

03

Горение бензола в сверхкритической воде

© А.А. Востриков, С.А. Псаров

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет
E-mail: vostrikov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 4 августа 2003 г.

Исследована кинетика горения бензола в водном растворе при сверхкритических значениях температуры $663 \leq T, \text{ K} \leq 1075$ и давления $28 \leq P, \text{ МПа} \leq 90$. Обнаружен взрывной характер кислородного горения бензола и установлено, что этот процесс может развиваться по тепловому и разветвленно-цепному механизмам. Получены кинетические константы и определены условия реализации механизмов горения.

В последние годы активно создаются научные основы использования уникальных свойств воды при сверхкритических значениях давления $P > 221 \text{ МПа}$ и температуры $T > 647 \text{ К}$ для создания принципиально новых экологически чистых технологий конверсии органической массы (ОМ) низкосортных топлив (тяжелых нефтяных остатков, углей) и отходов различных производств в ценные углеводороды, топливо и тепло [1–8]. Например, в [6] предложено сжигать низкосортное топливо непосредственно в сверхкритической воде (SCW) с целью получения высокоэнтальпийного парогазового рабочего тела для теплоэнергетических установок. Уникальность SCW заключается в том, что она является универсальным растворителем для ОМ и O_2 при частичном сохранении свойств жидкой воды. Например, при $T = 663 \text{ К}$ и $P = 30 \text{ МПа}$ плотность SCW $\rho = 0.47 \text{ г/см}^3$ [9] и статическая диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 12$ [10]. Свободно-радикальный механизм реакций конверсии ОМ в SCW и низкие температуры ($T < 1000 \text{ К}$) их реализации исключают образование кислородсодержащих органических соединений и вредных окислов, а такие гетероатомы, как Cl, S, P, конвертируются в неорганические низколетучие вещества [11].

В данной работе впервые исследована кинетика взрывного окисления (горения) бензола, растворенного в смеси SCW с O_2 , установлены и получены кинетические константы окисления. Эксперимент состоял в

автоматическом непрерывном измерении давления раствора в реакторе до и после впрыска бензола в реактор с SCW и в смесь SCW с O_2 . Бензол впрыскивался вдоль оси цилиндра реактора при температуре 500 К поршневым клапаном под давлением 90 МПа. Диаметр канала реактора 10 мм, объем 10.3 см³. Давление измерялось быстродействующим (10 kHz) мембранным тензодатчиком [6]. После завершения процесса состав продуктов реакции анализировался квадрупольным масс-спектрометром [11].

Предварительно были проведены методические исследования скорости растворения бензола в SCW после впрыска в реактор. На рис. 1 показано, как изменяется давление раствора P_s от времени t . Кривые 1–4 получены соответственно при $T = 673, 674, 654, 651$ К, концентрации бензола 0.6, 0.6, 0.37, 0.27 и воды 15.1, 13.5, 15.1, 15.1 mol/l. На рис. 1 видно, что давление P_s достаточно быстро выходит на стационарное значение, которое хорошо описывается уравнением Редлиха–Квонга, записанным в предположении классического правила смешения [12] (см. пунктирные линии на рис. 1). Отметим, что уравнение Редлиха–Квонга также хорошо описало зависимости $P_s(T)$ смесей SCW с O_2 и CO_2 (продукт окисления) в исследованном нами диапазоне параметров окисления. Продукты реакции в основном (более 97%) состояли из CO_2 и H_2O (остальное — это $CH_4, CO, H_2, C_7H_8, C_8H_{10}$). Это обеспечило надежное определение теплоемкости смеси и теплового эффекта реакции окисления $H(T)$ по табличным данным [13]. Поэтому по измеренным в процессе окисления зависимостям $P(t)$ можно было определить температуру в реакторе $T(t)$. Зависимости $P(t)$ и $T(t)$ показаны на рис. 1 кривыми 1–4, которые получены соответственно при концентрации бензола 0.183, 0.349, 0.360, 0.360, кислорода 0.838, 0.691, 0.591, 0.607 и воды 13.49, 12.50, 8.35, 6.79 mol/l. Видно, что содержание O_2 соответствовало частичному окислению бензола. По зависимостям $T(t)$ было определено количество теплоты $Q(t)$, обеспечивающее рост температуры смеси в реакторе. Потери тепла через стенки реактора $Q_r(T)$ были определены по правым ветвям кривых $T(t)$, соответствующим охлаждению смеси после завершения горения. В результате была получена зависимость тепловыделения $Q_c(t) = Q(t) + Q_r(T(t))$. Используя $Q_c(t)$ и $H(T)$, легко получить скорость окисления бензола в SCW $W(t) = (dQ_c(t)/dt)/H(T)$. (Аналогичный подход был использован нами при исследовании горения нафталина и тяжелого нефтяного остатка [6]). Зависимости $W(t)$ были получены при 15 различных начальных условиях. Кривые $W(t)$, которые

