

## РАВНОВЕСНОЕ И КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Н. А. Дворников

Институт теплофизики СО РАН, 630090 Новосибирск

Проведено численное моделирование пиролиза и неполного окисления углеводородов с наличием воды при высоких давлениях. Результаты расчетов показывают, что влияние неидеальности газа на состав и температуру продуктов реакции может быть значительным. Результаты расчетов по равновесию и по глобальной кинетике лучше согласованы между собой, однако модель с детальной кинетикой лучше соответствует экспериментальным данным.

### РАСЧЕТ 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 [1]

$$G = \sum_{j=1}^{NS} g_j n_j. \quad (1)$$

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

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

где  $h_i^0$  и  $s_i^0$  — удельные энтальпия и энтропия 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 [2]. Во всех дальнейших расчетах давление в системе будем считать постоянным,  $p = \text{const}$ . 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 коэффициент фугитивности  $f_i = 1$ . Для реального газа при определении коэффициен-

та фугитивности использовалось 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 выражение для коэффициента фугитивности можно записать в виде [2]

$$\ln f_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \ln Z + \frac{db_i}{b^2 RT^{1,5}} \left( \ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) - \frac{2 \sum_j x_j d_{ij}}{b RT^{1,5}} \ln \frac{V}{V+b},$$

где  $x_i = n_i / \sum_k n_k$  — количество молей вещества  $i$  на один моль газовой смеси;  $Z$  — коэффициент сжимаемости;  $d_{ij} = \sqrt{d_i} \sqrt{d_j}$ , определяется по коэффициентам  $d$  в уравнении состояния для чистых веществ с индексами  $i$  и  $j$ .

Функционал (1) минимизируется при следующих связях.

1. Сохранение количества атомов сорта  $j$ :

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i = e_j, \quad j = 1, NL, \quad (4)$$

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:

$$\sum_{i=1}^{NS} h_i n_i + DH = \sum_{i=1}^{NS} h_i^0 n_i^0 + DH^0 - Q, \quad (5)$$

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 [2]

$$DH = \frac{bRT}{V-b} - \frac{d}{T^{0.5}(V+b)} - \frac{3d}{2bT^{0.5}} \ln \frac{V+b}{V}. \quad (6)$$

3. Выполнение неравенства

$$n_i \geq 0. \quad (7)$$

Задача минимизации (1) со связями (4), (5), (7) эквивалентна итерационной задаче минимизации (1) со связями (4), (7) для фиксированной температуры на каждом шаге определения состава и определения температуры по соотношению (5) при фиксированном составе. Это упрощает математические преобразования при минимизации функционала

$$F = \sum_{i=1}^{NS} n_i g_i + \sum_{j=1}^{NL} \lambda_j \left( \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i - b_j \right), \quad (8)$$

поскольку нет необходимости учитывать зависимость этого функционала от температуры.

Экстремумы определяли методом Ньютона с использованием неопределенных множителей Лагранжа  $\pi_j$ . В результате итерационной процедуры из уравнения (8) на каждом шаге находили корректирующие поправки для концентраций:

$$\begin{aligned} \Delta \ln(n_i) = \\ = - \sum_{k=1}^{NL} \Delta \pi_k a_{ki} - \left( c_i + \ln \frac{n_i}{m_L} + \sum_{j=1}^{NL} \pi_j a_{ji} \right), \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$\pi_j = \frac{\lambda_j}{RT}, \quad c_i = \frac{h_i^0 - T s_i^0}{RT} + \frac{1}{m_L} \frac{p}{p_0} + \ln f_i,$$

$m_L = \sum_{i=1}^{NS} n_i$  — сумма концентраций всех веществ в фазе  $L$ , к которой принадлежит вещество  $i$ . Для чистых компонентов  $m_L = n_i$ . При этом согласно [1] полагаем, что  $\partial c_i / \partial n_i = 0$ , а  $m_L = \text{const}$  соответствует равновесному состоянию.

