_{ej}=2.0\pm 0.2$ мин) |                 |                                  |     |
|---|-----------------|----------------------------------|-----|--|-----------------|----------------------------------|-----|
| $T, ^\circ\text{C}$   | $P, \text{МПа}$ | $\rho, \text{ммоль}/\text{см}^3$ | $N$ | $T, ^\circ\text{C}$  | $P, \text{МПа}$ | $\rho, \text{ммоль}/\text{см}^3$ | $N$ |
| 310   | 9.4             | 2.783                            | 7   | 330  | 10.6            | 2.976                            | 5   |
| 330   | 12.7            | 4.160                            | 6   | 350  | 11.1            | 2.868                            | 5   |
| 350   | 15.4            | 5.145                            | 5   | 370  | 11.2            | 2.668                            | 5   |
| 370   | 19.5            | 7.321                            | 4   | 390  | 11.3            | 2.517                            | 5   |
| 390   | 26.5            | 18.13                            | 3   | 390  | 17.7            | 4.810                            | 4   |
| 410   | 29.8            | 13.60                            | 3   | 390  | 29.0            | 24.86                            | 3   |
| 440   | 30.4            | 9.165                            | 4   | 410  | 11.5            | 2.422                            | 5   |
| 460   | 30.7            | 8.035                            | 3   | 410  | 19.3            | 4.940                            | 4   |
| —   | —               | —                                | —   | 410  | 29.5            | 13.09                            | 4   |
| —   | —               | —                                | —   | 430  | 30.8            | 10.48                            | 4   |

На рис. 2 приведены температурные зависимости величин выхода жидких  $\beta_L$ , летучих горючих  $\beta_{gc}$  веществ, диоксида углерода  $\beta_{CO_2}$ , а также степени превращения ОМУ  $\alpha$ , полученных в опытах 1 и 2. Отметим, что величины  $\beta$  и  $\alpha$  не являются предельными, поскольку количество циклов  $N$  напуска-сброса пара и СКВ при заданных значениях  $T$  и  $P$  выбирали из условия накопления в съемных пробоотборниках достаточного для анализа количества жидких продуктов. Наблюдаемый на рис. 2 рост выхода продуктов конверсии является следствием не только увеличения  $T$  и количества циклов напуска сброса, но и плотности СКВ.



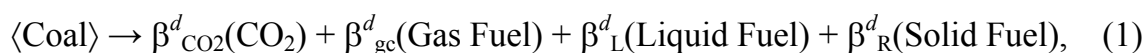
**Рис. 2.** Температурные зависимости степени превращения ОМУ ( $\alpha$ ) и выхода  $\text{CO}_2$  ( $\beta_{\text{CO}_2}$ ), летучих горючих ( $\beta_{\text{gc}}$ ) и жидких ( $\beta_{\text{L}}$ ) продуктов.



**Рис. 3.** Температурные зависимости степени удаления кислорода [O], азота [N] и серы [S] из ОМУ.

На рис. 3 приведены степени удаления из ОМУ кислорода, азота и серы, определенные из данных масс-спектрометрического анализа летучих веществ, элементного анализа исходного угля и жидких продуктов. Видно, что при увеличении  $T$  и  $P$  наиболее интенсивно из ОМУ удаляются кислород и сера. Основная масса кислорода удаляется в составе  $\text{CO}_2$ , а серы – в  $\text{H}_2\text{S}$ . Половина кислорода перешла в  $\text{CO}_2$  уже при  $330^\circ\text{C}$ , а в конце опытов 1 и 2 степень удаления достигла соответственно 82.3 и 85.2%. Степень удаления серы из ОМУ в опытах 1 и 2 составила соответственно 74.7 и 77.2%. В опыте 1 основная масса серы (52.3%) выделилась в составе  $\text{H}_2\text{S}$ , 17.2% – в тиофенах и только 5.2% – в жидких продуктах. В опыте 1 максимальный выход  $\text{H}_2\text{S}$  и тиофенов реализовался в области  $370\text{--}410^\circ\text{C}$ , а в опыте 2 – при  $390^\circ\text{C}$ , что обусловлено большим количеством циклов  $N$  напуска-сброса пара и СКВ. Степень удаления азота из ОМУ значительно меньше, чем кислорода и серы, и составила 39.3 и 32.8% в опытах 1 и 2, соответственно. Это связано с тем, что значительная часть азота в макромолекулярной матрице ОМУ находится в составе ароматических компонентов, обладающих высокой энергией связи.

