
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 62-663.7

DOI: 10.15372/KhUR20160114

Термодинамические характеристики термического разложения коксового остатка при газификации

А. А. ГАЛЬКЕЕВА, Г. Р. МИНГАЛЕЕВА

*Казанский государственный энергетический университет,
ул. Красносельская, 51, Казань 420066 (Россия)**E-mail: prujinka1990@mail.ru*

(Поступила 21.07.15)

Аннотация

Представлены результаты теоретических исследований процесса термического разложения веществ, входящих в состав коксового остатка – продукта первичной переработки углей. На основе молекулярной структуры коксового остатка, представленного 1,3,5-трифенилбензолом, тетрафенилметаном, пентафенилэтаном, гексафенилэтаном, рубреном и бензохинолином, предложен механизм термического разложения в виде обобщенных химических реакций. Возможность протекания реакций обоснована расчетными значениями энергии Гиббса, которые определялись с учетом термодинамических параметров структурных фрагментов, моделирующих компоненты высокоуглеродистого коксового остатка. Рассчитаны изменения энтальпии и энтропии предложенных химических реакций. Показаны пути образования компонентов генераторного газа при взаимодействии газообразных компонентов с высокоуглеродистыми веществами, позволяющими определить кинетические и теплофизические параметры процесса газификации.

Ключевые слова: кокс, газификация, энергия разрыва связей, молекулярная структура**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время особую актуальность приобретает комплексная многоцелевая переработка ископаемых углеводородных ресурсов. Наиболее распространенной технологией для реализации такого процесса является газификация – термическая переработка углеводородов в присутствии окислителя, которая отличается как разнообразием используемого сырья, так и широким спектром получаемых продуктов.

Как правило, этот процесс включает несколько этапов, каждый из них характеризуется определенными физико-химическими

особенностями. Газификация проводится при температуре выше 500 °С. На первом этапе испаряется влага, которая либо входит в состав перерабатываемого вещества, как, например, в угле или торфе, либо выступает в роли дисперсионной среды, как в случае приготовления водоугольных топлив. На втором этапе происходит выделение низкокипящих летучих компонентов, затем окислитель взаимодействует с коксовым остатком и выделившимися газообразными компонентами. При термической переработке горючих углеводородных ископаемых сначала выделяются низкомолекулярные соединения, содержащие гетероэлементы (серу, азот, кислород),

и формируется остаток с высоким содержанием углерода. Далее процесс газификации параллельно протекает в газовой фазе и на поверхности высокоуглеродистого (коксового) остатка.

Как правило, взаимодействие между компонентами газовой фазы, включая окислитель, и коксовым остатком в ходе процесса газификации описывается реакциями с участием O_2 , H_2O , CO_2 , H_2 , CO , CH_4 и углеродом C в обобщенном виде с образованием компонентов генераторного газа [1, 2]. При этом механизм данного процесса до конца не раскрывается. Однако выявление закономерностей взаимодействия высокоуглеродистого остатка первичной переработки углеводородного сырья представляет не только научный, но и практический интерес, так как поможет сформировать методику расчета данного процесса и соответствующего оборудования – газогенераторов получения технологических газов

различного состава для использования в энергетике и химической промышленности.

Кокс – один из целевых продуктов процесса пиролиза и промежуточный продукт при газификации, который служит источником образования газообразных продуктов (компонентов генераторного газа). Состав получаемого газа зависит от режимных параметров процесса, целенаправленное изменение которых определяет соотношение основных компонентов в газе – CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O . По этой причине выявление механизма протекающих процессов очень важно для получения генераторного газа заданного состава для последующего синтеза жидких топлив, метанола, аммиака и других химических продуктов.