Для коррекции множителей Лагранжа  $\Delta \pi_k$  дополнительно к (9) с помощью метода Ньютона строилась процедура минимизации функционала сохранения атомов (4):

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i \Delta \ln n_i = - \left( \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i - e_j \right), \quad (10)$$

откуда определяли поправки к множителям Лагранжа:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{NL} \Delta \pi_k \sum_{i=1}^{NS} a_{ki} a_{ji} n_i = \left( \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i - e_j \right) - \\ - \sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i \left( c_i + \ln \frac{n_i}{m_L} + \sum_{k=1}^{NL} \pi_k a_{ki} \right), \quad j = 1, NL. \quad (11) \end{aligned}$$

Решив  $NL$  уравнений (11) относительно  $NL$  неизвестных  $\Delta \pi_k$ , можно по уравнениям (9) определить и поправки к концентрациям веществ  $\Delta \ln n_i$ . С учетом этих поправок

$$\pi_j^{t+1} = \pi_j^t + \alpha \Delta \pi_j, \quad (12)$$

$$\ln(n_i)^{t+1} = \ln(n_i)^t + \alpha \Delta \ln(n_i),$$

где верхний индекс  $t$  — номер итерации,  $\alpha$  — коэффициент релаксации. После этого вычисляли концентрации каждого из веществ  $n_i$ , а затем и массы каждой из фаз, включая и отдельные компоненты. Соответственно новому распределению концентраций  $u$ , по уравнению (5) можно определить и поправку температуры:

$$\begin{aligned} \Delta T = \\ = \frac{\left( \sum_{i=1}^{NS} h_i n_i^0 + DH^0 - Q \right) - \left( \sum_{i=1}^{NS} h_i n_i + DH \right)}{c_p}, \quad (13) \end{aligned}$$

где  $c_p$  — теплоемкость всей смеси при постоянном давлении в данных условиях. С учетом поправки

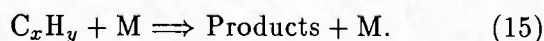
$$T^{t+1} = T^t + \alpha \Delta T. \quad (14)$$

После установления нового значения температуры в системе вычисления проводятся по формулам (9)–(14).

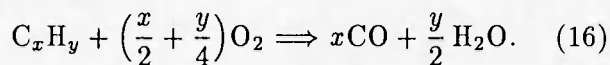
## МОДЕЛЬ С ГЛОБАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

1. Принимаем, что доля исходного углеводорода изменяется в системе по кинетическим уравнениям, а все остальные вещества, включая продукты реакции и кислород, находятся в состоянии химического равновесия.

2. Количество углеводорода в системе изменяется по двум глобальным реакциям. Реакция пиролиза представляет собой реакцию распада исходного углеводорода на простейшие составляющие:



Другой глобальной реакцией изменения концентрации исходного углеводорода является реакция его окисления [3]:

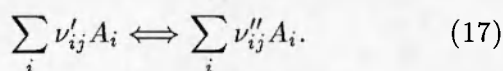


Поскольку предварительные расчеты показывают, что в состоянии равновесия тяжелые углеводороды полностью трансформируются в более легкие компоненты, учитываем только скорость прямых реакций исчезновения тяжелых углеводородов.

Принятые предположения позволяют оценить время, необходимое на конверсию углеводорода, однако не учитывают реальную кинетику продуктов реакций. Кинетические уравнения для газовой фазы рассмотрены в третьей модели.

#### МОДЕЛЬ С ДЕТАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим более подробно уравнения формальной кинетики реакций в газовой фазе с учетом неидеальности уравнений состояния



Согласно закону действующих масс скорость изменения количества вещества  $i$  в прямом направлении реакции  $j$  определяется соотношением [4]

$$w_{ij}^+ = (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) k_j^+ \prod_k C_k^{\nu'_{kj}}. \quad (18)$$

Для обратной реакции

$$w_{ij}^- = (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) k_j^- \prod_k C_k^{\nu''_{kj}}. \quad (19)$$

Здесь  $\nu'_{ij}$ ,  $\nu''_{ij}$  — стехиометрические коэффициенты прямой и обратной реакций;  $C_k$  — мольно-объемная концентрация;  $k_j^+$ ,  $k_j^-$  — константы скорости прямой и обратной реакций. При наличии реакций с третьим телом (газом) вместо  $C_k$  (мольно-объемной концентрации третьего тела) в соотношения (18) и (19) входит сумма  $C_k$  по всем газам.