Конверсию бурого угля в паре и СКВ можно выразить следующей брутто-реакцией:



Здесь величины  $\beta^d = \beta \times (1 - A_0^d)$  – выход продуктов и остатка конверсии в расчете на сухой уголь, т.е. с учетом весовой доли золы  $A_0^d$  в исходном угле. Величины  $\beta^d$  приведены в табл. 2 вместе с рассчитанными по формуле (2) величинами высшей теплоты сгорания твердого остатка  $\text{HHV}_{\text{R}}$ , летучих горючих  $\text{HHV}_{\text{gc}}$  и жидких  $\text{HHV}_{\text{L}}$  продуктов конверсии угля в паре ( $370^\circ\text{C}$ ) и СКВ ( $430$  и  $460^\circ\text{C}$ ) [8]:

$$\text{HHV} = 2.326 \times [146.58 \cdot C + 568.78 \cdot H + 29.4 \cdot S - 6.58 \cdot A^d - 51.53 \cdot (O + N)], \quad (2)$$

где C, H, S, N, и O – содержание элементов в сухих компонентах реакции (1). Для исходного угля по формуле (2) получено  $\text{HHV}_0 = 23.6$  МДж/кг.

Суммарный вес угольных топлив и  $\text{CO}_2$ , полученных в процессе (1), совпал с весом исходного угля с точностью до потери их массы при отделении от воды, а суммарная теплота сгорания  $\sum \beta_i^d \text{HHV}_i = \beta_{\text{gc}}^d \text{HHV}_{\text{gc}} + \beta_{\text{L}}^d \text{HHV}_{\text{L}} + \beta_{\text{R}}^d \text{HHV}_{\text{R}}$  в пределах погрешности совпадала с величиной  $\text{HHV}_0$ . Высокие величины  $\text{HHV}_{\text{gc}}$  и  $\text{HHV}_{\text{L}}$  по сравнению с  $\text{HHV}_0$  являются следствием перераспределения водорода из остатка конверсии в горючие летучие и жидкие продукты. По мере удаления кислорода из остатка конверсии  $\text{HHV}_{\text{R}}$  увеличивается так, что уже при  $370^\circ\text{C}$  становится на 18% больше  $\text{HHV}_0$ .

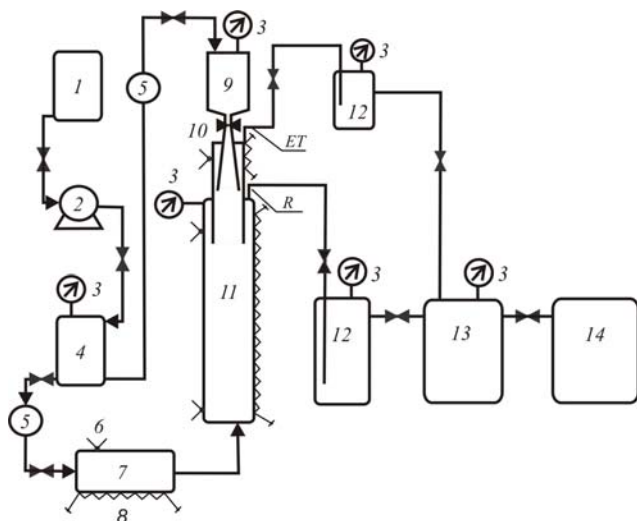
**Таблица 2.** Выход и высшая теплота сгорания продуктов конверсии

