



воляют все же скорректировать и сузить направление поиска и разработки новых эффективных катализаторов синтеза акриловой кислоты и ее алкиловых эфиров.

Список литературы

1. Плате, Н.А. Основы химии и технологии мономеров/ Н.А.Плате, Е.В.Сливинский - М.: Наука, 2002.
2. Тихомиров, Ю.П. Влияние выбросов производств акрилатов на окружающую среду и профилактика их неблагоприятного воздействия // Вестник Академии медицинских наук СССР. —1991. —№2. —С. 21-25.
3. Патент US4729978, Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid, Sawicki R.A. Texaco Inc., Приоритет May 4, 1987
4. Каратун, О.Н. Олигомеризация и ароматизация пропан- пропиленовой фракции каталитического крекинга/ О.Н.Каратун, А.З.Дорогочинский//Химия и технология топлив и масел, 1999.
5. Патент US2859240 (GB751750), Acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and lactates, Holmen R.E., Minnesota Mining and Manufacturing Co., 1958.

УДК 541.118:662.74

Т.П. Гридасова, Ю.Н. Мамонтов, Г.Н. Разина

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ УГЛЯ

The results of the thermodynamic analysis of equilibrium composition of the gas phase of coal from Kaakhim coal field with temperatures varying from 1000 to 4000 K; pressures varying from 0,06 to 0,1 MPa and different consumptions of hydrogen are presented. The obtained results were compared with characteristics of the process of plasmopyrolysis of coal from coal fields situated near Moscow.

Представлены результаты термодинамического анализа равновесного состава газовой фазы угля Каахимского месторождения в диапазоне температур от 1000 до 4000К, давлений от 0,06 до 0,1МПа и различных расходах водорода. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными показателями процесса плазмопиролиза подмосковного угля.

Среди различных процессов получения химических продуктов и материалов с использованием плазменных методов процессы переработки угля занимают особое место. В отличие от большинства малотоннажных плазмохимических процессов это крупнотоннажные производства. Поскольку уголь, несомненно, является наиболее перспективным сырьем (с точки зрения его больших мировых запасов и низкой цены) для получения энергии и химических продуктов, интерес к развитию новых процессов его переработки неизменно возрастает. Одним из таких процессов является плазмохимическая переработка угля. Также интерес представляет возможность получения ацетилена в результате плазмохимического пиролиза угля достаточно коротким и простым путем [1]. Основная задача данной работы заключается в проведении термодинамического анализа равновесного состава угля Улукимского бассейна Каахимского месторождения (Иркутская область), подвергающегося пиролизу в плазме водорода, с последующим сравнением полученных расчетных результатов (без учета расхода плазмообразующего газа – водорода) с аналогичными данными, опубликованными по Подмосковному углю,



и выдачей рекомендаций о целесообразности переработки указанного сибирского угля по направлению плазмохимического пиролиза.

Обращение к указанному сибирскому углю объясняется практической потребностью в рассмотрении альтернативных источников получения ацетилена ООО «Усольехимпром».

Научной основой плазмохимической переработки углей послужили результаты термодинамического анализа равновесных систем в температурном диапазоне от 2000 до 5000К. Основные выводы, полученные из ранее проведенного термодинамического анализа реального процесса пиролиза углей различных месторождений, показали состоятельность идеи одностадийного превращения угольных частиц в ацетилен в условиях плазмы нейтральных и восстановительных газов. Эти выводы следующие: 1. • Из всего обилия компонентов основными газовыми компонентами равновесной системы являются H_2 , CO и C_2H_2 . 2. • Ацетилен является единственным углеводородом, присутствующим в системе в области 2500-5000К и максимум его концентрации при $T \approx 3200$ К равен 8 об.%. 3. • В равновесной системе присутствует радикал C_2H -, в концентрациях, соизмеримых с C_2H_2 , в значительных количествах находятся такие радикалы и атомы, как CN^+ , CN_2 , C_2 , C , H и др., которые можно рассматривать как источник дополнительного образования ацетилена в процессе их рекомбинации в стадии закалки. 4. • Образование таких соединений, как NO , NO_2 , SO , SO_2 термодинамически запрещено в рассматриваемой температурной области [2].

В данной работе был выполнен термодинамический расчет равновесного состава бурого угля Улухимского бассейна Каахимского месторождения, характеристика которого дана в таблице 1, по 5 вариантам при различных расходах плазмообразующего газа (H_2) и при различных давлениях (таблица 2).

Табл. 1. Характеристики углей, масс.% (на рабочую массу угля)

Уголь	W	A	C	H	S	O	N
Подмосковный	5,78	3,13	61,66	5,75	2,16	29,31	1,12
Сибирский	5,0	15,0	80,51	5,91	0,49	11,80	1,29

Табл. 2. Варианты выполняемого расчета

№ варианта	1	2	3	4	5
Давление, МПа	0,1	0,1	0,12	0,06	0,06
Расход плазмообразующего газа, кг/ч	13,5	27,0	27,0	20,25	27,0

Термодинамический расчет состава равновесной системы был проведен с использованием программы TERRA, разработанной в 2000 г. в МГТУ им. Баумана. Эта программа предназначена для расчета состава и свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния на основе универсального метода и алгоритма расчета. В ней путем решения вариационной задачи нахождения экстремума любой из характеристик термодинамических функций (энтальпия, свободная энергия) устанавливается связь между параметрами термодинамического равновесия и составом многокомпонентной смеси.