С учетом принципа независимости протекания элементарных реакций общая скорость изменения количества вещества  $i$  равна сумме скоростей изменения количества этого вещества во всех реакциях:

$$\frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = w_i = \sum_j w_{ij}^+ + \sum_j w_{ij}^-, \quad (20)$$

где  $\tau$  — время реакции. Умножив и разделив левую часть уравнения (20) на массу всего газа  $M$  в объеме  $V$  и учитывая, что мольно-массовая концентрация  $\sigma_i = n_i/M = C_i/\rho$ , где  $\rho$  — плотность смеси веществ газовой фазы, а  $M$  и  $V$  — масса и объем этой фазы, из уравнения (20) с учетом (18) и (19) получим уравнение изменения мольно-массовой концентрации во времени для реактора идеального вытеснения [4]:

$$\frac{d\sigma_i}{d\tau} = \sum_j (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) k_j^+ \rho^k \sum_k^{\nu'_{kj}-1} \prod_k \sigma_k^{\nu'_{kj}} - \sum_j (\nu'_{ij} - \nu''_{ij}) k_j^- \rho^k \sum_k^{\nu''_{kj}-1} \prod_k \sigma_k^{\nu''_{kj}}. \quad (21)$$

Из соотношений (18) и (19) и условия, что при химическом равновесии сумма скорости изменения вещества  $i$  в прямой и обратной реакциях равна нулю, получим константу равновесия  $K_j$  реакции  $j$ :

$$K_j = \frac{k_j^+}{k_j^-} = \frac{\prod_k C_k^{\nu''_{kj}}}{\prod_k C_k^{\nu'_{kj}}} = \frac{\rho^{\sum_k \nu''_{kj}} \prod_k \sigma_k^{\nu''_{kj}}}{\rho^{\sum_k \nu'_{kj}} \prod_k \sigma_k^{\nu'_{kj}}}. \quad (22)$$

Связь константы скорости для реального и идеального газов можно установить из определения равновесия через химические потенциалы. Известно, что в состоянии химического равновесия разность химических потенциалов для реагентов реакции (17) слева и справа равна нулю [5]:

$$\Delta_j g = \sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) g_i = 0. \quad (23)$$

Здесь  $g_i$  определяется по формуле (2). Разделив (23) на  $RT$ , получим

$$\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) \left( \ln \frac{p}{p_0} + \ln \frac{n_i}{\sum_k n_k} + \ln f_i \right) = - \sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) \frac{h_i^0 - T s_i^0}{RT}. \quad (24)$$

Величину  $\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) (h_i^0 - T s_i^0) = \Delta_j g^0$  называют изменением стандартной энергии Гиббса реакции  $j$ . Учитывая, что  $\frac{n_i}{\sum_k n_k} = \frac{\sigma_i}{\sum_k \sigma_k}$ , а  $p = \frac{\rho}{\mu} RTZ$ , где  $\mu = \frac{1}{\sum_i \sigma_i}$  — молекулярная масса газа, соотношение (24) перепишем в виде

$$\left(\frac{p\mu}{p_0}\right)^{\sum_i (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})} \exp\left(-\frac{\Delta_j g^0}{RT}\right) = \frac{\prod_i (\sigma_i f_i)^{\nu''_{ij}}}{\prod_i (\sigma_i f_i)^{\nu'_{ij}}} \quad (25)$$

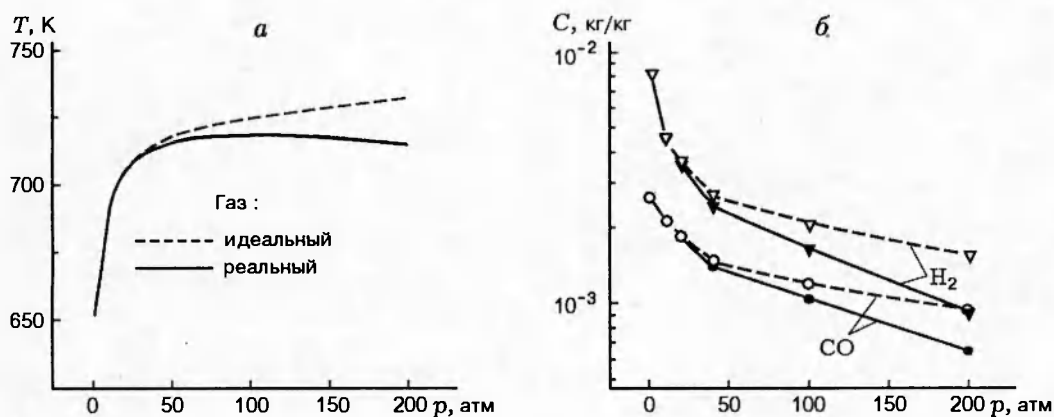


Рис. 1. Изменение температуры в реакторе (а) и массовой концентрации CO и H<sub>2</sub> (б) при газификации угля в воде