Считается, что кокс практически полностью состоит из углерода: его содержание в горючей массе достигает 96 % [3]. Углерод входит в состав сложных органических соединений,

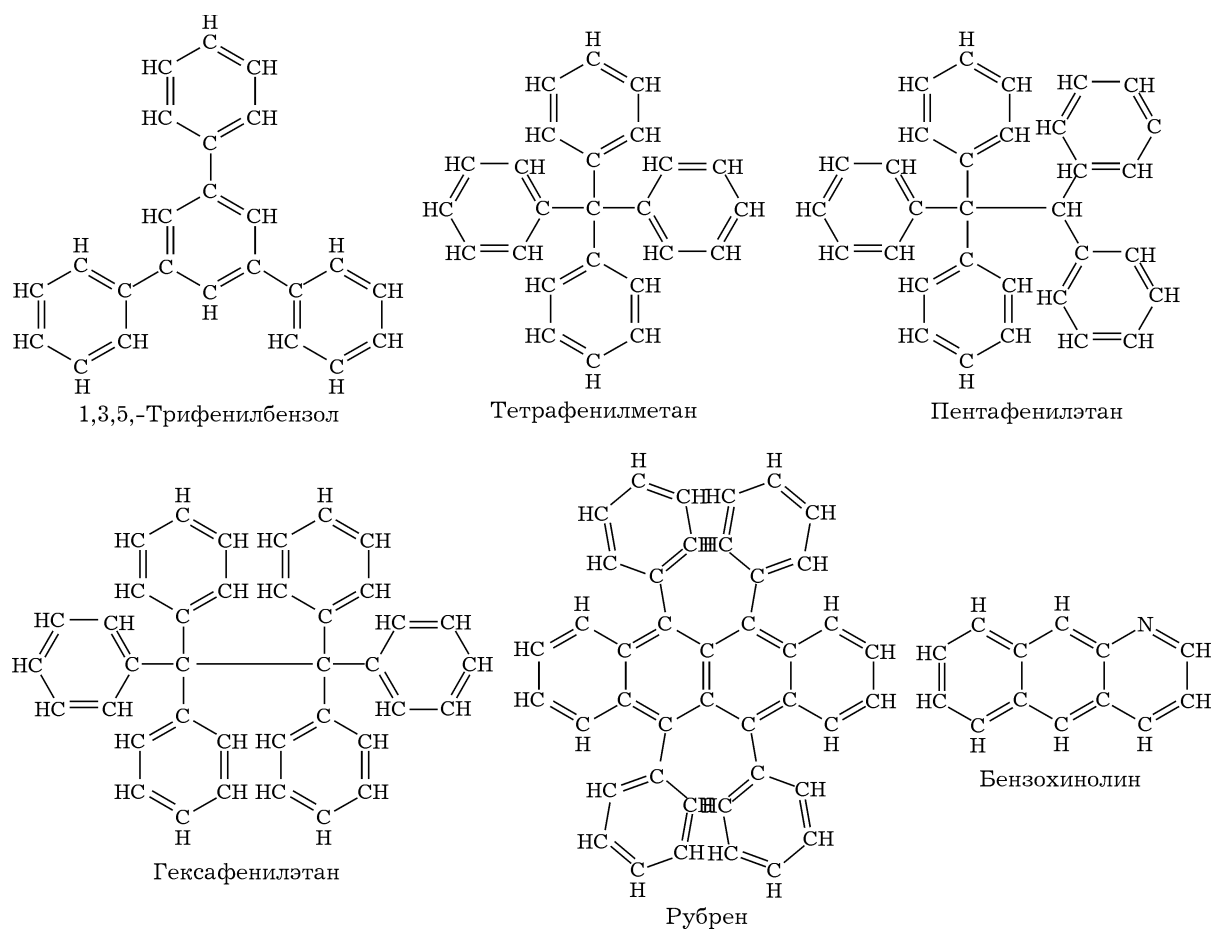


Рис. 1. Молекулярная структура основных органических соединений, входящих в состав кокса.

