

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Э. П. Волчков, Н. А. Дворников

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, lab2-1@itp.nsc.ru

Проведено моделирование химических процессов при неполном окислении тяжелых углеводородов в многофазных неидеальных системах. Создана программа расчета состава продуктов неполного окисления углеводородов с использованием равновесной и кинетической моделей расчета с учетом неидеальности газовой фазы и неидеальности растворов. С целью оптимизации выхода водорода при неполном окислении эйкозана ($C_{20}H_{42}$) в присутствии воды в сверхкритической области состояния системы проведены расчеты выхода продуктов по равновесной и кинетической моделям. Результаты расчетов по кинетической модели сравниваются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: горение, тяжелые углеводороды, равновесие, кинетика, сверхкритическое состояние, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Моделирование химических процессов в условиях неидеальности систем в газовой и жидкой фазах и создание эффективных алгоритмов расчета этих процессов является важным фактором для понимания химических процессов, постановки экспериментальных исследований и проектирования реальных химических реакторов, работающих при высоких давлениях. Высокие давления имеют место, в частности, при работе двигателей гиперзвуковых летательных аппаратов, в технологиях, основанных на реакциях в области критической точки состояния вещества. Так как эти процессы характеризуются общими закономерностями в ходе химических реакций, в настоящей работе будет рассмотрен процесс получения водорода из тяжелых углеводородов в присутствии воды и кислорода. Эта задача имеет как научное, так и прикладное значение, поскольку методы получения водорода в связи с развитием топливных элементов приобретают все большую актуальность.

Вопросы протекания химических реакций в сверхкритической воде, теоретические основы моделирования химического равновесия и кинетики процессов в реакторе, экспериментальные результаты анализировались в большом количестве работ (см., например, [1–6]). В работе [5] были предложены согласованные

равновесная и кинетическая модели для расчета систем с неидеальной газовой фазой. В настоящей работе эта модель дополнена моделью регулярных растворов для жидкой фазы. Рассмотрены оптимальные условия для максимизации выхода водорода в реакциях углеводородов с водой и кислородом.

МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Метод расчета равновесного состава при химических превращениях основан на том, что в точке химического равновесия энергия Гиббса принимает минимальное значение. Для реальных систем удельную энергию Гиббса можно записать в виде [5, 7, 8]

$$G = \sum_{i=1}^{NS} g_i n_i, \quad (1)$$

где n_i — количество молей вещества i в объеме, NS — количество веществ во всех фазах (вещество с одинаковым атомарным составом, входящие в различные фазы, имеют различные индексы i), g_i — химический потенциал на моль вещества i с учетом смешения:

$$g_i = h_i^0 - T s_i^0 + RT \left[\ln \frac{p}{p_0} + \ln \frac{n_i}{\sum_k n_k} + \ln f_i \right]. \quad (2)$$

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ ОФИ-а, проект № 04-02-08015).

Здесь удельные энтальпия h_i^0 и энтропия s_i^0 при стандартном давлении $p_0 = 1$ атм являются функциями температуры T для каждого из веществ, R — универсальная газовая постоянная, p — давление, при котором ищется равновесие для газов, $p = p_0$ для жидкостей и твердых тел, f_i — коэффициент фугитивности (активности) [8]. В дальнейших расчетах давление в системе будем считать постоянным. Для растворов и газовых смесей суммирование в $\sum_k n_k$ проводится по всем веществам той фазы, к которой относится вещество i , для чистых компонентов $\sum_i n_i = n_i$. Для идеального газа и идеальных растворов $f_i = 1$. Для реального газа при определении коэффициента фугитивности используется уравнение состояния Редлиха — Квонга:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{d}{T^{0.5}V(V+b)}, \quad (3)$$

где d и b — константы, V — мольный объем. Для этого уравнения коэффициент фугитивности можно записать в виде [8]

$$\ln f_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \ln Z + \frac{db_i}{b^2 RT^{1.5}} \times \\ \times \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) - \frac{2 \sum_j x_j d_{ij}}{b RT^{1.5}} \ln \frac{V}{V+b},$$

