

03

Газокинетическая схема высокоэнергетического воздействия на поток метана

© Ю.Г. Тынников, В.Н. Генкин

Топливная компания "СИБУР-НН", Н. Новгород

E-mail: siburl@kis.ru

Поступило в Редакцию 30 июня 2000 г.

В квазиодномерном приближении определены уровни энерговклада в поток, достижимые из условия запыриания. Отмечены газодинамические особенности в проточных реакторах, исследованы условия получения различных продуктов на выходе из реактора.

Методы высокоэнергетического воздействия на метан, в основном плазменные, интенсивно разрабатывались в течение длительного времени [1,2]. Однако до настоящего времени отсутствуют как законченная кинетическая схема процесса, так и эффективные способы реализации проточных реакторов. Плазмохимические реакторы применялись в основном для получения ацетилена из метана и работали при давлениях, близких к 0.1 МПа, в диапазоне температур смеси плазмы и исходного сырья 2000–3000 К. Кинетические модели процессов [2,3] ограничены схемой дегидрирования и включают 5–10 реакций. В [4] представлена кинетическая схема, используемая для анализа горения метана, включающая в себя образование радикалов и вторичные реакции продуктов (более 80 углеводородных реакций).

Кроме отмеченного выше плазменного нагрева существуют различные методы энергетического воздействия: электронный или лазерный пучок, электронагрев и другие. Например, в [5] рассмотрен нагрев метана до температур 1500 К за счет джоулева тепловыделения в слабопроводящих элементах на основе карбида кремния, расположенных в потоке. Независимо от способа энерговклада целесообразно разделить весь реактор на две зоны вдоль по потоку: зону энерговклада и зону реакций. Такое разделение достаточно условно, но полезно при анализе газодинамических особенностей проточных реакторов. В случае

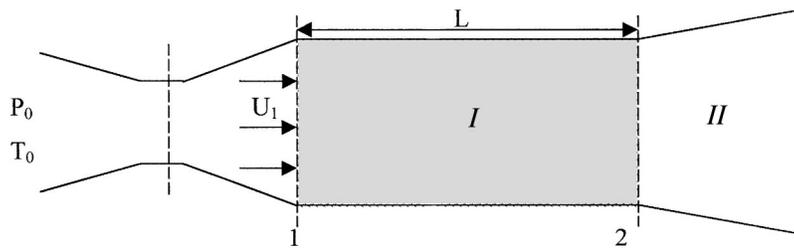


Рис. 1. Схема организации зоны энерговклада в поток: I — зона энерговклада и массоподвода; II — зона реакций (диффузор).

плазмохимических реакторов такое разделение близко к фактически существующему состоянию, когда в зоне энерговклада (или смешения с плазменной струей) еще не успевают произойти реакции с заметным энергетическим эффектом. При нагреве газа от специальных тепловыделяющих элементов, как например, в [5], или от стенок реактора зона энерговклада может быть достаточно протяженной и в ней успевают частично произойти энергоемкие химические реакции. Тогда для точного анализа необходимо учитывать не только внешний энерговклад, но и энергетический эффект протекающих реакций. На рис. 1 приведен пример организации сверхзвукового потока газа с упомянутой зоной энерговклада и зоной реакций. Последняя расположена в диффузорной части газового тракта, что позволяет снизить скорости потока и уменьшить необходимую длину реактора. Для сверхзвукового потока в канале постоянного сечения в зоне энерговклада возникает ограничение на величину максимальной вкладываемой в поток мощности q , связанное с запирианием сверхзвукового потока [6]:

$$\left(\frac{q}{C_p T_0} \right)_{\max} = \frac{1}{4} \left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1} \right)^2,$$

где $C_p T_0$ — энтальпия торможения потока на входе в зону энерговклада, λ_1 — коэффициент скорости потока. Например, при $\lambda_1 = 2.4$ таким способом можно удвоить энтальпию потока. Аналогичные ограничения существуют и для дозвукового потока. В сверхзвуковом реакторе необходимо учитывать также падение полного давления в зоне энерговклада. Изменение полного давления на длине зоны энерговклада при тех же

