

Ю. Ф. ПАТРАКОВ, С. В. ДЕНИСОВ

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ
ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Yu. F. PATRAKOV, S. V. DENISOV

A STUDY OF THE KINETICS OF SOLID FUELS THERMAL
DISSOLUTION BY THE NON-ISOTHERMAL METHOD

Кинетику ожигения твердых горючих ископаемых (ТГИ) изучают в основном изотермическим методом. Основная его трудность — необходимость быстро нагревать реакционную смесь до температуры опыта при минимальной конверсии органического вещества (ОВ). Для этого используются специальные технические приемы [1], которые значительно усложняют аппаратное оформление и методику экспериментов. Часть ОВ при этом неизбежно разлагается [1—3], а жесткие условия нагрева (несколько десятков градусов в минуту) могут быть причиной значительных температурных градиентов как в реакционной зоне, так и в отдельной частице ТГИ и — как следствие — приводить к искажению данных о кинетике превращения ОВ в жидкие и газообразные продукты.

В публикуемой статье показано, что количественные данные о кинетике ожигения ТГИ можно получать при помощи неизоотермического метода, при котором обеспечивается контролируемый температурный режим процесса и значительно сокращается число экспериментов.

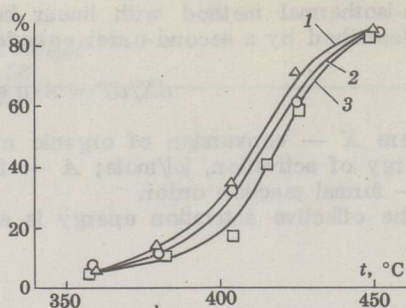
Изучены образцы барзаского угля крупностью менее 0,2 мм со следующими характеристиками, %: W^a 0,26, A^d 34,36; содержание на *daf*: С 83,13, Н 8,27, N 0,40, S 1,83, O_{dif} 4,85. Методика эксперимента, подробно описанная в [3], включает нагрев реакционной смеси (уголь — тетралин) в микроавтоклаве с постоянной скоростью до заданной температуры и последующее быстрое охлаждение. Определяли зольность твердых остатков, а также состав жидких и газообразных продуктов. Проведено три серии экспериментов при скоростях нагрева 2,0, 5,0 и 12,5 К/мин в интервале температур 350—450 °С (рис. 1). Предварительно было установлено, что при таких условиях перепад температур внутри реактора незначителен. Судя по рис. 1, неизоотермическая методика позволяет изучать превращения угля уже на начальных этапах процесса, которые, как правило, не контролируются в изотермических условиях.

Для предварительной обработки данных использовано формальное кинетическое уравнение [4]:

$$dX/dT = A/q \exp(-E/RT) (1 - X)^n, \quad (1),$$

Рис. 1. Зависимость степени конверсии органической массы барзасского угля от температуры при скоростях нагрева 2,0 (1), 5,0 (2) и 12,5 (3) К/мин

Fig. 1. Dependence of Barzas coal organic matter conversion on temperature at the following heating rates: 1 — 2.0, 2 — 5.0, 3 — 12.5 K·min⁻¹

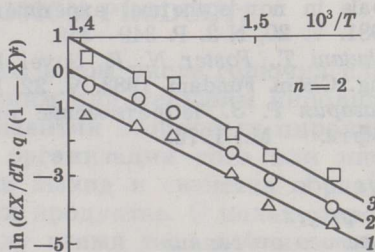


где X — степень конверсии ОВ; T — температура, К; E — эффективная энергия активации, кДж/моль; A — предэкспоненциальный множитель; q — скорость нагрева, К/мин; n — формальный порядок реакции.

Значения наблюдаемых скоростей процесса dX/dT получены графическим дифференцированием. Подбором n , добываясь линейной зависимости (1) в логарифмических координатах, по наклону прямых определяли E . Значения n во всех случаях близки к 2, значения E укладываются в пределах 220—240 кДж/моль (рис. 2).

Рис. 2. Графическое определение кинетических параметров процесса ожижения барзасского угля при скоростях нагрева 2,0 (1), 5,0 (2) и 12,5 К/мин (3)

Fig. 2. Graphic determination of kinetic parameters of Barzas coal liquefaction at the following heating rates: 1 — 2.0, 2 — 5.0, 3 — 12.5 K·min⁻¹



Видно, что кинетические параметры, полученные для разных скоростей нагрева, удовлетворительно согласуются между собой и не противоречат литературным данным [5—7]. Так, например, полученные значения эффективной энергии активации характерны для процессов термического крекинга углеводородного сырья [8]. Кажущийся второй порядок кинетического уравнения обусловлен многостадийностью процесса ожижения угля.

Следует также отметить, что для оценки параметров в принципе достаточно серии экспериментов при одной скорости нагрева, то есть необходимое число опытов уменьшается в несколько раз.

При машинной обработке экспериментальных данных повышается качество определения кинетических параметров [4], а вид кинетической функции может быть более сложным, отражающим механизм процесса.

SUMMARY

The traditional isothermal method comprises difficulties in interpreting the initial stages of the process as well as in determining kinetic parameters.

By using the reaction of Barzas coal with tetralin at 350—450 °C as an example (Fig. 1), a possibility of obtaining quantitative kinetic data by the

non-isothermal method with linear heating is shown. The rate of the process is described by a second-order equation:

$$dX/dT = A/q \exp(-E/RT) (1 - X)^n$$

where X — conversion of organic matter; T — temperature, K; E — effective energy of activation, kJ/mole; A — frequency factor; q — heating rate, K/min; n — formal reaction order.

The effective activation energy is equal to 220—240 kJ·mol⁻¹ (Fig. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Berkowitz N., Calderon J., Liron A. Some observations respecting reaction paths in coal liquefaction. 1. Reactions of coal-tetralin slurries // Fuel. 1988. V. 67, N 5. P. 626—631.
2. Таянчин А. С., Макарьев С. С., Кричко А. А. Математическая модель начальной стадии гидрогенизации бурого угля // Химия тв. топлива. 1987. № 1. С. 42—49.
3. Патраков Ю. Ф., Деенисов С. В. Выбор методики для изучения кинетики охижения барзасского сапромиксита в неизотермических условиях // Там же. 1988. № 3. С. 134—136.
4. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М., 1983.
5. Химия и переработка угля / Под ред. В. Г. Липовича. — М., 1988.
6. Mohan G., Silla H. Kinetics of donor-solvent liquefaction of bituminous coals in non-isothermal experiments // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981. V. 20, N 2. P. 349—358.
7. Okutani T., Foster N. R. Novel kinetic analysis of coal liquefaction // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1983. V. 22, N 3. P. 308—311.
8. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. — М., 1976.

Институт угля
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Кемерово

Представил К. Э. Уров
Поступила в редакцию
30.03.89

Academy of Sciences of the USSR,
Siberian Branch,
Institute of Coal
Kemerovo

Presented by K. Urov
Received 30.03.89