или

$$\frac{\prod_i (f_i)^{\nu'_{ij}}}{\prod_i (f_i)^{\nu''_{ij}}} \left( \frac{RTZ}{p_0} \right)^{\sum_i (\nu'_{ij} - \nu''_{ij})} \exp \left( - \frac{\Delta_j g^0}{RT} \right) = \frac{\rho^{\sum_i \nu''_{ij}} \prod_i (\sigma_i)^{\nu''_{ij}}}{\rho^{\sum_i \nu'_{ij}} \prod_i (\sigma_i)^{\nu'_{ij}}} \quad (26)$$

Если принять справедливость закона действующих масс и при высоких давлениях, то выражение (22) для константы скорости реакции, полученное из закона действующих масс, и правая часть соотношения (26), полученная из равенства энергии Гиббса до и после реакции в состоянии химического равновесия, совпадают. Это дает возможность вычислить константу равновесия по левой части соотношения (26) и затем определить скорость обратной реакции, если известна скорость прямой реакции. При этом, полагая, что константа скорости реакции слева направо зависит только от параметров слева, а константа скорости реакции справа налево зависит от параметров справа, из сравнения (22) и (26) получим

$$k_j^+ = k_{0j}^+ Z^{\sum_i \nu'_{ij}} \prod_i (f_i)^{\nu'_{ij}} \quad (27)$$

Аналогично записывается константа скорости обратной реакции:

$$k_j^- = k_{0j}^- Z^{\sum_i \nu''_{ij}} \prod_i (f_i)^{\nu''_{ij}} \quad (28)$$

Константа скорости прямой реакции идеального газа представлена в аррениусовской форме:

$$k_{0j}^+ = A_j T^{n_j} \exp(-T_{aj}/T), \quad (29)$$

где  $A_j$ ,  $n_j$ ,  $T_{aj}$  — константы. Константа скорости обратной реакции идеального газа связана с константой скорости прямой реакции:

$$k_{0j}^- = k_{0j}^+ \left( \frac{RT}{p_0} \right)^{\sum_i (\nu'_{ij} - \nu''_{ij})} \exp \frac{\Delta_j g^0}{RT} \quad (30)$$

Соотношение (30) получается из (22), (26)–(28) и хорошо известно для идеальных газов [5]. Константы скорости реакции в форме (27)–(30) позволяют получить выражение для константы равновесия в форме (26). При расчете детальной кинетики конверсии углеводородов в работе использовали уравнение (21) и константы скоростей реакций (27), (28). Значения констант в (29) заданы по данным [3, 6–11], константу скорости обратных реакций вычисляли, используя термодинамические свойства реагентов. Хотя зависимость констант скорости реакции от коэффициентов фугитивности (активности) вида (27), (28) известна более 60 лет, в практических расчетах последние используются крайне редко.

Следует отметить, что, поскольку коэффициенты фугитивности (активности для жидкостей) веществ и коэффициент сжимаемости смеси зависят от концентраций входящих в смесь веществ, логично убрать их из констант скоростей реакций. В этом случае закон действующих масс принимает обобщенную форму: скорость химической реакции пропорциональна произведениям концентраций на коэффициент фугитивности (активности) и коэффициент сжимаемости в степени стехиометрических ко-