предположениях составит

$$\frac{P_{02}}{P_{01}} = \left(\frac{k+1}{2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \cdot \frac{1+\lambda_1^2}{2} \left(1 - \frac{k-1}{k+1}\lambda_1^2\right)^{\frac{1}{k-1}}.$$

Для нагретого метана с коэффициентом изэнтропы $k = 1.1$ отношение полных давлений при $\lambda_1 = 2.4$ равно 0.43. Таким образом, восстановление давления в диффузорной части канала произойдет до существенно меньшей величины, чем исходное давление газа. Кроме того, падение полного давления возможно на скачках уплотнения, возникающих в сверхзвуковой части потока при его сильном торможении. В дозвуковых потоках, особенно при условии достаточного расширения канала в зоне энерговклада, отмеченные эффекты падения полного давления отсутствуют и не возникает проблемы отрыва погранслоя, связанной с торможением потока (дозвуковой поток ускоряется). Тем не менее целесообразно рассматривать и сверхзвуковые реакторы, поскольку в них возможно получение энергетического выигрыша на единицу расхода конечного продукта по сравнению с дозвуковым реактором за счет использования работы сил давления. Кроме этого сверхзвуковые режимы течения могут оказаться наиболее эффективными при таких условиях, когда организация энерговклада возможна лишь на сравнительно малых давлениях (по отношению к исходному давлению газа).

Для учета совместного влияния газодинамических и кинетических эффектов в высокоскоростных потоках используется система уравнений газодинамики химически реагирующей смеси в квазиодномерном приближении:

$$\frac{dU}{dx} = \frac{U}{M^2 - 1} \left(\frac{1}{F} \frac{dF}{dx} - \frac{1}{G} \frac{dG}{dx} - \frac{k-1}{a^2 G} \frac{dW}{dx} - \frac{1}{R} \frac{dR}{dx} + \frac{k(k-1)}{a^2} \cdot \frac{F}{G} \cdot \sum \left(\frac{dN_i}{dt} \right) Q_i \right), \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dx} = \frac{R_0}{\rho U} \sum \left(\frac{dN_i}{dt} \right),$$

$$\frac{dN_i}{dx} = -N_i \left(\frac{1}{U} \frac{dU}{dx} + \frac{1}{F} \frac{dF}{dx} \right) + \frac{1}{U} \left(\frac{dN_i}{dt} \right), \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dx} = -\rho U \frac{dU}{dx},$$

$$\frac{1}{\rho} \sum N_i C_i \frac{dT}{dx} = \frac{1}{G} \frac{dW}{dx} - U \frac{dU}{dx} - \sum \frac{F}{G} \left(\frac{dN_i}{dt} \right) Q_i.$$

Здесь U , P , ρ , R , T — скорость, давление, плотность, газовая постоянная и температура потока; R_0 — универсальная газовая постоянная; F — площадь сечения канала; N_i , C_i , Q_i — объемные концентрации (kmol/m^3), молярные теплоемкости и теплоты образования компонентов. Относительно N_i имеем уравнение переноса (2) куда входит химический источник (сток) (dN_i/dt) . Для (dN_i/dt) используются углеводородные реакции [4]. В уравнении (1): a — скорость звука, k — коэффициент изэнтропы, M — число Маха, dW/dx — мощность энерговклада в поток на единицу длины канала. В системе учитывается возможность изменения массового расхода G за счет вдува или отсоса газов через стенки канала.