где $x_i = n_i / \sum_k n_k$ — количество молей вещества i на моль газовой смеси, Z — коэффициент сжимаемости, величина $d_{ij} = \sqrt{d_i} \sqrt{d_j}$ определяется по коэффициентам d в уравнении состояния для чистых веществ с индексами i и j . Для учета активности веществ в растворах можно воспользоваться моделью Ван Лаара для регулярных растворов [8]:

$$\ln f_i = V_i(\delta_i - \delta)^2, \quad (4)$$

где $V_i = M_i / \rho_i$ — объем одного моля жидкости, M_i — молярная масса, ρ_i — плотность, $\delta_i = \left[\left(\frac{\Delta h_i}{RT} - 1 \right) / V_i \right]^{1/2}$ — параметр растворимости вещества в смеси, Δh_i — мольная теплота парообразования i -й жидкости при температуре T , $\delta = \sum \Phi_i \delta_i$ — средний параметр растворимости смеси, $\Phi_i = x_i V_i / \sum_k x_k V_k$ — объемная доля вещества в смеси.

Функционал (1) минимизируется при следующих связях.

1. Сохранение количества атомов сорта j :

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i = e_j, \quad j = 1, NL, \quad (5)$$

где a_{ji} — количество атомов сорта j в веществе i , e_j — суммарное количество атомов сорта j , NL — количество видов атомов в системе.

2. Изменение энтальпии системы с учетом потерь в окружающую среду:

$$\sum_{i=1}^{NS} h_i n_i + DH = \sum_{i=1}^{NS} h_i^0 n_i^0 + DH^0 - Q, \quad (6)$$

где h_i — энтальпия без учета отклонения газа от идеальности, DH — изменение энтальпии за счет реальных свойств газа, Q — потери тепла системой в окружающую среду, верхний индекс 0 означает условия на входе. При использовании уравнения состояния Редлиха — Квонга [8]

$$DH = \frac{bRT}{V-b} - \frac{d}{T^{0.5}(V+b)} - \frac{3d}{2bT^{0.5}} \ln \frac{V+b}{V}. \quad (7)$$

3. Выполнение неравенства

$$n_i \geq 0. \quad (8)$$

Минимизацию функционала (1) при заданных связях (5), (6), (8) проводили по алгоритму, описанному в работе [5].

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Кинетическая модель для неидеальных систем учитывает зависимость от коэффициентов фугитивности и сжимаемости в выражении для скорости образования i -го вещества [5]:

$$w_{ij}^+ = (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') k_j^+ \prod_k (C_k f_k Z)^{\nu_{kj}'}. \quad (9)$$

С учетом этого уравнение для мольно-массовой концентрации вещества записывается в виде

$$\frac{d\sigma_i}{d\tau} = \sum_j (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') k_j^+ \rho^{\sum_k \nu_{kj}' - 1} \prod_k \sigma_k^{\nu_{kj}'} - \\ - \sum_j (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') k_j^- \rho^{\sum_k \nu_{kj}'' - 1} \prod_k \sigma_k^{\nu_{kj}''}, \quad (10)$$

$$k_j^+ = k_{0j}^+(Z) \sum_i \nu_{ij}' \prod_i (f_i)^{\nu_{ij}'},$$

$$k_j^- = k_{0j}^-(Z) \sum_i \nu_{ij}'' \prod_i (f_i)^{\nu_{ij}''}.$$

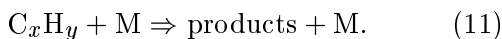
Здесь τ — время, σ_i — мольно-массовая концентрация, ν_{ij}', ν_{ij}'' — стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакций, C_k — мольно-объемная концентрация,

$$k_{0j}^+ = A_j T^{n_j} \exp(-T_{aj}/T), \quad A_j, n_j, T_{aj} = \text{const},$$

$$k_{0j}^- = k_{0j}^+ \left(\frac{RT}{p_0} \right)^{\sum_i (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}')} \exp \frac{\Delta_j g^0}{RT}$$