исследование которых поможет сформировать целостное представление о процессах термической переработки твердых ископаемых углеводородов. Проведенное ранее моделирование процесса разложения органической массы угля [4] и определение реакций образования конечных продуктов пиролиза позволили определить молекулярный состав кокса [5], который представлен конденсированными ароматическими углеводородами.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил кокс, полученный в процессе первичной термической переработки углей. Определено, что кокс, полученный в процессе пиролиза бурых углей, имеет следующий состав, мас. %: 1,3,5-трифенилбензол 8, тетрафенилметан 9, пентафенилэтан 11, гексафенилэтан 13, рубрен 15, бензохинолин 10. Содержание остальных веществ составляет менее 5 % и в данной работе не учитывается. Молекулярная структура перечисленных соединений приведена на рис. 1.

Благодаря высокой температуре, в зоне газификации многоядерные ароматические соединения, входящие в состав кокса, подвергаются разложению по свободнорадикальному механизму с образованием бензола, метана, а также тетрацена в случае разложения рубрена. Водородный радикал образуется при разложении водяного пара по реакции

$$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet \quad (1)$$

Предложенный механизм разложения многоядерных ароматических соединений основан на возможности разрыва определенной связи в молекуле (табл. 1) [6].

ТАБЛИЦА 1

Значения энергии разрыва связей соединений, входящих в состав кокса

Виды связи	Тип соединения	Энергия разрыва связи D_{298} , кДж/моль
$C_{ар}-C_{ар}$	$C_6H_5-CH_2C_6H_5$	384
$C_{ар}-C_{ал}$	$C_6H_5-CH_3$	427
$C_{ар}-C_{ал}$	$C_6H_5-(CH_2)_n-CH_3$	296
$C_{ар}-C_{ар}$	$C_6H_5-C_6H_5$	478
$C_{ар}-C_{ар}$	C_6-C_6	620

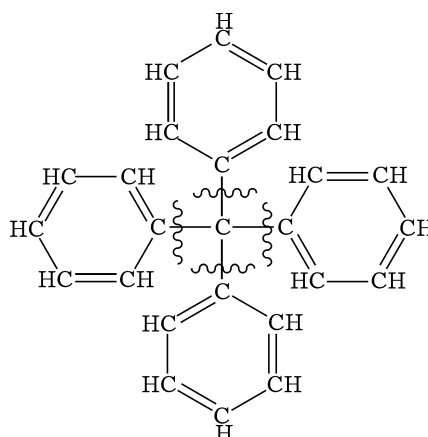
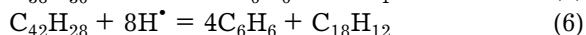
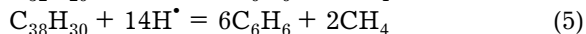
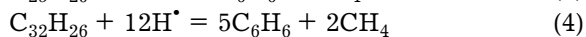
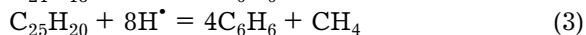


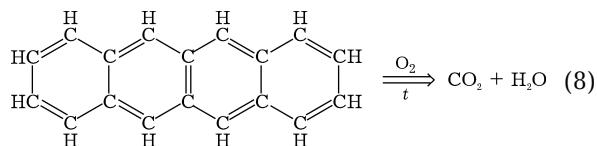
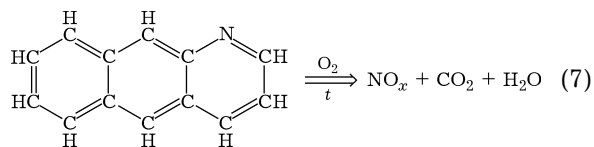
Рис. 2. Разрыв связей в молекуле тетрафенилметана (волнистой линией обозначено место разрыва).

Согласно данным табл. 1, во всех представленных на рис. 1 веществах сначала разрывается наиболее слабая связь между углеродом и фенильным радикалом, как, например, в молекуле тетрафенилметана (рис. 2).