| Опыт | $T$ ,<br>$^\circ\text{C}$ | $\beta_{\text{R}}^d$ ,<br>мас. % | $\text{HHV}_{\text{R}}$ ,<br>МДж/кг | $\beta_{\text{gc}}^d$ ,<br>мас. % | $\text{HHV}_{\text{gc}}$ ,<br>МДж/кг | $\beta_{\text{L}}^d$ ,<br>мас. % | $\text{HHV}_{\text{L}}$ ,<br>МДж/кг | $\sum \beta_i^d \text{HHV}_i$ ,<br>МДж/кг |
|------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1    | 370                       | 75.7                             | 27.9                                | 2.0                               | 36.5                                 | 4.5                              | 37.4                                | 23.5±0.6                                  |
|      | 460                       | 65.0                             | 28.0                                | 5.4                               | 40.6                                 | 7.6                              | 37.4                                | 23.2±0.6                                  |
| 2    | 370                       | 78.5                             | 27.7                                | 1.4                               | 39.1                                 | 3.5                              | 35.4                                | 23.5±0.6                                  |
|      | 430                       | 62.6                             | 28.4                                | 5.5                               | 41.8                                 | 9.3                              | 36.6                                | 23.5±0.6                                  |

Из полученных результатов следует, что в СКВ при  $374\text{--}440^\circ\text{C}$  реализовался максимальный выход жидких продуктов. Это обусловлено тем, что при  $T < 374^\circ\text{C}$  давление процесса ограничено давлением насыщенного пара воды, а при  $T > 440^\circ\text{C}$  увеличивается вклад реакций вторичного крекинга продуктов конверсии, приводящих к более интенсивному выходу летучих горючих продуктов.

*Конверсия угля в режиме непрерывной подачи ВУС в реактор.* Объектом исследования был бурый уголь Канско-Ачинского угольного бассейна со следующими характеристиками:  $W=19.7\%$ ,  $A^d_0=10.1\%$ , брутто-формула ОМУ –  $\text{C}_{\text{H}_{0.83}\text{N}_{0.01}\text{O}_{0.21}}$ . Содержание серы в пробе угля менее 0.1%. В состав ВУС входили (мас. %): вода (48–51), NaOH (0.8), уголь (51–48) с фракционным составом частиц (мас. %): 40–50 мкм (20–25); 200–315 мкм (75–80). Указанное бимодальное распределение частиц по размерам обеспечивало устойчивость и текучесть ВУС.

Схема экспериментального стенда показана на рис. 4. Порядок проведения экспериментов был следующим. Дистиллированную воду, залитую в цилиндрический реактор ( $L=900$  мм,  $d_{\text{in}}=24$  мм) нагревали с помощью внешних омических нагревателей. После выхода на заданный температурный режим в реактор из бункера по коническому каналу начинали подавать ВУС. Подачу ВУС осуществляли непрерывно под давлением воды, нагнетаемой плунжерным насосом через демпфирующую емкость в бункер с ВУС. Температура стенок канала увеличивалась от комнатной до температуры верхней части реактора, а в центральной части канала поддерживалась  $380 \pm 5^\circ\text{C}$ . Расход ВУС составлял 11.9 г/мин, время подачи ВУС – от 12 до 47 мин. Рабочее давление (30 МПа) в реакторе поддерживали непрерывным стоком флюида по каналу  $R$  в верхней части реактора или по каналу  $ET$  в коллектор для сбора продуктов. Для предотвращения попадания частиц угля в каналы стока продуктов перед ними были установлены фильтры, изготовленные из пористой нержавеющей стали.



**Рис. 4.** Схема экспериментального стенда: емкость с водой (1); плунжерный насос (2); датчики давления (3); демпферная емкость (4); расходомер (5); термопары (6); теплообменник (7); нагревательный элемент (8); бункер для ВУС (9); расширительная трубка (10); реактор (11); емкости для жидких продуктов (12); коллектор для газообразных продуктов (13); блок масс-спектрометрической диагностики (14); *ET* и *R* – отверстия для сброса продуктов.

В таблице 3 приведены условия и результаты экспериментов, где указаны температуры верхней  $T^t$  и нижней  $T^b$  третьей реактора, время подачи ВУС в реактор  $t_{ВУС}$ , влажность  $W$ , зольность  $A^d$  и брутто-формула остатка угля. Видно, что с повышением  $T^t$  степень превращения ОМУ увеличивалась, а содержание водорода и кислорода в остатке угля уменьшалось. Это обусловлено деструкцией кислородсодержащих фрагментов и снижением доли алифатических атомов углерода в макромолекулярном каркасе ОМУ из-за их отрыва и образования жидких и газовых продуктов. Высокая степень превращения  $\alpha$  объясняется тем, что в изобарических условиях увеличение температуры частиц угля при их падении в реактор создавало избыточное давление реактантов в порах частиц по отношению к окружающей среде. Это инициировало сток воды и продуктов конверсии ОМУ. Из-за сильной температурной зависимости коэффициента изобарического теплового расширения повышение давления флюида в порах могло не только увеличивать степень превращения ОМУ, но и разрушать частицы. Мы назвали неизотермическую конверсию ОМУ для частиц, падающих в реактор, динамической конверсией (ДК).