— стандартные константы скоростей реакции для идеальных систем в прямом и обратном направлениях соответственно. Величину $\sum_i (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') (h_i^0 - T s_i^0) = \Delta_j g^0$ называют изменением стандартной энергии Гиббса реакции j . Отличие констант скорости реакции для неидеальных моделей заключается в наличии сомножителей, зависящих от коэффициентов фугитивности (активности) и сжимаемости. Коэффициенты фугитивности в кинетических моделях для неидеальных систем известны давно и применялись при расчете неидеальных систем более полувека назад, коэффициент сжимаемости, по-видимому, впервые введен в кинетические модели в работе [5] с целью согласования коэффициентов равновесия, определенных по равновесной модели с минимизацией энергии Гиббса системы, и коэффициентов равновесия, определенных по кинетической модели с использованием закона действующих масс. В расчетах были рассмотрены одна глобальная реакция пиролиза эйкозана в метан и углерод [9] и детальный механизм реакций продуктов пиролиза с кислородом и водой [10].

Реакция пиролиза представляет собой реакцию распада исходного углеводорода на простейшие составляющие:



Эта реакция протекает в первую очередь при разрыве углеродных связей в молекуле, что энергетически более выгодно [9]. Согласно [11]

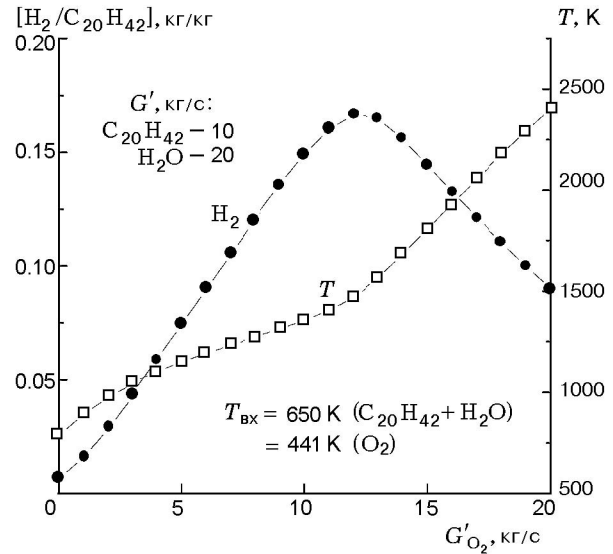


Рис. 1. Влияние расхода кислорода на выход водорода

реакции распада сложных углеводородов проходят по первому порядку относительно концентрации исходного углеводорода и слабо зависят от давления. Согласно [9] удельная скорость реакции распада сложной углеводородной молекулы может быть представлена в виде

$$k = 10^{13} \exp(-30\,200/T) \text{ [с}^{-1}\text{]}. \quad (12)$$

Поскольку скорость этой реакции не зависит от давления явно, реакции пиролиза могут зависеть от давления только косвенно, через изменение температуры по другим реакциям, зависящим от давления.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Проведено моделирование пиролиза и частичного окисления эйкозана ($C_{20}H_{42}$) при подаче кислорода и воды. Было исследовано влияние параметров системы на выход водорода. Результаты показывают возможность оптимизации реактора по давлению, температуре реагентов, составу исходных веществ с целью повышения выхода требуемого продукта, в данном случае водорода. Некоторые результаты приведены на рис. 1–4.

На рис. 1 показан выход водорода в зависимости от расхода (G') подаваемого кислорода при фиксированных расходах воды (20 кг/с) и