На рис. 2 показаны результаты моделирования опытов [1] (смесь метана с водородом при атмосферном давлении с начальной температурой 3000 К) с использованием приведенной газодинамической системы и системы кинетики углеводородных компонент из [4], дополненной реакциями с углеродом [2]. Кроме этого учитываются реакции радикалов [2],

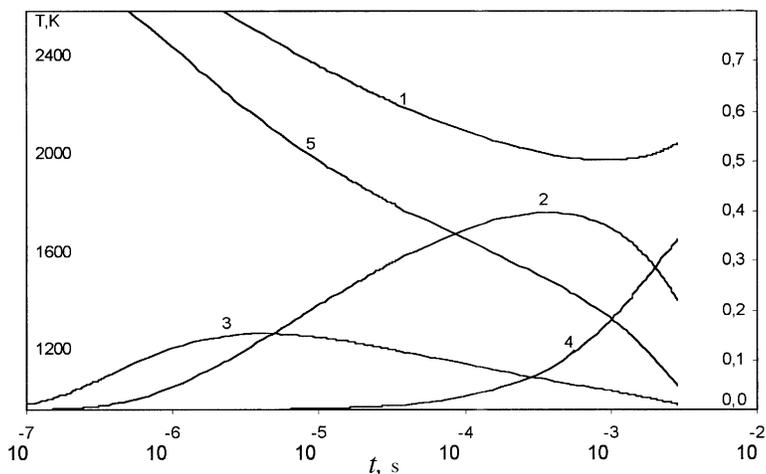


Рис. 2. Результаты моделирования экспериментов [1]. 1 — кривая изменения температуры; кривые изменения концентраций: 2 — C_2H_2 ; 3 — C_2H_4 ; 4 — C; 5 — CH_4 .

Таблица 1.

| Реакция | $A, \text{m}^3/(\text{kmol}\cdot\text{s})$ | $E_a, \text{kJ/mol}$ |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| $\text{C}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C} + \text{C} + \text{M}$ | $10^{12.6}$ | 561 |
| $\text{H} + \text{C} + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{M}$ | $2 \cdot 10^9$ | 0 |
| $\text{C} + \text{C} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + \text{M}$ | $2 \cdot 10^7$ | 0 |
| $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + \text{C} + \text{M}$ | $9 \cdot 10^5$ | 125.6 |
| $\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ | $5 \cdot 10^{10}$ | 0 |
| $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ | $5 \cdot 10^{10}$ | 0 |

Таблица 2.

| Массовые доли компонентов | CH_4 | C_2H_2 | C_2H_4 |
|--------------------------------------------------|---------------|------------------------|------------------------|
| $P = 1 \text{ MPa}$ | 0.200 | 0.168 | 0.518 |
| Степень конверсии — 0.77 | | | |
| Энергия на 1 kg C_2H_4 — 15.4 MJ | | | |
| $P = 2 \text{ MPa}$ | 0.165 | 0.124 | 0.595 |
| Степень конверсии — 0.81 | | | |
| Энергия на 1 kg C_2H_4 — 13.4 MJ | | | |

отсутствующие в [4]. Скорости этих дополнительных реакций несколько отличаются от [2] и приводятся в табл. 1 (A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации):

Как видно из рис. 2, учет углеродных реакций необходим, поскольку уменьшение ацетилена связано с повышением содержания свободного углерода. Учет достаточно полной системы кинетики в отличие от упрощенной схемы [1,2] приводит к новым эффектам при давлениях, превышающих атмосферное. При давлениях 1–10 МПа расчеты как для сверхзвуковых, так и для дозвуковых режимов дают преобладание выхода этилена по сравнению с ацетиленом. При расчете реактора с начальной скоростью потока $U_1 = 100 \text{ m/s}$ при длине зоны энерговклада $L = 0.2 \text{ m}$ без подачи дополнительного водорода получены следующие характеристики (табл. 2).

Таким образом, с увеличением давления возрастает массовая доля этилена и уменьшается энергия, необходимая на производство 1 kg этилена.

Список литературы

- [1] *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме* М.: Наука, 1965.
- [2] *Процессы и аппараты плазмохимической технологии*. Киев.: Вища школа, 1979.
- [3] *Ямпольский Ю.П.* // Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М.: Химия, 1990.
- [4] *Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я.* // Химическая физика. 1999. Т. 18. № 9. С. 45–53.
- [5] *Weill J., Chevron F., Rimbault C., Genier R., Renesme G., Capogna L., Muller Y.* // Revue de l'institut francais du petrole. 1992. V. 47. N 2.
- [6] *Черный Г.Г.* // Газовая динамика. М.: Наука, 1988.