

# 氢/氩热等离子体裂解煤碳-氢-氧-氩多相多组分体系的热力学分析

陈宏刚<sup>1</sup>, 赵辉<sup>1</sup>, 孙亚玲<sup>2</sup>, 张永发<sup>2</sup>

[1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061; 2. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024]

**摘要:** 采用 Gibbs 自由能极小化法对等离子体裂解煤制乙炔碳-氢-氧-氩多相多组分体系的化学反应平衡组成进行了计算, 结果表明, 在 C-H-Ar 平衡体系中, 惰性组分氩的存在降低了乙炔的最高平衡产率, 氩在 5000 K 以下基本不电离, 典型组成为 C:H:Ar=1:13.39:0.6 的液化石油气裂解反应体系的最佳反应温度区间为 2800~3200 K. 在 C-H-Ar-O 多相平衡体系中, 氧作为杂质同样降低了乙炔的平衡产率, 体系中氧以 CO 的形式存在, 典型组成为 C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339 的煤裂解反应体系的最佳反应温度区间为 3000~3200 K.

**关键词:** 热力学平衡; 多相多组分; Gibbs 自由能; 等离子体; 乙炔

**中图分类号:** TQ530.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0079-05

## 1 前言

我国的电石和原煤产量均居世界第一, 正在开发的热等离子体裂解煤制乙炔工艺<sup>[1,2]</sup>可由煤一步法生产乙炔, 省去水电石法中所需的焦炭、石灰等原料, 理论上是最合适的原料路线. 该工艺技术的开发是实现煤直接、洁净、高效转化的一条新途径, 具有重要的战略意义.

煤在高温电离气体条件下的加氢热解是一个非常复杂的过程, 影响因素繁多, 目前对反应机理的认识基本上还停留在经验性的猜测和推断水平上, 不能进行定量的准确描述. Dixit 等<sup>[3]</sup>提出了一种预测煤制乙炔最高产率的简单估算方法, 不考虑热等离子体的操作条件, 只用煤的元素分析数据, 缺乏严密的理论基础, 预测结果与实验测定值相差甚远, 预测产率有时甚至是实验值的 127.8 倍, 失去了对研究和生产的指导意义. 由于热等离子体温度的测量存在很大困难, 同时反应物在热等离子体区域内停留时间也很短, 因此, 迄今为止还没有一种完全可靠、系统的方法可以准确预测热等离子体中化学反应的最终产物.

对医疗废物、生物质和煤等组成复杂的物质在热等离子体或高温下的热解和气化产物组成的计算<sup>[4-8]</sup>未考虑固相碳的存在或温度超过 3000 K 时各组分的热力学性质. 对于氢/氩热等离子体裂解煤 C-H 二元体系, 研究结果<sup>[5]</sup>表明, 只有在多相体系下的计算结果才是真正意义上的热力学平衡组成.

本工作运用现代化学反应平衡理论和计算技术, 把前文<sup>[9]</sup>的方法应用于氢/氩热等离子体裂解煤制乙炔实

际涉及的 C-H-O-Ar 多相多组分复杂体系, 对其化学反应平衡组成进行全面的分析和计算, 预测反应方向和进度, 以确定最佳的反应条件使乙炔产率最高.

## 2 计算方法和热力学数据

### 2.1 非线性约束最优化

在恒温、恒压条件下, 体系达到化学反应热力学平衡的判据是体系的 Gibbs 自由能达到极小值, 在数学上表述为如下的非线性规划问题<sup>[9]</sup>:

$$\min G = \sum_{j=1}^M G_j^0 n_j + \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} n_{ij} (G_{ij}^0 + RT \ln y_{ij} p), \quad (1)$$

约束条件为体系中元素的原子数保持守恒及各组分的摩尔数必须满足非负性条件:

$$\text{st} \quad \sum_{j=1}^M A_{kj} n_j + \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} A_{ij} n_{ij} = b_k \quad (k=1, 2, \dots, Ne), \quad (2)$$

$$n_{ij} \geq 0 \quad (i=1, 2, \dots, NC; j=1, 2, \dots, NP), \quad (3)$$

$$n_j \geq 0 \quad (j=1, 2, \dots, M). \quad (4)$$

本工作采用广义简约梯度算法 (Generalized Reduced Gradient Algorithm, GRGA)<sup>[10]</sup>求解. 该方法具有收敛性好、对初值不敏感等优点.