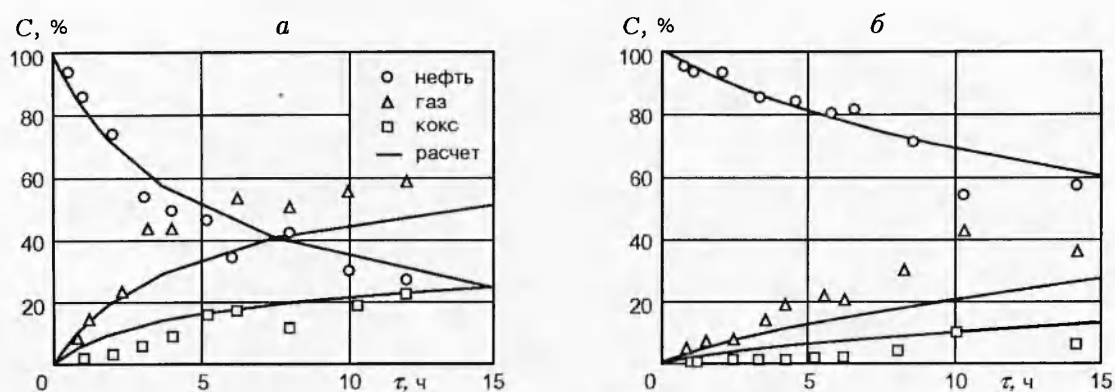


Рис. 2. Мольный состав продуктов пиролиза нефти при  $T = 683$  (а) и  $663$  К (б),  $p = 1$  атм: точки — эксперименты [8], линии — расчет

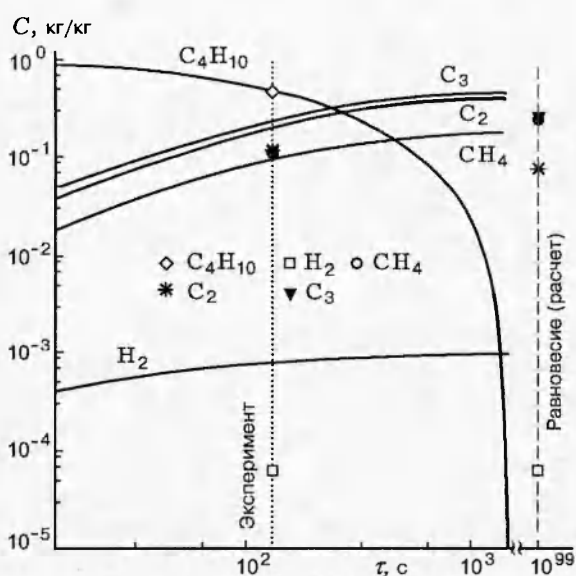


Рис. 3. Пиролиз бутана при  $p = 160$  атм

эффицентов реагентов:

$$w_{ij}^{\pm} = (\nu_{ij}'' - \nu_{ij}') k_{0j}^{\pm} \prod_k (C_k f_k Z)^{\nu_{kj}^{\pm}}$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Результаты расчетов газификации углерода в воде (массовое соотношение 1 : 4) по модели химического равновесия с использованием уравнения состояния идеального и реального газов показаны на рис. 1. Температура на входе 800 К. Реакция предполагалась адиабатической. Видно, что, несмотря на высокий уровень температур, различие расчетов по идеальной и реальной моделям может быть существенным.

Следует отметить, что результаты расчетов по идеальной модели совпадают с расчетами по программе АСТРА-4 [12].

В качестве теста проведен расчет пиролиза нефти по модели с глобальной кинетикой, описанной ранее. Данные на рис. 2 получены при температуре в реакторе, отличающейся всего на 20 К, однако и расчетная модель, и эксперимент дают для этих двух случаев существенные различия в скорости пиролиза. Сравнение результатов расчета и эксперимента показывает, что использованная кинетическая модель с глобальной реакцией пиролиза удовлетворительно предсказывает как время пиролиза, так и доли газообразных и твердых продуктов реакции.

Точность моделирования по детальной кинетической модели определяли на примере пиролиза бутана. Использовали две модели детальной кинетики. В модели I рассматривалось 124 реакции между 24 веществами:  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_4$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_4H_2$ ,  $C_4H_3$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_4H_7$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_4H_9$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $H$ ,  $H_2$ .