В результате разложение соединений, входящих в состав кокса, идет по следующим реакциям с участием водородного радикала, образовавшегося по реакции (1):

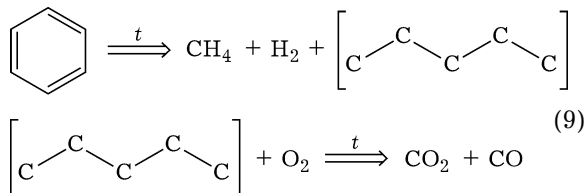


Углеводороды – продукты реакций (2)–(5) – далее реагируют с кислородом, входящим в состав окислителя. Бензохинолин, входящий в состав кокса, и образовавшийся в результате разложения рубрена по реакции (6) тетрацен сгорают в атмосфере кислорода по следующей обобщенной реакции:

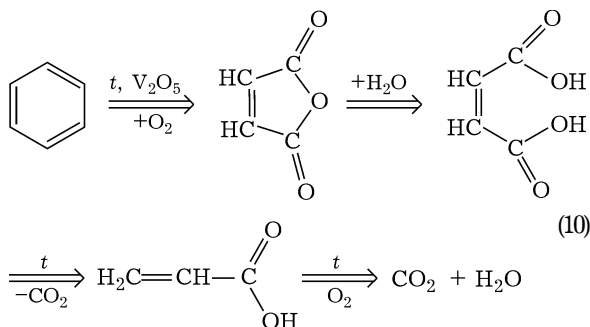


Дальнейшее термическое разложение и окисление бензола в процессе газификации

может идти различными путями. Первый вариант предполагает деструкцию бензола и образование метана, водорода и конденсированного углерода (сажи), который затем газифицируется с получением оксидов углерода:



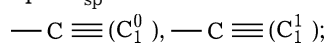
Однако возможен и другой вариант, который связан с наличием минеральной части, содержащей определенное количество ванадия. При взаимодействии с кислородом ванадий окисляется до оксида ванадия V_2O_5 [7], в результате чего образовавшийся бензол каталитически окисляется при температуре 350–400 °С [8]:



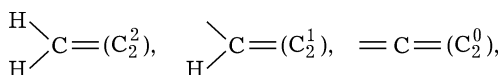
Расчет термодинамических функций соединений, входящих в состав кокса и образовавшихся в результате реакций (2)–(10), проводился по аддитивной методике, предложенной в [9] и опробованной ранее при расчете термодинамических и кинетических параметров процесса пиролиза и гидрогенолиза бурых углей [5].

Для расчета термодинамических функций углеводородов определяли набор параметров в зависимости от гибридных состояний углеродных атомов и числа атомов водорода, связанных с ними химической связью. Углеводороды произвольной структуры состоят из девяти типов структурных групп следующего вида:

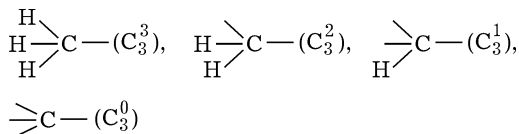
при C_{sp}^3 :



при C_{sp}^2 :



при C_{sp}^1



где С – углеродный атом, находящийся в i -м гибридном состоянии ($i = 1, 2, 3$); j – число атомов водорода, связанных с ним химической связью ($j = 0, 1, 2, 3$). Гетероатомы рассматриваются при этом в составе функциональных групп.

На основе данной методики рассчитаны термодинамические функции индивидуальных соединений. Далее на их основе определены значения энергии Гиббса реакций разложения веществ, входящих в состав кокса при температуре 1400 °С, которые характеризуют возможность протекания процесса в прямом направлении.

Изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS молекулы в зависимости от температуры вычислялись по известным зависимостям [9]:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \alpha(T - 298) + \beta/2[T^2 - 298^2] + \chi/3[T^3 - 298^3]$$

$$\Delta S(T) = \Delta S_{298} + \alpha \ln(T/298) + \beta(T - 298) + \chi/2[T^2 - 298^2]$$

где ΔH_{298} – энтальпия вещества при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$); ΔS_{298} – энтропия вещества при стандартных условиях;

$\alpha = \sum_{\mu} a_{\mu}$, $\beta = \sum_{\mu} b_{\mu}$, $\chi = \sum_{\mu} c_{\mu}$ – коэффициенты, рассчитанные согласно данным [9] для каждого структурного фрагмента, выделенного в соединениях, которые моделируют органическую массу кокса.