### 2.2 热力学数据

计算中各组分的热力学数据选自 JANAF 表<sup>[11]</sup>和文献<sup>[12]</sup>中直到 5000 K 的数据, 恒压热容  $C_p$  由文献中的列表数据分段拟合为式(5)的形式. 所有组分的标准态均定为 298.15 K, 0.1013 MPa. 任意温度  $T$  时组分的 Gibbs 自由能由式(6)~(8)求出.

$$C_p = A + B \times 10^{-3} T + C \times 10^5 T^{-2} + D \times 10^{-6} T^2, \quad (5)$$

$$H(T) = H(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T C_p dT, \quad (6)$$

$$S(T) = S(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15}^T \frac{C_p}{T} dT, \quad (7)$$

$$G(T) = H(T) - TS(T) = H(298.15 \text{ K}) - TS(298.15 \text{ K}) + aT \ln T + bT^2 + cT^{-1} + dT^3, \quad (8)$$

系数  $a, b, c, d$  由式(5)中的  $A, B, C, D$  求得.

### 3 计算结果与讨论

由前述的计算方法和数据, 计算了典型的 Ar:C:H=1:1:1, 1:1:2 和 1:1:4 体系在 300~5000 K 温度范围内体系的平衡组成, 以考察惰性组分 Ar 的存在对  $C_2H_2$  生成的影响. 结合实验研究所用热等离子体的 Ar/ $H_2$  气氛<sup>[13]</sup>, 对组成为 C:H:Ar=1:13.39:0.6 和 C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:

3.339 的典型 C-H-Ar 和 C-H-Ar-O 体系也做了计算. 气相中考虑了 H,  $H_2$ , CH,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , C,  $C_2$ ,  $C_3$ , Ar, CO,  $CO_2$  共 15 个组分, 固相中只含单质碳. 计算基准是体系中的碳元素总量为 1 mol.

#### 3.1 C-H-Ar 体系

由图 1(a)可以看出, 在 5000 K 以下 Ar 基本上无明显的电离, Ar 的摩尔数在整个温度范围内保持恒定, 体系中其他组分的摩尔数随温度的变化规律几乎同 C-H 体系完全一样<sup>[5]</sup>. 但由于 Ar 的存在, 体系中各组分的摩尔数均有不同程度的变化, 如  $C_2H_2$  和  $C_2H$  的最高含量分别由 0.0617 和 0.253 mol 减少到 0.0476 和 0.240 mol, 减少幅度分别为 22.8% 和 5.1%, 惰性组分氩的存在降低了乙炔的最高平衡产率. 图 1(b)中  $C_2H_2$  和  $C_2H$  的最高浓度分别为 0.0275 和 0.119, 分别下降 69.4% 和 54.1%. 可见 Ar 的存在对乙炔的生成极为不利.