В модели II рассматривалось 250 реакций между 36 веществами, к предыдущему списку добавлены:  $C_5H_{10}$ ,  $C_5H_{11}$ ,  $C_5H_9$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_6H_{11}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_6H_{13}$ ,  $C_6H_{14}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_7H_{16}$ . Кинетические данные взяты из работ [3, 6, 13]. Результаты сравнения расчетов по моделям I и II с экспериментальными данными [11] и расчетами [13] приведены в табл. 1. Пиролиз проходил при  $p = 160$  атм. Сравнение проводилось при одинаковой конверсии исходного вещества. Видно, что по составу и по времени пиролиза  $\tau$  расчетные модели I и II и модель из работы [13] близки между собой и удовлетворительно согласуются с эксперимен-

Таблица 1

| Параметр                          | Эксперимент [11] | Расчет [13]  | Модель I     | Модель II    |
|-----------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|
| $\tau$ , с                        | 132              | 75           | 144          | 72           |
| Конверсия бутана,<br>% (по массе) | 56,98            | 56,2         | 56,6         | 57,2         |
| H <sub>2</sub>                    | 0,06             | 0,003        | 0,075        | 0,004        |
| CH <sub>4</sub>                   | 10,48            | 7,1          | 9,45         | 10,4         |
| C <sub>2</sub>                    | 10,9             | 5,3          | 20,9         | 17,9         |
| C <sub>3</sub>                    | 10,97            | 8,5          | 24,1         | 8,2          |
| C <sub>4</sub>                    | 45,35            | 49,7         | 43,7         | 42,8         |
| C <sub>5</sub>                    | 4,64             | 4,3          | Нет в списке | 12,0         |
| C <sub>6</sub>                    | 5,15             | 20,9         | -//-         | 7,9          |
| C <sub>7</sub>                    | 8,41             | 3,6          | -//-         | 0            |
| Тяжелые продукты                  | 8,7              | Нет в списке | -//-         | Нет в списке |

Таблица 2

| Молярный<br>состав, %           | Работа [6], $\tau=1,07$ с |              | Настоящая работа |            |                              |
|---------------------------------|---------------------------|--------------|------------------|------------|------------------------------|
|                                 | Эксперимент               | Расчет       | $\tau = 1,07$ с  | Равновесие | Кинетика, $\tau = 10^{10}$ с |
| C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> | 9,7                       | 5,5          | 5,89             | 0          | 0                            |
| C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>  | 1,2                       | 1,8          | 0,07             | 0          | 0                            |
| C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>  | 0,8                       | 1,5          | 0,02             | 0          | 0                            |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>  | 4,3                       | 3,8          | 1,25             | 0          | 0                            |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>  | 1,7                       | 3,0          | 0,17             | 0          | 0                            |
| C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>  | 1,2                       | 2,3          | 0,08             | 0          | 0                            |
| C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> | 0,7                       | 1,2          | 0                | 0          | 0                            |
| C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> | 0,6                       | 0,9          | 0                | 0          | 0                            |
| C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> | 0,5                       | 0,7          | 0                | 0          | 0                            |
| C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> | 0,4                       | 0,5          | 0,03             | 0          | 0                            |
| C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> | 0,3                       | 0,4          | 0,07             | 0          | 0                            |
| C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> | 0,2                       | 0,2          | 0,03             | 0          | 0                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | 3,5                       | 2,6          | 0,34             | 0,02       | 0,04                         |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   | 5,5                       | 4,9          | 9,67             | 0          | 0                            |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | 0,8                       | 0,3          | 0,12             | 0          | 0                            |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>   | 14,8                      | 15,5         | 26,95            | 0          | 0,03                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | 33,1                      | 34,4         | 38,91            | 0,07       | 0,03                         |
| H <sub>2</sub>                  | 5,4                       | 4,5          | 3,02             | 12,53      | 37,35                        |
| CH <sub>4</sub>                 | 12,9                      | 13,8         | 12,01            | 65,27      | 37,06                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>   | Нет в списке              | Нет в списке | 0,54             | 0          | 2,57                         |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>   | -//-                      | -//-         | 0,48             | 0          | 0                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>   | -//-                      | -//-         | 0,35             | 0          | 1,75                         |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 0,2                       | -//-         | 0                | 21,87      | 0,01                         |
| C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>   | Нет в списке              | -//-         | 0                | 0          | 20,44                        |
| Молекулярная<br>масса смеси     | —                         | —            | 44,38            | 27,80      | 18,60                        |

тальными данными.

На рис. 3 представлены расчеты детальной кинетики пиролиза бутана для этих же условий по модели I, а также нанесены экспериментальные данные из работы [11] и результаты расчета локального равновесия по использованной нами ранее модели. Видно, что экспериментальные данные близки к результатам, полученным по локальному равновесию и по модели с детальной кинетикой.