**Таблица 3.** Условия и результаты экспериментов

| Опыт | $T^t$ , °C | $T^b$ , °C | $t_{ВУС}$ , мин | Сток продуктов | $W$ , % | $A^d$ , % | Брутто-формула               | $\alpha$ , % |
|------|------------|------------|-----------------|----------------|---------|-----------|------------------------------|--------------|
| 1    | 400        | 310        | 44              | <i>R</i>       | 1.7     | 18.8      | $CH_{0.65}O_{0.06}N_{0.012}$ | 48.0         |
| 2    | 750        | 300        | 40              | <i>ET</i>      | 5.5     | 19.6      | $CH_{0.53}O_{0.02}N_{0.005}$ | 53.9         |
| 3    | 665        | 740        | 12              | <i>R</i>       | 1.2     | 23.2      | $CH_{0.23}O_{0.01}N_{0.005}$ | 62.8         |

В режиме низкотемпературной ДК бурого угля состав продуктов конверсии определялся высокой скоростью нагрева частиц и возникающим в их порах избыточным давлением, которые приводили к быстрому выделению нативных и вторичных продуктов. Малое значение молекулярной массы продуктов конверсии (табл. 4) обусловлены составом бурых углей, для которых характерно высокое содержание кислорода и низкая степень ароматичности атомов углерода. Быстрый сброс основной массы кислорода из ОМУ (47.6% в составе  $CO_2$  (табл. 5) и 23.8% – в жидких продуктах) обусловлен высоким содержанием термически нестабильных кислородсодержащих групп и реакциями гидролиза.

**Таблица 4.** Выход и состав жидких продуктов ДК конверсии при  $T^t = 400^\circ\text{C}$

| Продукты           | Выход, % | Элементный состав, % |      |      |      |       | Молекулярная масса, а.е.м. | Молекулярная формула   |
|--------------------|----------|----------------------|------|------|------|-------|----------------------------|--|
|                    |          | C                    | H    | N    | S    | O     |                            |  |
| Из водной эмульсии | 11.0     | 70.72                | 8.39 | 0.79 | 0.12 | 19.98 | 210                        | $\text{C}_{12.4}\text{H}_{17.6}\text{N}_{0.12}\text{S}_{0.01}\text{O}_{2.6}$ |
| Твердые смолистые  | 22.9     | 78.25                | 8.76 | 0.75 | 0.13 | 12.11 | 265                        | $\text{C}_{17.3}\text{H}_{23.2}\text{N}_{0.14}\text{S}_{0.01}\text{O}_{2.0}$ |

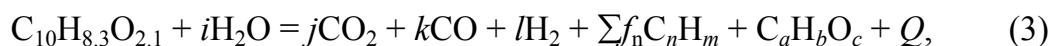
**Таблица 5.** Выход и состав летучих продуктов конверсии

| Опыт | CO <sub>2</sub> | CO   | H <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> | Брутто-формула                    | Выход, % |
|------|-----------------|------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------|
| 1    | 96.00           | 0.45 | 1.41           | 1.86            | 0.22                          | 0.03                          | 0.03                          | 0                              | $\text{CH}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ | 14.1     |
| 2    | 83.51           | 3.11 | 0.28           | 5.30            | 2.89                          | 0.24                          | 0.24                          | 0.10                           | $\text{CH}_{0.68}\text{O}_{1.48}$ | 23.3     |
| 3    | 40.52           | 7.20 | 10.80          | 37.93           | 2.59                          | 0.90                          | 0.06                          | 0                              | $\text{CH}_{2.01}\text{O}_{0.91}$ | 44.6     |