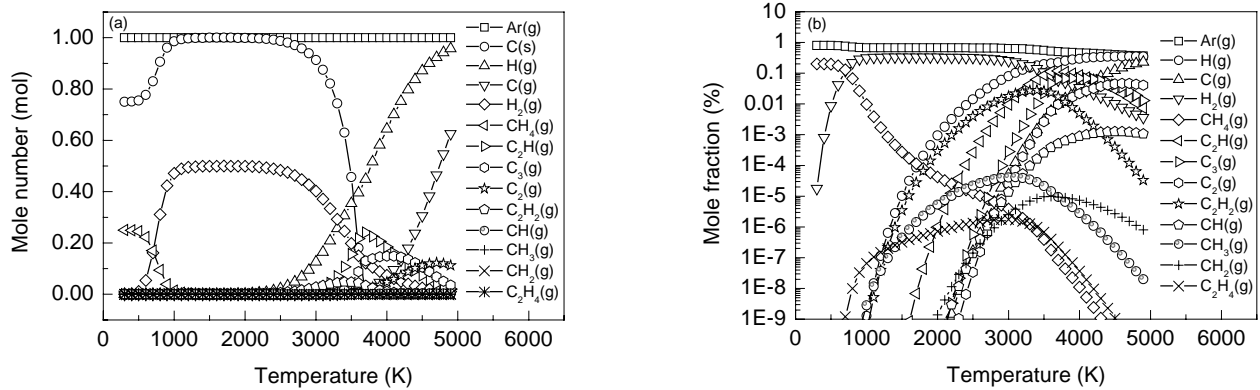


图 1 Ar:C:H=1:1:1 时 C-H-Ar 多相体系的平衡组成及各组分的气相平衡浓度

Fig.1 Equilibrium composition and gaseous concentrations of components in heterogeneous C-H-Ar system (Ar:C:H=1:1:1)

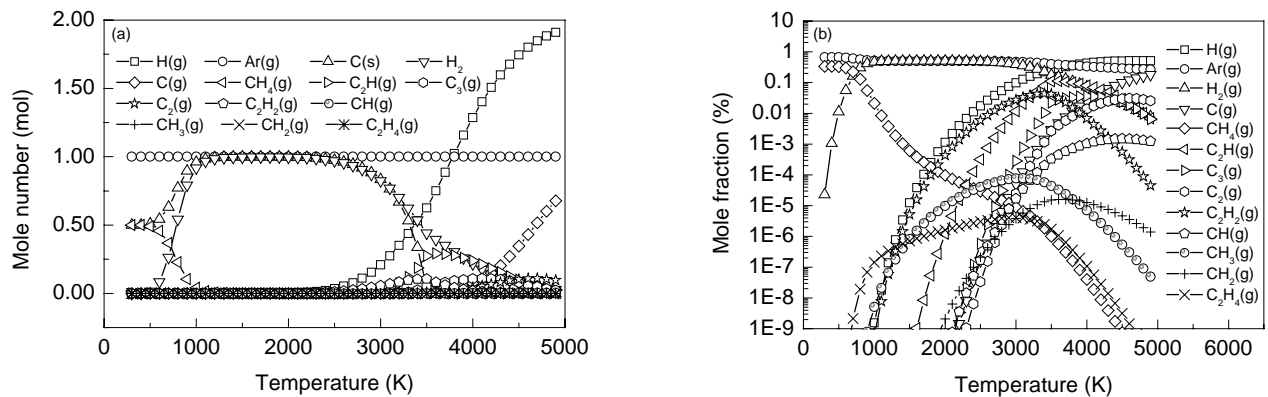


图 2 Ar:C:H=1:1:2 时 C-H-Ar 多相体系的平衡组成及各组分的气相平衡浓度

Fig.2 Equilibrium composition and gaseous concentrations of components in heterogeneous C-H-Ar system (Ar:C:H=1:1:2)

Ar:C:H=1:1:2 和 1:1:4 体系的情形也大致相同(见图 2 和 3), 区别在于  $C_2H_2$  和  $C_2H$  的最高浓度降低的幅度随着体系中氢元素的增加而有所减缓, 这是因为 Ar 元

素所占份额相对减少, Ar 造成的不利影响有所减弱的缘故.