Сравнение наших расчетов крекинга смеси *n*-гексадекана с парами воды при атмосферном давлении с расчетами и экспериментами [6] представлены в табл. 2. Эксперимент проводился при следующих условиях:  $T = 923$  К,  $p = 1$  атм,  $\tau = 1,07$  с, массовый расход  $C_{16}H_{34} — 13,4$  г/ч,  $H_2O — 39,5$  г/ч. Для расчета использовали детальную кинетическую схему [6], дополненную реакциями из [3]. Всего рассматривалось 69 веществ и 908 реакций, причем реакции с водой, так же как и в [6], не рассматривались. Отклонение от экспериментальных данных по концентрации водорода при кинетическом моделировании составило 2,38 %, для метана — 0,89 %. Из приведенных данных видно, что с увеличением времени реагирования до  $t = 10^{10}$  с увеличивается выход водорода, метана и бедного водородом соединения  $C_4H_2$ , которое, однако, не перешло в бензол  $C_6H_6$ . При расчете равновесного состава соединения  $C_4H_2$  полностью переходит в бензол, при этом снижается количество водорода и изменяется молекулярная масса смеси углеводородов. Отметим, что, следуя схеме работы [6], мы не включали в реакции молекулы углерода. При большом периоде реагирования возможен переход углерода из соединений  $C_4H_2$  и  $C_6H_6$  в чистый углерод как в кинетической, так и в равновесной модели.

Окисление метанола в сверхкритической воде экспериментально изучалось в работе [14]. При расчете по детальной кинетической модели мы учитывали 30 веществ и 242 реакции. Кинетические параметры прямых реакций взяты из работы [3], параметры обратных реакций рассчитаны по методике, описанной выше. Результаты сравнения расчетов и эксперимента приведены в табл. 3–5. В нижней строке каждой таблицы даны время  $\tau$  и состав продуктов, рассчитанные по кинетической модели, при одинаковой с экспериментом конверсии метанола. Концентрации продуктов реакции представлены в такой же форме, как и в работе [14]:  $C_i = x_i / (x_{(CH_3OH)_0} -$

$x_{(CH_3OH)_f})$  [моль/моль], где  $x_{(CH_3OH)_0}$  — концентрация метанола в исходной смеси, моль/л,  $x_{(CH_3OH)_f}$  — концентрация метанола через заданный период времени,  $x_i$  — концентрация рассматриваемого вещества через этот же период времени. В табл. 3–5 представлен ряд экспериментов и соответствующих им расчетов.

Анализ приведенных в табл. 3–5 экспериментальных данных показывает, что кинетическая модель дает в 1,2–11 раз более высокие скорости конверсии, чем наблюдаются в эксперименте. При расчете конверсии смеси *n*-гексадекана с парами воды при атмосферном давлении скорость конверсии по расширенной кинетической модели ближе к расчетам [6], чем к эксперименту, и отличается от экспериментальной почти в два раза, тогда как более короткая кинетическая схема дает более близкий к эксперименту результат по времени конверсии. При выборе системы химических реакций одним из критериев адекватности набора реакций является степень согласованности расчетов по равновесной и кинетической моделям за достаточно большое время реагирования. Однако для высокомолекулярных реагентов любая обозримая система реакций не является полной системой возможных реакций и поэтому кинетические расчеты будут давать отличные от равновесных результаты даже за очень большое время реагирования. Кроме того, в реальных экспериментах может иметь место диффузионное торможение быстрых реакций, когда время диффузии образуемых компонентов превышает время их реакции между собой и в системе имеются флуктуации концентрации реагентов.

Таким образом, в работе показано качественное, а в некоторых случаях и количественное соответствие полученных нами результатов расчетов по времени конверсии и составу продуктов реакции экспериментальным и расчетным результатам других исследователей. Для более точного соответствия расчетов и эксперимента следует учитывать процессы перемешивания реагентов в реакторе, тепло- и массообменные процессы на стенках, влияющие на уровень температуры в реакторе, и другие реальные процессы, влияющие на скорость конверсии углеводородов и состав получаемых продуктов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-02-18520).