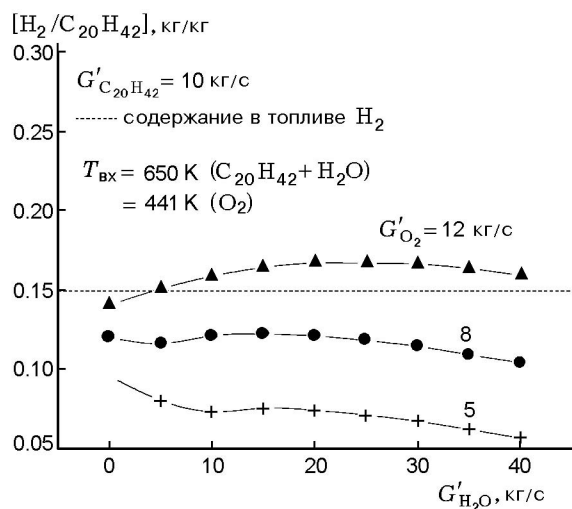


Рис. 2. Влияние расхода воды на выход водорода

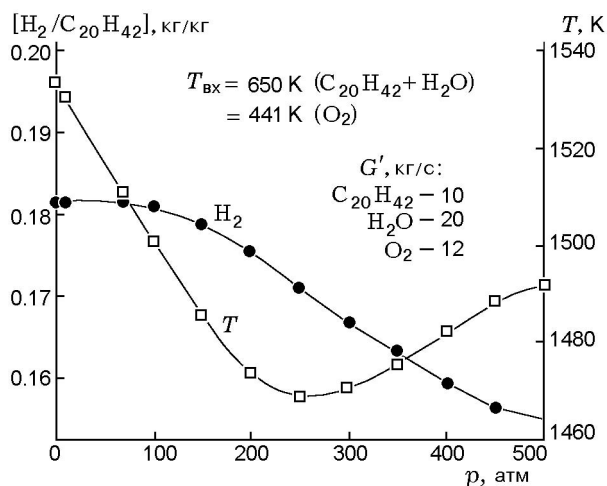


Рис. 3. Влияние давления в реакторе на выход водорода

эйкозана (10 кг/с). Температура эйкозана и паров воды на входе 650 К, кислорода — 441 К. Видно, что при расходе кислорода 12 кг/с выход водорода максимален.

На рис. 2 показан выход водорода в зависимости от расхода воды при фиксированных расходах кислорода (5, 8, 12 кг/с) и эйкозана (10 кг/с). Температура эйкозана и паров воды на входе 650 К, кислорода — 441 К. Видно, что с ростом расхода кислорода от 5 до 12 кг/с увеличивается и выход водорода, при этом максимум выхода смещается в сторону больших расходов воды. Выход водорода может превы-

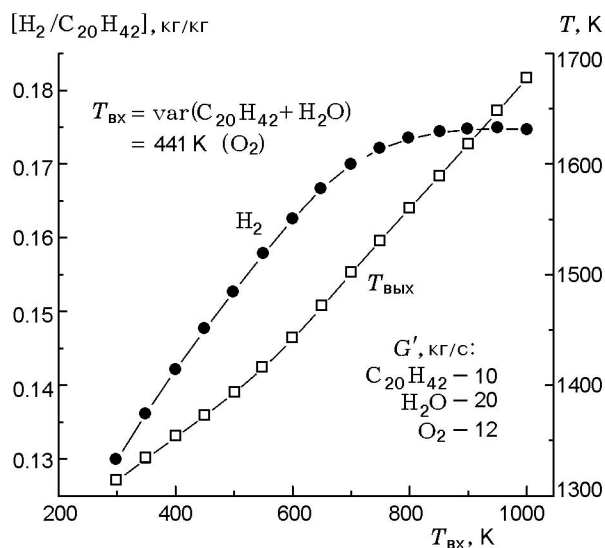


Рис. 4. Влияние температуры в реакторе на выход водорода

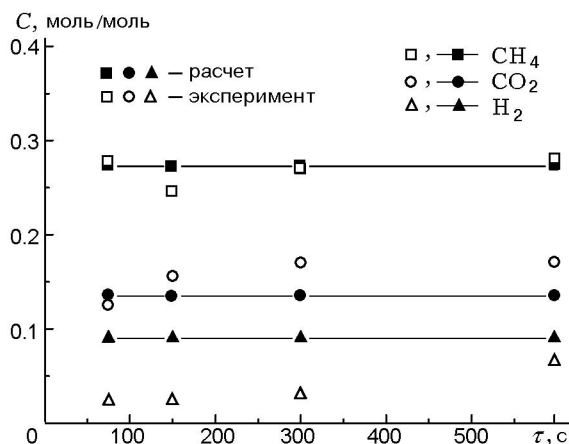


Рис. 5. Изменение концентрации продуктов реакции во времени при температуре в реакторе 983.15 К

шать исходное содержание водорода в эйкозанае (пунктирная линия на рис. 2).

С ростом давления в системе свыше 100 атм заметно снижается выход водорода и уменьшается температура с достижением минимума при $p = 250$ атм (рис. 3).