液化石油气(LPG)在氢/氩热等离子体中裂解时, 反

应体系的典型组成为  $C:H:Ar=1:13.39:0.6$ <sup>[13]</sup>. 常压下, 500~5000 K 温度范围内该多相体系的平衡组成及气相平衡浓度见图 4. 由于体系中氢元素占绝对优势,  $H_2$  在整个温度区间内都大量存在, 惰性组分 Ar 所占份额很小, 使生成乙炔的最佳反应温度有所降低. 在 3000 K

时,  $C_2H_2$  的摩尔数和摩尔浓度同时达到其最大值 0.377 和 0.0478,  $C_2H_2$  和  $C_2H$  同样也在 3000 K 时分别达到最高值 0.495 和 0.0628. 生成乙炔的最佳反应温度区间为 2800~3200 K.

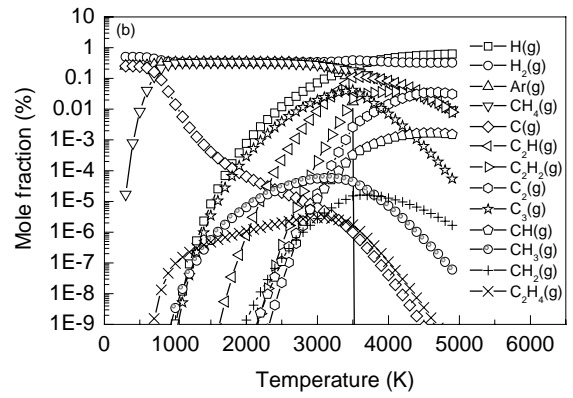
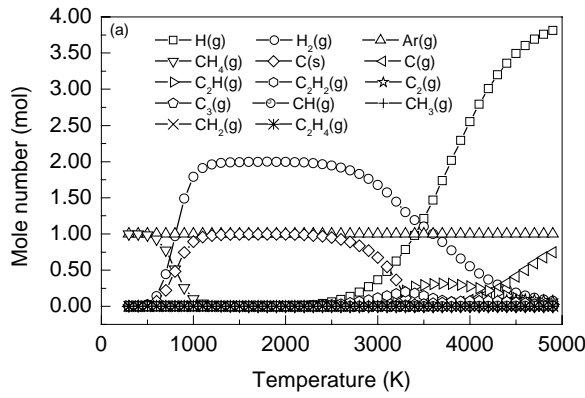


图 3 Ar:C:H=1:1:4 时 C-H-Ar 多相体系的平衡组成及各组分的气相平衡浓度

Fig.3 Equilibrium composition and gaseous concentrations of components in heterogeneous C-H-Ar system (Ar:C:H=1:1:4)

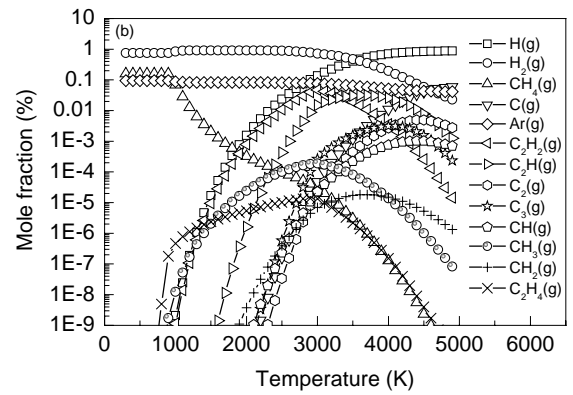
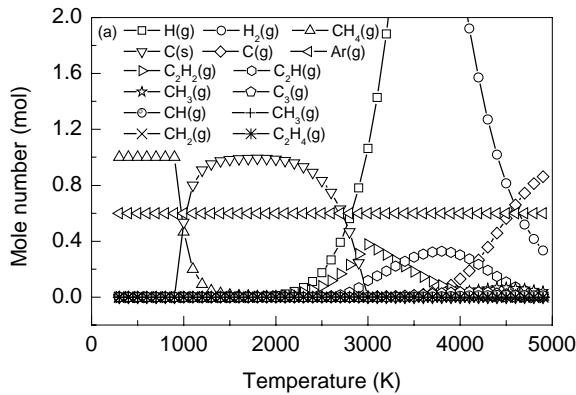