ТАБЛИЦА 2

Структурные фрагменты веществ, моделирующих состав кокса

Исходные соединения	Структурные фрагменты			
	AC_2^0	AC_2^1	C_3^0	C_2^1
1,3,5-Трифенилбензол	6	18	0	0
Тетрафенилметан	4	20	1	0
Пентафенилэтан	5	25	1	1
Гексафенилэтан	6	30	2	0
Рубрен	14	28	0	0

ТАБЛИЦА 3

Термодинамические характеристики реакций разложения органических соединений, входящих в состав кокса при газификации

Номер п/п	Реакции	Энтальпия реакции, ΔH_{298} , кДж/моль	Энтропия реакции, ΔS_{298} , Дж/(моль · К)	Энергия Гиббса, ΔG , кДж/моль
1	$C_{24}H_{18} + 3H_2 = 4C_6H_6$	-38.3	-67.1	-4.75
2	$C_{25}H_{20} + 4H_2 = 4C_6H_6 + CH_4$	-104.7	25.49	-147.34
3	$C_{32}H_{26} + 6H_2 = 5C_6H_6 + 2CH_4$	-180.91	57.56	-277.21
4	$C_{38}H_{30} + 7H_2 = 6C_6H_6 + 2CH_4$	-196.64	73.28	-319.23
5	$C_{42}H_{28} + 4H_2 = 4C_6H_6 + C_{18}H_{12}$	-51.08	-89.6	-6.28

Примечание. Реакции разложения (1) и (5) идут при 227 °С.

Свободная энергия Гиббса ΔG определена как $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, в результате предложенных реакций разложения соединений, входящих в состав кокса, выделены их структурные фрагменты (табл. 2), рассчитаны термодинамические параметры (табл. 3), а также выявлены пути образования компонентов генераторного газа.

Реакции (2)–(5) характеризуются образованием бензола, для которого предложены два варианта дальнейшего разложения: 1) деструкция с образованием метана, водорода и конденсированного углерода; 2) каталитическое окисление с получением в качестве промежуточных продуктов малеинового ангидрида, малеиновой и акриловой кислот. В процессе газификации создаются условия для реализации обоих вариантов, поэтому они могут рассматриваться как равноценные в том случае, если минеральная часть угля содержит ванадий. Последний, окисляясь до оксида ванадия, служит катализатором процесса.

Отрицательное значение энергии Гиббса доказывает возможность протекания реакций при условиях, характерных для газификации в потоке: температура газификации 1400 °С, атмосферное давление.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования определены термодинамические характерис-

тики и предложен механизм разложения коксового остатка в процессе газификации. Возможность протекания предложенных реакций обоснована расчетными значениями энергии Гиббса (отрицательные значения при температуре газификации, равной 1400 °С), которые определялись с учетом термодинамических параметров структурных фрагментов. Последние моделируют вещества, входящие в состав высокоуглеродистого коксового остатка.

На основе обобщенных реакций термического разложения высокоуглеродистых продуктов первичного разложения углеводородных топлив можно определить кинетические и теплофизические параметры процесса кислородной газификации и сформировать методику расчета конструктивных элементов газогенераторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Higman C., Burgt M. Gasification. USA: Gulf Prof. Publ., 2003. P. 391.
- Альтшулер В. С. Новые процессы газификации твердого топлива. М.: Недра, 1976. 280 с.
- Равич М. Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. 344 с.
- Пятыгина М. В., Мингалеева Г. Р. // ЖПХ. 2009. № 2. С. 301–306.
- Пятыгина М. В., Мингалеева Г. Р. // Теплоэнергетика. 2010. № 9. С. 67–70.
- Yu-Ran Luo. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. USA: CRC Press, 2007. 1657 p.
- Угольная база России. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). М.: Геоинформцентр, 2003. 604 с.
- Справочник химика и технолога. В 7 кн. / Под ред. Б. П. Никольского. Кн. 6. Сырье и продукты промышленности органических веществ. Л.: Химия, 1967. 1012 с.
- Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГУ, 2003. 556 с.