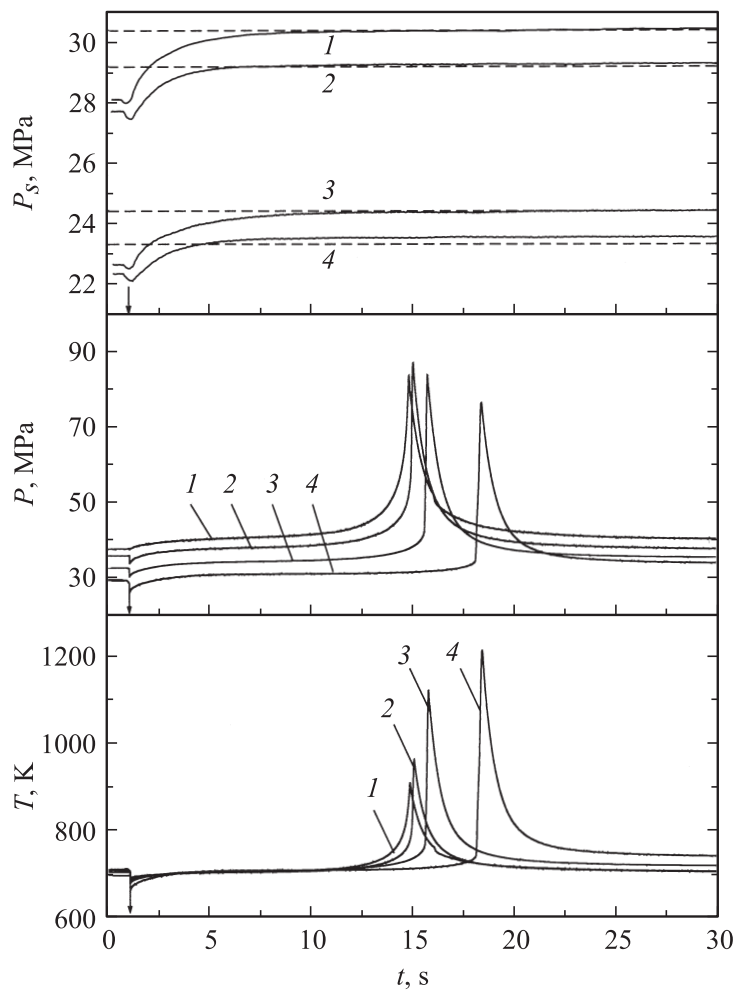


Рис. 1. Временные зависимости давления (P_s) при растворении, давления (P) и температуры (T) при горении бензола в сверхкритической воде при различных условиях эксперимента (см. текст). Провалы на кривых, отмеченные стрелками, соответствуют моменту впрыска более холодного, чем вода, бензола в реактор.

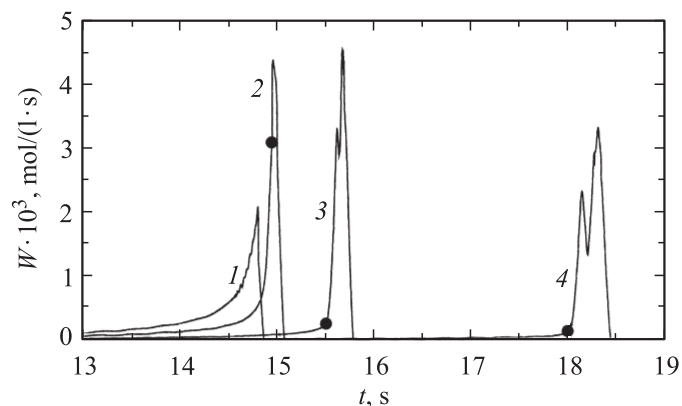


Рис. 2. Временные зависимости скорости окисления W бензола в растворе сверхкритической воды с кислородом в условиях, соответствующих кривым 1–4 для $P(t)$ и $T(t)$ на рис. 1.

показаны на рис. 2, получены при условиях, соответствующих кривым $P(t)$ и $T(t)$ на рис. 1.

Анализ кривых $W(t)$ показал, что на некоторых из них имеются изломы, связанные со скачком W . Положение первого скачка на кривых W отмечено на рис. 2 темными кружками. Данные особенности поведения $W(t)$ вызваны изменением механизма окисления бензола в SCW подобно газофазному окислению углеводородов [14,15]. В области параметров смеси, которые реализуются с ростом t до первого скачка W , поведение $W(t)$ определяется главным образом окислением C_6H_6 в реакции с O_2 (режим стационарного окисления). Для описания скорости окисления $W(t)$ в этом режиме используем глобальное уравнение реакции в форме [2], которая учитывает влияние неидеальности SCW на энергию активации реакции:

$$W = A \exp\left(-\frac{E_0 - E(\varepsilon)}{RT}\right) \prod_i [n_i]^{\Theta_i}. \quad (1)$$

Здесь энергия активации $E_a = E_0 - E(\varepsilon)$, $[n_i]$ — концентрация i -го реагента, Θ_i — порядок реакции по i -му реагенту. Величина $E(\varepsilon)$ учитывает изменение энергии активированного комплекса реакции кис-

лородного окисления C_6H_6 в SCW, связанное с проявлением полярных свойств воды. Величина $E(\varepsilon)$ определялась по формуле [16]

$$E(\varepsilon) = \alpha \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}. \quad (2)$$

Здесь $\alpha = \mu^2/r^3$, где μ — дипольный момент активированного комплекса реакции, r — радиус объема, занимаемого комплексом в растворе. Коэффициент α использовался в качестве подгоночного параметра, а зависимость ε от T и ρ определялась с помощью справочных данных [10].