Увеличение входной температуры эйкозана и воды приводит к росту выхода водорода и температуры в реакторе (рис. 4). Максимальная концентрация водорода достигается в реакторе при температуре 1550 К и при дальнейшем повышении температуры меняется незна-

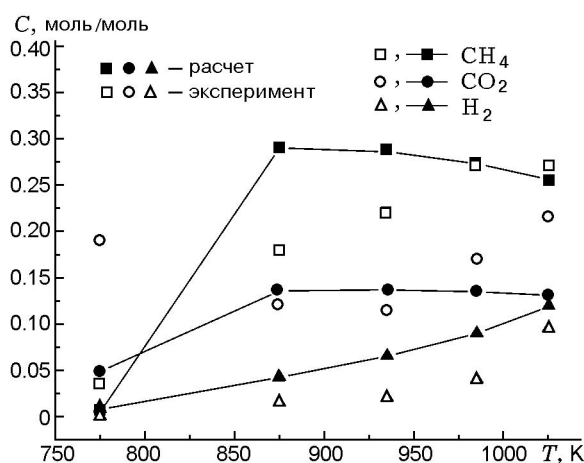


Рис. 6. Изменение концентрации продуктов реакции от температуры в реакторе при времени реагирования 300 с

чительно.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭЙКОЗАНА

С целью проверки модели расчета кинетики химических реакций, результаты расчетов сравнивали с данными экспериментов по определению состава продуктов окисления эйкозана в присутствии воды [6]. Эксперимент проводился при загрузке навески реагентов в термостатированную бомбу с последующим анализом продуктов реакции на масс-спектрометре. Расчеты и эксперименты проведены при следующих условиях: $C_{20}H_{42}$ — 10 кг, H_2O — 20 кг, O_2 — 2.7 кг, $p = 30$ МПа. На рис. 5 показаны результаты расчета состава в зависимости от времени реагирования при фиксированной температуре в реакторе. Из сравнения этих результатов с данными эксперимента, также приведенными на рис. 5, видно, что концентрации метана в расчете и эксперименте практически совпадают, однако расчетная концентрация водорода в 1.5 ÷ 3 раза выше экспериментальной.

На рис. 6 представлены результаты расчета состава в реакторе при фиксированном времени реагирования в зависимости от температуры в реакторе, а также данные эксперимента. Аналогично рис. 5 расчетное содержание метана ближе к эксперименту, а расчетное содержание водорода выше, чем в эксперименте. Возможные причины расхождения по водороду могут

заключаться как в недостаточной точности кинетической схемы, так и в погрешностях масс-спектрометрического метода определения концентрации веществ, использованного в эксперименте. Однако экспериментально наблюдаемые тенденции роста концентрации водорода с температурой и слабое влияние времени реакции на выход водорода в исследованном интервале времени согласуются с расчетными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kenney J. F. The evolution of multicomponent systems at high pressures: I. The high-pressure, supercritical, gas-liquid phase transition // *Fluid Phase Equilibria*. 1998. V. 148, N 1–2. P. 21–47.
2. Bertucco A., Barolo M., Soave G. Estimation of chemical equilibria in high-pressure gaseous systems by a modified Redlich — Kwong — Soave equation of states // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34, N 9. P. 3159–3165.
3. Tester J. W. et al. Supercritical water oxidation technology // *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III (ACS Symposium Series; V. 518)*. 1993. P. 35–76.
4. Barner H. E. et al. Supercritical water oxidation: An emerging technology // *J. Hazardous Mater.* 1992. V. 31. P. 1–17.
5. Дворников Н. А. Равновесное и кинетическое моделирование пиролиза и окисления углеводородов при высоких давлениях // *Физика горения и взрыва*. 1999. Т. 35, № 3. С. 20–28.
6. Галичин В. А., Дроздов С. В., Дубов Д. Ю. и др. Исследование конверсии тяжелых углеводородов в легкое органическое топливо в сверхкритической воде // V Международная конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидродинамики»: Сб. тр. Новосибирск, 1998. С. 268–276.
7. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Пер. с англ. Л.: Химия, 1982.
9. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Химия, 1976.
10. Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* 1984. V. 10. P. 1–57.
11. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1960.