图 4 C:H:Ar=1:13.39:0.6 时 C-H-Ar 多相体系各组分的平衡组成及气相平衡浓度

Fig.4 Equilibrium composition and gaseous concentrations of components in heterogeneous C-H-Ar system (C:H:Ar=1:13.39:0.6)

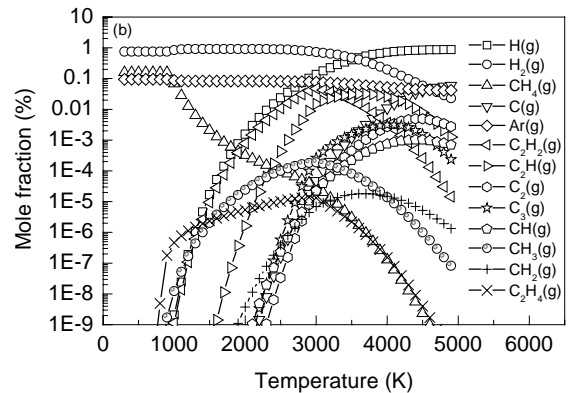
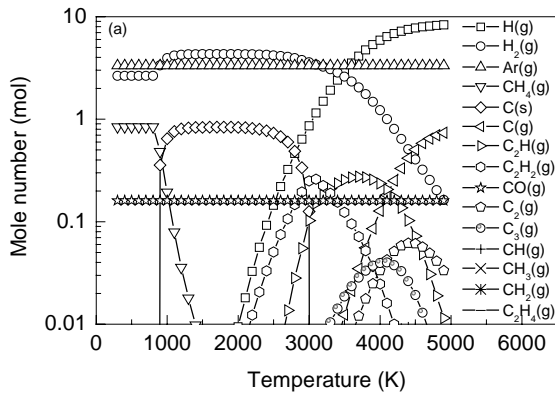


图 5 C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339 时 C-H-O-Ar 多相体系各组分的平衡组成及气相平衡浓度

Fig.5 Equilibrium composition and gaseous concentrations of components in heterogeneous C-H-O-Ar system (C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339)

### 3.2 C-H-Ar-O 体系

煤中含有氧元素,当煤在氢/氩热等离子体中裂解时,就构成了C-H-Ar-O体系.生成乙炔的过程中,氧是作为杂质存在的.在C-H-Ar多相体系平衡组成计算的基础上,结合煤在氢/氩热等离子体中裂解工艺<sup>[13]</sup>,对常压下组成为C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339的典型C-H-Ar-O体系进行了热力学平衡计算,以考察杂质氧对C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>生成的影响.

由图5(a)可以看出,C-H-Ar-O体系中氧主要以CO的形式存在,CO量基本不随温度变化.体系中其他组分的摩尔数随温度的变化规律同C-H-Ar体系一致.由于氧的存在,体系中C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>H,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H的最高含量分别只有0.260,0.274和0.411 mol.图5(b)中C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>H,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+C<sub>2</sub>H的最高浓度分别为0.0307,0.0276和0.0485.氧的存在会降低乙炔的平衡产率.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的最高浓度出现在3100 K,比Bittner等<sup>[8]</sup>的计算结果高300 K.综合考虑,煤等离子体热解制乙炔的最佳温度区间为3000~3200 K.