При повышении  $T^t$  до  $750^\circ\text{C}$  (опыт 2) степень превращения ОМУ увеличилась до 53.9%. Столь небольшое увеличение  $\alpha$  по сравнению с опытом 1 объясняется малым временем пребывания частиц в высокотемпературной области реактора. Основная масса продуктов истекает из частиц при  $T \leq 410^\circ\text{C}$  в момент скачка давления флюида в частицах. Поскольку отбор продуктов осуществлялся через отверстие  $ET$ , то продукты низкотемпературной ДК практически не попадали в высокотемпературную область реактора. Вследствие этого, в опыте 2 увеличение  $\alpha$  определялось, в основном, летучими продуктами газификации, образовавшимися при движении частиц угля через высокотемпературную область реактора. В результате получено что, доля кислорода в остатке угля уменьшилась до 8.2%. При этом 74.0% кислорода исходной ОМУ оказалось в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (табл. 5) и 17.8 % в жидких продуктах конверсии.

В опыте 3 температуру увеличили до  $T^t=665^\circ\text{C}$  и  $T^b=740^\circ\text{C}$ , т.е. частицы угля падали на дно реактора в условиях непрерывного увеличения температуры. При этом все продукты конверсии, образовавшиеся в канале подачи ВУС, проходили через верхнюю высокотемпературную область реактора, и время конверсии угля увеличилось. В результате, степень превращения ОМУ и выход летучих продуктов также увеличились (табл. 3 и 5). Исходя из элементного состава исходного угля и остатка угля (табл. 3) брутто-формула продуктов конверсии должна быть  $\text{CH}_{1.39}\text{O}_{0.40}$ . В действительности, брутто-формула летучих продуктов (табл. 5) оказалась следующей  $\text{CH}_{2.01}\text{O}_{0.91}$ . Видно, что доля водорода и кислорода в полученных продуктах выше, чем ожидалось. При этом количество кислорода, содержащегося только в  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , оказалось на 10.6% больше, чем количество кислорода в исходном ОМУ. Очевидно, что это является следствием разложением молекул воды.

Процесс ДК обеспечивает возможность генерации электрической энергии. Однако при этом возникает вопрос о величине теплового эффекта  $Q$  конверсии угля в СКВ. Оценим  $Q$ , используя данные о составе продуктов конверсии (табл. 3-5), данные о теплоте сгорания веществ [8] и следующую брутто-реакцию конверсии:



где в левой части уравнения исходная ОМУ и в правой части – остаток конверсии, не перешедший в газодые и жидкие продукты. Здесь  $a = 10 - (j+k+\sum f_n)$ ,

$b = 8.3+2i-(l+\sum f_n m)$ ,  $c = 2.1+i-(2j+k)$ ,  $\sum f_n C_n H_m$  – летучие углеводороды и  $f_n$  – стехиометрические коэффициенты. Рассчитанные значения  $Q$  для опытов 1-3 приведены в табл. 6. Видно, что СКВ конверсия протекает с поглощением тепла. Тепловые затраты на конверсию в опыте 3 больше, чем в опыте 2 из-за разложения молекул  $H_2O$  в результате увеличения времени пребывания ОМУ при высокой температуре. Зависимость теплового эффекта СКВ конверсии угля как функции от степени превращения при  $T=750^\circ C$ ,  $P=30$  МПа получена нами ранее [9]. Тепловые затраты на конверсию увеличиваются с повышением степени превращения ОМУ и достигают предельного значения при  $Q \approx 0.09Q_c$ , где  $Q_c$  – теплота сгорания угля [9].