Остановимся более подробно на варианте 3 (расход H_2 – 27,0 кг/ч, давление-0,12МПа), в котором концентрация ацетилена выше, чем в других рассмотренных вариантах. Как и следовало ожидать, ацетилен является единственным УВ в температурной области (1500 - 4000К), его концентрация проходит через максимум 5,6 моль/кг при $T = 3200$ К (Рис.1). В равновесной системе присутствует радикал C_2H - и C_3H - в концентрациях, соизмеримых с C_2H_2 (C_2H - 0,8 моль/кг при 3200К, достигая 3,1 при 4000К; C_3H - 7,7 моль/кг при 3200К, достигая 9 моль/кг при 4000К), в значительных количествах на-



ходятся также такие радикалы и атомы, как CH , H , C_2 , C_3 , CH_3 , C_3H , C_2H_3 , C_2H_4 , C_4H_2 , которые можно рассматривать как источник дополнительного образования ацетилена в процессе их рекомбинации на стадии закалки (Рис.2).

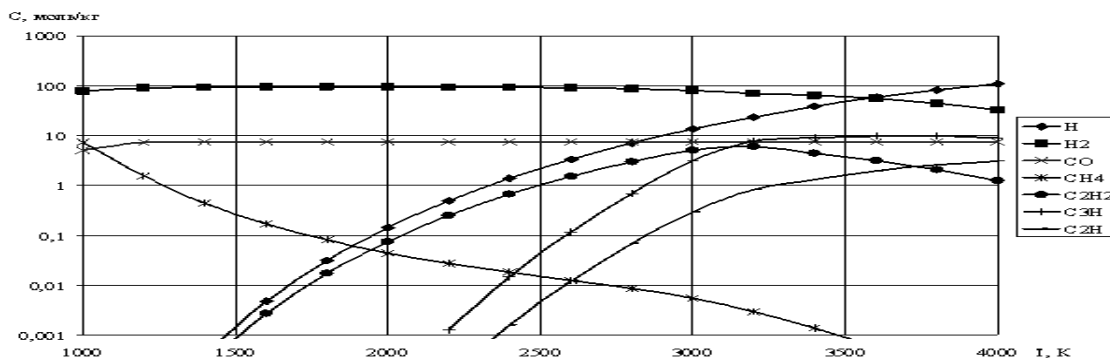


Рис.1. Равновесный состав газовой фазы сибирского угля при $p=0,12$ МПа и расходе плазмообразующего газа 27 кг/ч (вариант 3)

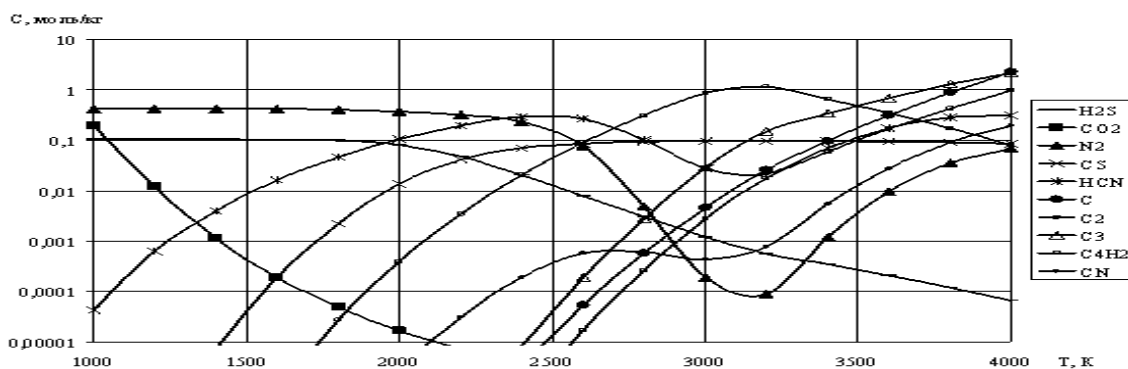


Рис.2. Равновесный состав газовой фазы сибирского угля при $p=0,12$ МПа и расходе плазмообразующего газа 27 кг/ч (вариант 3)

Табл. 3. Показатели процесса плазмохимического пиролиза сибирского угля

Показатели	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4	Вариант 5
Расход сырья, кг/ч	170,01	170,01	170,01	170,01	170,01
Расход водорода, кг/ч	13,5	27	27	20,25	27
Температура, К	3200	3200	3200	3200	3000
Давление, МПа	0,1	0,1	0,12	0,06	0,06
Селективность углерода по ацетилену, масс. %	17,81	21,83	22,93	17,23	20,4
Удельная энтальпия процесса, МДж/1кг C_2H_2	162	171	159	208	147
Концентрации основных компонентов в пиролизном газе, масс. %					
H_2	8,87	13,88	14,06	10,92	16,25
CO	22,63	20,99	20,97	21,71	22,50
C_2H_2	12,91	14,74	15,48	12,05	13,77