C-H单相体系只是一种亚稳状态,而C-H多相体系才是真正意义上的热力学稳定状态<sup>[9]</sup>.C(s)在温度超过3500 K后才基本消失.此处将C<sub>2</sub>H与C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>同等看待,因为在随后的淬冷过程中,C<sub>2</sub>H将按反应C<sub>2</sub>H+H→C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>转化为C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Holmen等<sup>[14]</sup>和Dai等<sup>[15]</sup>的计算都只考虑了气相,而忽略了固相碳的存在.只有在无固相碳存在这一特定条件下,其结果才正确.在实验过程中发现C-H体系中不可避免有固体碳生成.固相碳在3500 K以下一直是体系中自由能最小的组分之一,它的生成是自发过程.此外,他们没有考虑氩和氧元素存在对体系组成的影响.而Dixit等<sup>[3]</sup>的计算则仅从元素平衡考虑,缺乏严格的热力学理论基础,导致其结果与实验值差距过大,失去了指导意义.基于体系Gibbs自由能最小原理的化学热力学平衡计算应用于实际过程时是有条件的、存在局限的<sup>[6]</sup>.在计算模型中,判定在平衡体系中有显著存在量的物种和与研究目的有关的痕量物种是十分关键的.选择得当,该方法不仅适用于最终的平衡态,也适用于有限制的平衡态<sup>[16]</sup>,如本工作中含C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的多相多组分体系.

液化石油气和煤在氢/氩热等离子体中裂解时,反应体系的典型组成分别为C:H:Ar=1:13.39:0.6和C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339<sup>[13]</sup>.由于反应装置复杂,受等离子体发生器的功率、淬冷效果等的影响,实验测得的出口气体中乙炔的摩尔浓度值一般在6%~12%间波动.与以上计算结果的差异,可认为是由高温气体中各自由基

组分在淬冷过程中自由基的复合而造成的<sup>[15]</sup>.

## 4 结论

C-H-O-Ar多相多组分复杂体系的化学反应平衡组成可采用Gibbs自由能极小化法求得,可归结为一个含有等式和不等式约束的非线性最优问题,目标函数为体系的总Gibbs自由能.计算结果表明,在C-H-Ar平衡体系中,惰性组分氩的存在降低了乙炔的最高平衡产率.氩在5000 K以下基本不电离.典型组成为C:H:Ar=1:13.39:0.6的液化石油气在氢/氩热等离子体中裂解反应体系的最佳反应温度区间为2800~3200 K.

在C-H-Ar-O多相平衡体系中,氧作为杂质,同样降低了乙炔的平衡产率.体系中氧元素总是以CO的形式存在.典型组成为C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339的煤在氢/氩热等离子体中裂解反应体系的最佳反应温度区间为3000~3200 K.

### 符号表:

$A_{kj}$	组分 <i>i</i> 中元素 <i>k</i> 的数目
$b_k$	元素 <i>k</i> 的总摩尔数 (mol)
$C_p$	定压比热容 [J/(mol·K)]
$G$	体系总 Gibbs 自由能 (J)
$G_i^0$	组分 <i>i</i> 的标准 Gibbs 自由能 (J/mol)
$H$	焓 (J/mol)
$M$	凝聚相数
$NC$	混合物相中组分的最大数
$n_{ij}$	<i>j</i> 相中 <i>i</i> 组分总摩尔数 (mol)
$N_e$	体系中含有的元素数
$NP$	混合物相最大数
$p$	体系的压力 (Pa)
$S$	熵 [J/(mol·K)]
$T$	温度 (K)
$y_{ij}$	<i>j</i> 相中 <i>i</i> 组分的摩尔分数
下标	
$i$	组分
$j$	相
$k$	元素