**Таблица 6.** Стехиометрические коэффициенты и тепловой эффект реакции (3)

| Опыт | $i(H_2O)$ | $j(CO_2)$           | $k(CO)$             | $l(H_2)$            | $f_1(CH_4)$         | $f_2(C_2H_6)$       | $f_6(C_6H_6)$       | $f_7(C_7H_8)$       | $C_a H_b O_c$                | $Q$ , кДж/кг |
|------|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------------|--------------|
| 1    | 0         | $5.1 \cdot 10^{-1}$ | $2.4 \cdot 10^{-3}$ | $7.5 \cdot 10^{-3}$ | $9.9 \cdot 10^{-3}$ | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | $1.3 \cdot 10^{-4}$ | $1.4 \cdot 10^{-3}$ | $C_{9.47} H_{8.23} O_{1.07}$ | 23.2         |
| 2    | 0         | $7.5 \cdot 10^{-1}$ | $2.8 \cdot 10^{-2}$ | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | $4.8 \cdot 10^{-2}$ | $2.6 \cdot 10^{-2}$ | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | $C_{8.96} H_{7.59} O_{0.56}$ | 76.2         |
| 3    | 0.25      | $1.1 \cdot 10^{+1}$ | $1.9 \cdot 10^{-1}$ | $2.8 \cdot 10^{-1}$ | $9.9 \cdot 10^{-1}$ | $6.7 \cdot 10^{-2}$ | $2.3 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | $C_{7.47} H_{3.72} O_{0.05}$ | 209.5        |

Важным является то, что предложенные нами способы исключают агломерацию частиц угля и обеспечивают высокую степень конверсии в жидкие и летучие продукты. Метод конверсии в режиме напуска-сброса пара или СКВ, в отличие от конверсии бурого угля в составе водоугольной суспензии, не нуждается в приготовлении частиц угля с заданной функцией распределения по размерам. Благодаря удалению при конверсии основной массы нативного кислорода из ОМУ в составе  $CO_2$ , высшая теплота сгорания полученных из угля топлив существенно превышает  $(HNV)_0$ . Удельные тепловые затраты на удаление  $CO_2$  из ОМУ при СКВ конверсии ( $400^\circ C$ , 30 МПа) не превышают процента от  $(HNV)_0$ . Дополнительным эффектом облагораживания и улучшения топливных характеристик твердого остатка конверсии является высокая степень удаления серы в составе  $H_2S$ .

В перспективе традиционные способы сжигания топлив с целью получения рабочего тела электрогенерирующих устройств, по-видимому, будут заменены на сжигание непосредственно в СКВ [10-12]. Привлекательность такого способа обусловлена, во-первых, более высокой скоростью гомогенного [13,14] и гетерогенного [1,15] горения топлив за счет участия молекул  $H_2O$  в окислительно-восстановительных реакциях. Во-вторых, исключаются проблемы кризисов теплопередачи, образования токсичных оксидов и аэрозолей, т.е. исключаются все негативные факторы, связанные с высокими градиентами температуры между источником тепла и теплоносителем (водой) в традиционных системах. Более того, в котлах-реакторах на СКВ продукты горения ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) становятся частью рабочего тела. Это, очевидно, увеличит КПД генерации электрической энергии. Важно, что предложенные методы конверсии могут быть использованы для получения жидких и летучих углеводородов на стадии подготовки бурых углей к сжиганию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проекты №11-03-00388 и 12-08-00033).

## Литература

1. Wang S., Guo Y., Wang Y., et al. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 291-297.
2. Wu B., Hu H., Huang S., et al. *Energy & Fuels*. 22 (2008) 3944-3948.
3. Cheng L., Zhang R., Bi J. *Fuel Processing Technology* 85 (2004) 921-932.
4. Sakaguchi M., Laursen K., Nakagawa H., et al. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 391-396.
5. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. *Energy & Fuels* 23 (2009) 4533-4539.
6. Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Shishkin A.V., et al. *J. Supercritical Fluids* 62 (2012) 155-164.
7. Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Dubov D.Y., et al. *Energy* 36 (2011) 1948-1955.
8. P.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1997.
9. Vostrikov A.A., Psarov S.A., Dubov D.Y., et al. *Energy & Fuels* 21 (2007) 2840-2845.
10. Bermejo M.D., Cocero M.J., Fernandes-Polanco F. *Fuel* 83 (2004) 195-204.
11. Heberle J.R., Edwards C.F. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 3 (2009) 568-76.
12. Donatini F., Gigliucci G., Riccardi J., et al. *Energy* 34 (2009) 2144-50.
13. Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A. *Technical Physics Letters* 27 (2001) 847-849.
14. Vostrikov A.A., Psarov S.A. *Technical Physics Letters* 28 (2002) 776-778.
15. Vostrikov A.A., Dubov D.Y., Psarov S.A., Sokol M.Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46 (2007) 4710-4716.