Расчеты методом наименьших квадратов показали, что экспериментальные зависимости $W(t)$ при t , соответствующих стационарному режиму окисления, наиболее хорошо описываются следующим выражением:

$$W = 10^{10.0 \pm 0.3} \exp\left(-\frac{205 \pm 4}{RT} + \frac{55 \pm 3}{RT} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right) [C_6H_6]^{0.16 \pm 0.03} [O_2]^{0.94 \pm 0.07}. \quad (3)$$

Размерность величин в (1), (2) и (3): W — [mol/(l·s)], $[C_6H_6]$, $[O_2]$ — [mol/l], E_a — [kJ/mol].

Скачок величины $W(t)$, отмеченный на рис. 2 черными кружками, вызван переходом к более быстрому нестационарному режиму окисления C_6H_6 активными частицами. Такие частицы образуются в реакциях кислорода с промежуточными продуктами окисления и инициируют разветвленно-цепной механизм окисления [14,15]. Граничным условием перехода от стационарного к нестационарному режиму окисления является равенство скоростей разветвления k_+ и обрыва цепи k_- [14]. Поскольку активные частицы образуются в реакциях с O_2 [15], то при избытке C_6H_6 можно положить $k_+ = A_+ \exp(-E_+/RT)[O_2]$. Далее, учитывая, что процесс тушения активных частиц является безактивационным ($E_a = 0$) и определяется парными столкновениями с молекулами H_2O , для k_- имеем: $k_- = A_- [H_2O]$. После логарифмирования этих выражений и приравнивания их друг другу получим:

$$\ln(A^*) - \frac{E_+}{RT^*} = \ln\left(\frac{[H_2O]}{[O_2]}\right), \quad (4)$$

где $A^* = A_+/A_-$, $T = T^*$ — температура, при которой реализуются условия перехода от стационарного к нестационарному режиму окисления.

Методом наименьших квадратов по экспериментальным параметрам, соответствующим черным кружкам на кривых $W(t)$ (рис. 2), получены следующие значения констант: $A^* = 10^{6.8 \pm 0.3}$, $E_+ = 80 \pm 3$ kJ/mol. Отметим, что энергия E_+ частичного окисления C_6H_6 в SCW оказалась в области значений, приведенных в [14] — 90 kJ/mol и в [15] — $75 \div 87$ kJ/mol при описании окисления бензола в газофазных средах в условиях, соответствующих первому скачку скорости $W(t)$.

Используя значения A^* , E_+ и уравнение (4), легко получить зависимость T^* от относительной концентрации $[H_2O]/[O_2]$ при частичном окислении бензола кислородом в растворе SCW. В целом кинетические константы, полученные в данной работе, позволяют рассчитать энергетические параметры стационарного горения и условия перехода к нестационарному горению бензола в сверхкритической воде.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17372) и Минобразования РФ (грант ТО2-9.1-2120 по фундаментальным исследованиям в области технических наук).

Список литературы

- [1] Thornton T.D., Savage Ph.E. // *AIChE Journal*. 1992. V. 38. N 3. P. 321–327.
- [2] Savage Ph.E. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. N 2. P. 603–615.
- [3] DiNaro J.L., Tester J.W., Howard J.B. et al. // *AIChE Journal*. 2000. V. 46. N 11. P. 2274–2284.
- [4] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // *Изв. АН (Сер. хим.)*. 2001. Т. 8. С. 1406–1408.
- [5] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // *Изв. АН (Сер. хим.)*. 2001. Т. 8. С. 1409–1412.
- [6] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28. В. 18. С. 54–60.
- [7] Antal M.J. Jr., Allen S.G., Schulman D. et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 4040–4050.
- [8] Martino C., Savage Ph.E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 1775–1783.
- [9] *IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam*. Ex. Sec. R.B. Dooley; Palo Alto. CA 94394, USA: Electric Power Research Institute, 1999. 48 p.

- [10] *Release of static dielectric constant of ordinary water substance for temperatures from 238 K to 873 K and pressures up to 1000 MPa.* Ex. Sec. R.B. Dooley; The International association for the properties of water and steam, Erlangen, Germany, 1997. 9 p.
- [11] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // Химия нефти и газа. Томск: СГТ, 2000. Т. 2. С. 492–496.*
- [12] *Akinfiyev N., Zotov A. // Geochem. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. N 13/14. P. 2025–2041.*
- [13] *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.*
- [14] *Семенов Н.Н. Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 94 с.*
- [15] *Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: АН СССР, 1960. 427 с.*
- [16] *Connors K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution. New York: VCH Publishers, 1990. 107 p.*