Равновесная концентрация H_2 достигает максимума 93,5 моль/кг при $T=1800\text{K}$, которая соответствуют началу образования ацетилена. Затем концентрация водорода начинает падать за счет образования атомарного водорода. При 3600K доля H и H_2 в системе совпадает. Что касается концентрации CO , то она сначала возрастает до $\sim 7,5 - 8$ моль/кг, а затем выходит на стационарный режим при $T=1600\text{K}$. В таблице 3



представлены основные расчетные показатели процесса всех вариантов. Из данных этой таблицы следует, что повышение давления в системе при одинаковом расходе плазмообразующего газа положительно влияет на увеличение выхода C_2H_2 . При постоянном давлении рост концентраций H_2 и C_2H_2 пропорционален расходу плазмообразующего газа, который в данном случае является одновременно активным реагентом.

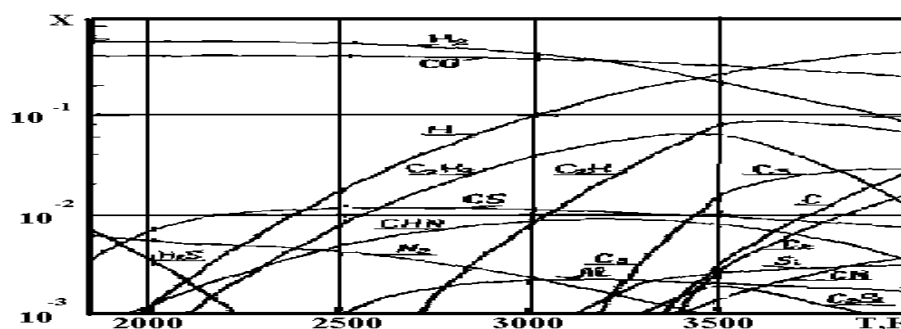


Рис. 3. Равновесный состав газовой фазы Подмосковского угля без разбавления Ar при $p = 0,1$ МПа

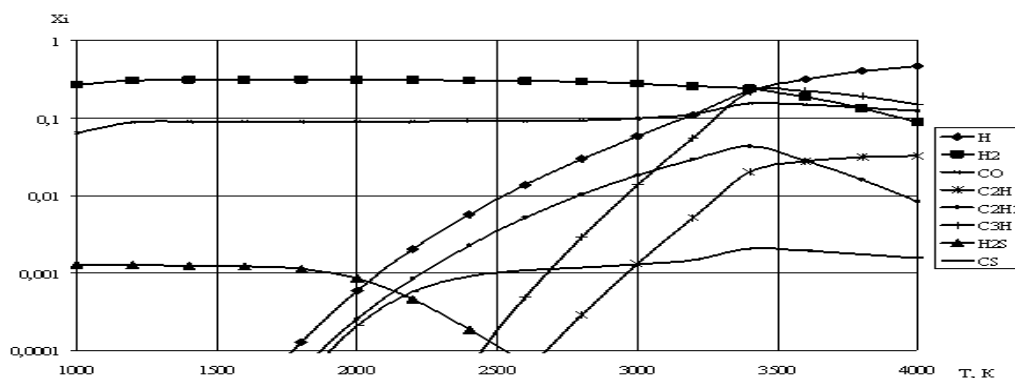


Рис. 4. Равновесный состав газовой фазы сибирского угля без разбавления плазмообразующим газом (водородом) при $p = 0,1$ МПа

Сравнение расчетных равновесных концентраций основных газовых компонентов сибирского угля в указанных выше условиях с аналогичными данными работы [2], представившей результаты термодинамического анализа процесса плазмопиролиза подмосковного угля (Рис.3. и Рис.4.) говорит о сходстве температурных зависимостей всех рассматриваемых соединений. Однако в силу отсутствия радикала C_3H в расчетной программе работы [2], который учтен в программе TERRA, максимальная равновесная концентрация ацетилена из сибирского угля в 5 раз ниже по сравнению с подмосковным углем. Принимая во внимание суммарное количество C_2H_2 , C_3H и C_2H можно предположить, что концентрация ацетилена после закалки реакционной смеси будет превышать концентрацию ацетилена из Подмосковского угля в 2-3 раза. С такой оговоркой можно рекомендовать получение ацетилена из рассматриваемого сибирского угля, подвергая его пиролизу в плазме водорода.

Список литературы

1. Жуков, С.Ф. Плазмохимическая переработка угля/ С.Ф.Жуков, Р.А.Калиненко, А.А.Левицкий, Л.С.Полак. -М.: Наука, 1999. -200 с.
2. Разина, Г.Н. Термодинамический анализ процесса плазменного пиролиза углей./ Г.Н.Разина, Н.А.Бузко, И.Б. Рождественский // Химия твердого топлива, №3, 1989.