

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. Б. ЧЕРНЫШЕВ и В. С. АЛЬТШУЛЕР

**К ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА ПОД
ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

Одной из основных тенденций в развитии современной химической технологии, в том числе химической технологии топлива, является широкое применение высоких давлений. За последние годы высокие давления начали применяться и в технике газификации твердого топлива.

Промышленные газогенераторные установки работают пока лишь при давлениях до 20 атм. Уже применение таких, сравнительно небольших, давлений привело к значительному улучшению качествен-

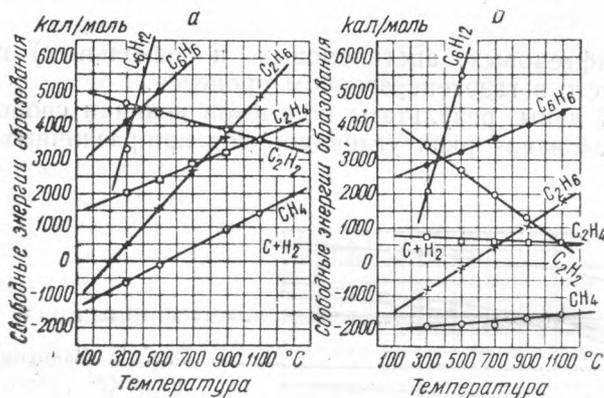


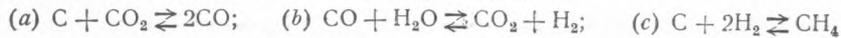
Рис. 1. Свободные энергии образования некоторых углеводородов при различных температурах: *a* — стандартные условия, *b* — при давлении 300 атм

ных и количественных показателей — повышению теплотворности газа, интенсификации процесса газообразования и др. В связи с этим представляет большой интерес анализ возможностей, связанных с дальнейшим повышением давления.

Предшествующие теоретические исследования (1-4) ограничивались рассмотрением показателей процесса газификации в пределах до 40 атм.

Между тем, в других отраслях химической технологии топлива, например при гидрогенизации, промышленные давления достигают 300—700 атм. Целью нашего исследования явилось рассмотрение термодинамического равновесия реакций газогенераторного процесса при давлениях до 300 атм. Рассмотрены реакции между графитом и различными газообразными реагентами (водяным паром, смесью пара с кислородом и с воздухом).

В качестве определяющих реакций газогенераторного процесса при высоких давлениях выбраны следующие:



Выбору реакции (c) предшествовали термодинамические расчеты устойчивости различных классов углеводородов (парафиновых, оле-

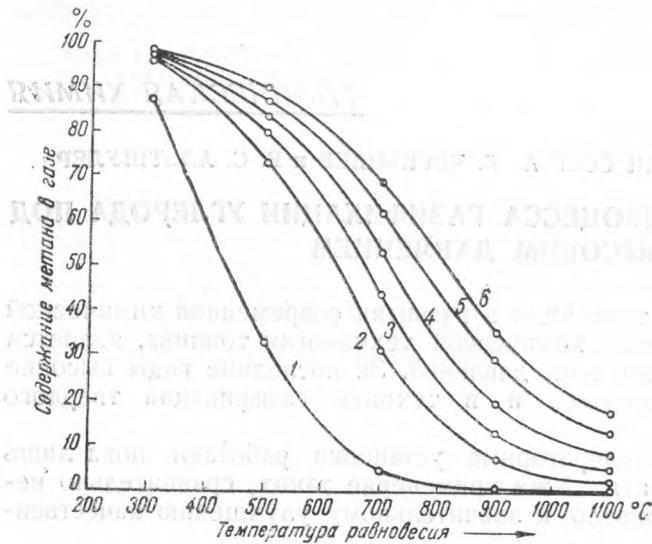


Рис. 2. Содержание метана в сухом, очищенном от CO_2 газе при газификации углерода водяным паром при различных температурах и давлениях: 1—1 атм, 2—20 атм, 3—50 атм, 4—100 атм, 5—200 атм, 6—300 атм

финовых, нафтеновых, ацетиленовых и бензольных) при условиях, имеющих место в газогенераторном процессе.

На рис. 1 даны результаты подсчетов величин свободных энергий реакций образования ряда углеводородов при различных температурах

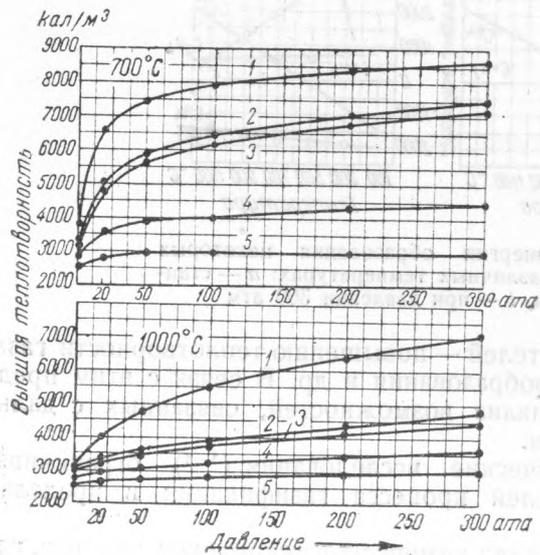


Рис. 3. Зависимость теплотворности Q^B сухого, очищенного от CO_2 газа от давления при газификации углерода различными газообразными реагентами: 1—водородное дутье; 2—паровое дутье; 3—паро-кислородное дутье, $\frac{H_2O}{O_2} = 9$; 4—паро-воздушное дутье, $\frac{H_2O}{O_2} = 18$; 5—паро-воздушное дутье $\frac{H_2O}{O_2} = 9$