Таблица 3

| Данные              | Конверсия метанола, моль % | H <sub>2</sub> | CO    | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CH <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------|----------------------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| Эксперимент         | 2,1                        | 2,1            | 0,077 | 0,923           | Нет в списке    | Нет в списке      | Нет в списке                  |
| Кинетическая модель | 2,6                        | 0,726          | 0,056 | 0               | 0,163           | 0,778             | 0                             |
| Равновесие          | 100                        | 3,0            | 0,001 | 0,998           | 0,003           | 0                 | 0                             |
| $\tau = 6,0$ с      | 2,1                        | 0,721          | 0,049 | 0               | 0,162           | 0,787             | 0                             |

Примечания.  $T = 817,15$  К,  $p = 246$  бар,  $\tau = 6,6$  с. Исходная концентрация метанола в сверхкритической воде  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 4,51 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{O}_2] < 0,04 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таблица 4

| Данные              | Конверсия метанола, моль % | H <sub>2</sub> | CO    | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CH <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------|----------------------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| Эксперимент         | 96,2                       | 0,291          | 0,466 | 0,534           | Нет в списке    | Нет в списке      | Нет в списке                  |
| Кинетическая модель | 98,5                       | 0,247          | 0,557 | 0,439           | 0,031           | 0,003             | 0                             |
| Равновесие          | 100                        | 0,845          | 0     | 1,0             | 0               | 0                 | 0                             |
| $\tau = 1,4$ с      | 96,2                       | 0,129          | 0,636 | 0,356           | 0               | 0,008             | 0                             |

Примечания.  $T = 798,15$  К,  $p = 246$  бар,  $\tau = 9,6$  с. Исходная концентрация метанола в сверхкритической воде  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 3,49 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таблица 5

| Данные              | Конверсия метанола, моль % | H <sub>2</sub> | CO    | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CH <sub>2</sub> O | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|---------------------|----------------------------|----------------|-------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| Эксперимент         | 15,9                       | 0              | 0,214 | 0,786           | Нет в списке    | Нет в списке      | Нет в списке                  |
| Кинетическая модель | 99,6                       | 0,002          | 0,358 | 0,641           | 0               | 0,0006            | 0                             |
| Равновесие          | 100                        | 0              | 0     | 1,0             | 0               | 0                 | 0                             |
| $\tau = 0,7$ с      | 15,9                       | 0,009          | 0,443 | 0,006           | 0               | 0,551             | 0                             |

Примечания.  $T = 766,15$  К,  $p = 246$  бар,  $\tau = 7,6$  с. Исходная концентрация метанола в сверхкритической воде  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,28 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{O}_2] = 3,48 \cdot 10^{-3}$  моль/л.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Глазов В. М., Павлова Л. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. Л.: Химия, 1982.
3. Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // Prog. Energy Combust. Sci. 1984 V. 10. P. 1-57.
4. Дрегалин А. Ф., Зенуков И. А., Крюков В. Г., Наумов В. И. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергоустановках. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1985.
5. Moelwyn-Hughes E. A. The Chemical Statics and Kinetics of Solution. London and New York: Academic Press, 1971.
6. Depeyre D., Flicoteaux C. Modeling of thermal steam cracking of *n*-hexadecane // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. P. 1116-1130.
7. Holgate H. R., Webley P. A., Tester J. W. Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and water-gas shift reaction on observed kinetics // Energy and Fuels. 1992. V. 6. P. 586-597.
8. Жоров Ю. М. Кинетика промышленных органических реакций. М.: Химия, 1989.
9. Жоров Ю. М., Васильева И. И., Панченков Г. М., Кузьмин С. Т. Математическое описание процесса пиролиза бензинов // Химия и технология топлив и масел. 1975. № 4. С. 16-19.
10. Fabuss B. M., Kafesjian R., Smith J. O., Satterfield Ch. N. Thermal decomposition rates of saturated cyclic hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. 1964. V. 3, N 3. P. 132-138.
11. Nepp H. J., Frey F. E. Pyrolysis of propane and butanes at elevated pressure // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 410.
12. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
13. Mallinson R. G., Braun R. L., Westbrook C. K., Burnham A. K. Detailed chemical kinetics study of the role of pressure in butane pyrolysis // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 37-45.
14. Tester J. W., Webley P. A., Holgate H. R. Revised global kinetic measurements of methanol oxidation in supercritical water // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 236-239.

*Поступила в редакцию 15/V 1998 г.,  
в окончательном варианте — 28/X 1998 г.*