### 参考文献:

- [1] 谢克昌,陈宏刚,田亚竣,等. H<sub>2</sub>/Ar 等离子体射流反应器的模拟 [J]. 化工学报, 2001, 52(5): 389-395.
- [2] 邱介山,王小泉,王谦,等. 几种年轻煤在氩等离子体中的热解 [J]. 化工学报, 1999, 50(5): 586-591.
- [3] Dixit L P, Srivastava S K, Chakravarty S C, et al. Theoretical Maximal Yield of Acetylene from Coals by Plasma Pyrolysis [J]. Fuel Process. Technol., 1982, 6(2): 85-91.
- [4] Huang J J, Guo W K, Xu P. Thermodynamic Study of Water-steam Plasma Pyrolysis of Medical Waste for Recovery of CO and H<sub>2</sub> [J]. Plasma Sci. Technol., 2005, 7(6): 3148-3150.
- [5] Wang F, Guo W K, Yuan X Q, et al. Thermodynamic Study on Production of Acetylene from Coal Pyrolysis in Hydrogen Plasma [J]. Plasma Sci. Technol., 2006, 8(3): 307-310.
- [6] 陈安合,杨学民,林伟刚. 生物质热解和气化过程Cl及碱金属逸出行为的化学热力学平衡分析 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(5): 539-547.
- [7] 冯杰,吴志斌,秦育红,等. 生物质空气-水蒸气气化制合成气热力学分析 [J]. 燃料化学学报, 2007, 35(4): 397-400.

- [8] Bittner D, Baumann H, Peuckert C, et al. Direktumwandlung von Kohle zu Acetylen [J]. Erdöl und Kohle, 1981, 34(6): 237-242.
- [9] 陈宏刚, 谢克昌. 等离子体裂解煤制乙炔碳-氢体系的热力学平衡分析 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(2): 112-117.
- [10] 唐焕文, 秦学志. 最优化方法 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1994. 184-192.
- [11] Chase M W, Davies C A, Downey J R, et al. JANAF Thermochemical Tables [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1985, 14(Suppl. 1): 173-1260.
- [12] Barin I, Sauer F, Schultze-Rhonhof E, et al. Thermochemical Data of Pure Substances [M]. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1993. 209-952
- [13] 陈宏刚. 煤和液化石油气在氢/氩热等离子体中热解过程的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 1999. 107-139.
- [14] Holmen A, Olsvik O, Rokstad O A. Pyrolysis of Natural Gas: Chemistry and Process Concepts [J]. Fuel Process. Technol., 1995, 42: 249-267.
- [15] Dai B, Fan Y, Yang J. et al. Effect of Radicals Recombination on Acetylene Yield in Process of Coal Pyrolysis by Hydrogen Plasma [J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54: 957-959.
- [16] 朱自强, 徐汛. 化工热力学, 第 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 240-254.

## Thermodynamic Analysis of Hydrogen-Carbon-Oxygen-Argon System for Coal Pyrolysis in Hydrogen-Argon Thermal Plasma

CHEN Hong-gang<sup>1</sup>, ZHAO Hui<sup>1</sup>, SUN Ya-ling<sup>2</sup>, ZHANG Yong-fa<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China;

2. Key Lab. Coal Sci. & Technol. Shanxi Province and Ministry of Education, Taiyuan Univ. Technol., Taiyuan, Shanxi 030024, China)

**Abstract:** In order to find the temperature range and initial reactant ratio for the maximum yield of acetylene, chemical thermodynamic equilibrium of heterogeneous multi-component C-H-O-Ar system was studied. All of the thermodynamic equilibrium calculations were based on minimization of Gibbs free energy. Computations were performed for the temperatures from 500 to 5000 K at an interval of 100 K. The results show that existence of argon reduces the maximum equilibrium yield of acetylene in C-H-Ar system. The best temperature range for acetylene production from LPG pyrolysis by hydrogen-argon plasma is 2800~3200 K for the system with C:H:Ar=1:13.39:0.6. In C-H-Ar-O system, oxygen, as impurity, also reduces the maximum equilibrium yield of acetylene. Oxygen element always exists in the form of carbon monoxide. The best temperature range for acetylene production from coal pyrolysis by hydrogen-argon plasma is 3000~3200 K for the system with C:H:O:Ar=1:8.638:0.160:3.339.

**Key words:** thermodynamic equilibrium; heterogeneous multi-component; Gibbs free energy; plasma; acetylene