и при давлениях 1—300 атм. Эти расчеты показали, что единственным газообразным углеводородом, который может быть получен в данных условиях в больших количествах, является метан. На практике, при газификации реальных топлив, не исключена возможность получения и заметных количеств этана в результате крекинга сложных высоко-

молекулярных соединений, входящих в состав угля. Эти побочные процессы, вследствие их сложности и малой изученности, в настоящем исследовании не рассматривались.

Расчет газогенераторного процесса производился путем решения системы уравнений, включающей в себя выражения для констант равновесия определяющих реакций и уравнения материального баланса элементов; при этом учитывались отклонения от законов для идеальных газов. Полученные результаты расчетов позволили установить ряд закономерностей, представляющих значительный теоретический и практический интерес.

Повышение давления приводит к изменению роли отдельных реакций в суммарном процессе: начинают преобладать реакции, приводящие к образованию многоатомных соединений: H_2O , CO_2 и CN_4 . После удаления H_2O и CO_2 получается газ с высоким содержанием метана и, соответственно, высокой теплотворностью.

Чем ниже температура процесса и чем выше давление, тем больше содержание метана в газе. Однако в практических условиях надо считаться с кинетикой процесса — при низких температурах скорость протекания реакций будет мала; это обстоятельство накладывает определенные ограничения на температурный режим процесса. На рис. 2 и 3 даны зависимости содержания метана и теплотворности газа от температуры и давления при взаимодействии графита с различными газообразными реагентами.

При высоких давлениях значительно изменяются расходные показатели и тепловой баланс процесса газификации. Благодаря увеличению роли реакций, протекающих с выделением значительного количества тепла (особенно реакций образования метана), с повышением давления уменьшается затрата тепла на суммарный процесс газификации.

На рис. 4 даны величины теплот образования газа, отнесенные на 1000 кал. потенциального тепла в газе, при взаимодействии графита с паро-кислородной смесью. Из рисунка видно, что непрерывный процесс газификации может быть осуществлен при высоких давлениях при затрате очень небольших количеств кислорода (при малых значениях $\frac{O_2}{H_2O}$). Показатели процесса могут быть, повидимому, еще улучшены при применении двухступенчатого процесса газификации под высоким давлением с промежуточным удалением балластных газов, который даст возможность дальнейшего увеличения содержания метана в газе.

Нами рассматривалась двухфазная равновесная система: твердый углерод — газ. Практически при давлениях свыше 100 атм можно

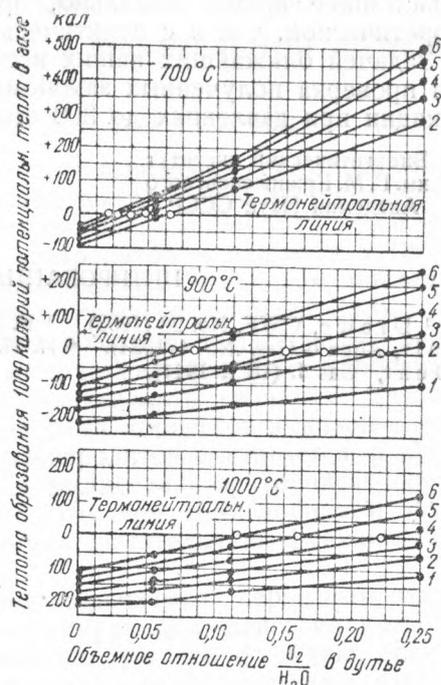


Рис. 4. Зависимость теплоты образования газа на 1000 кал., получаемых в сухом, очищенном от CO_2 газе, от состава исходной паро-кислородной смеси при различных температурах и давлениях: 1—1 атм, 2—20 атм, 3—50 атм, 4—100 атм, 5—200 атм, 6—300 атм

ожидать образования некоторого количества жидких углеводородов⁽⁵⁾, особенно при каталитических добавках к топливу.

В этом случае газогенератор высокого давления явится аппаратом, в котором одновременно будут протекать процессы: получения водорода за счет разложения водяного пара и взаимодействия водорода с углем с образованием газообразных и жидких углеводородов. Такое сочетание в одном агрегате нескольких процессов, осуществляемых в настоящее время раздельно, представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Задачей ближайших наших исследований является экспериментальная проверка полученных закономерностей и изучение процесса газификации при давлениях до 300 атм.

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского
Академии Наук СССР

Поступило
11 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Drawe, GWF, No. 28 (1933). ² F. Danulat, GWF, 549 (1941). ³ C. Giordanit, Aqua e Gas, No. 4 (1934). ⁴ И. И. Рябцев, Журн. хим. пром., № 4 (1935). ⁵ Dent, Gas J. (18 X 1944).