

03

Эффект теплового взрыва в сверхкритической воде

© А.А. Востриков, Д.Ю. Дубов, С.А. Псаров

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

Поступило в Редакцию 16 апреля 2001 г.

Исследована конверсия углеводородов эйкозана, нафталина и синтетического битума, растворенных в сверхкритической воде (СКВ) при давлении в реакторе периодического действия $P = 30$ МПа в области температур от 450 до 750°C. Оказалось, что вода химически участвует в конверсии, в частности за счет кислорода молекул воды образуются оксиды углерода. Даже без добавления молекулярного кислорода конверсия нафталина и битума в определенной области температур экзотермична. При добавлении O_2 в СКВ обнаружено, что окисление может переходить в режим горения с саморазогревом смеси. Саморазогрев при определенных условиях сопровождается эффектом теплового взрыва — выбросом вещества из реактора, что объясняется высокой скоростью горения углеводородов в СКВ.

В воде при параметрах, существенно превышающих критические: $P = 22.1$ МПа, $T = 374^\circ\text{C}$, растворяются в неограниченных количествах слабо- и неполярные вещества и кислород [1]. Это свойство сверхкритической воды (СКВ) можно использовать для частичного сжигания органических веществ с целью получения целевых качественных или безвредных продуктов. Однако для этого требуются фундаментальные данные, в частности о механизмах, кинетике и энергетике процессов в СКВ.

В данной работе экспериментально исследовано частичное окисление в чистой СКВ и с добавлением кислорода O_2 следующих "топлив": эйкозана ($C_{20}H_{42}$), нафталина ($C_{10}H_8$) и синтетического битума (молярное отношение $C:H = 1:1.43$). "Топливо" подавалось поршнем сверху в вертикально расположенный цилиндрический реактор, который предварительно заправлялся СКВ или смесью СКВ с O_2 . Это обеспечивало быстрое (< 1 s) конвективное перемешивание реактантов. СКВ

подавалась из пререактора. Объем пререактора в 30 раз больше объема реактора и потому демпфировал увеличение давления в реакторе при разложении "топлива". После определенного времени реакции t (времени пребывания вещества в реакторе) вещество сбрасывалось в криогенный сепаратор, а затем порциями подавалось по прогреваемым до 120°C магистральям в ресивер и вакуумную камеру. Из струи газофазных продуктов реакции в вакуумной камере формировался молекулярный пучок [2], который пересекал ионный источник (пучок ионизирующих электронов) квадрупольного масс-спектрометра МС-7303. Нелетучие продукты реакции анализировались другими физико-химическими методами [3].

На рис. 1 показаны зависимости относительного количества продуктов реакции N , которые определяют особенности окисления "топлива" в СКВ, от температуры реакции T : метан (кривые $1, 1'$), диоксид ($2, 2'$) и оксид ($3, 3'$) углерода, молекулярный водород ($4, 4'$), вода, которая химически образуется и расходуется в реакции ($5, 5'$), остаток "топлива" ($6, 6'$). N получено делением количества данного продукта на количество исходного "топлива" при заданных T и $P = 30 \text{ МПа}$ в СКВ. Заметим, что в продуктах не было O_2 и кислородсодержащих веществ, кроме тех, что даны на рис. 1. Условия эксперимента: для рис. 1, a $t = 300 \text{ s}$, массовое отношение (МО) $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{20}\text{H}_{42}:\text{O}_2 = 1:0.5:0$; для рис. 1, b $t = 300 \text{ s}$, МО $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{20}\text{H}_{42}:\text{O}_2 = 1:0.5:0.15$; для рис. 1, c $t = 600 \text{ s}$, МО $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:0.5:0.26$, а отдельным точкам для $T = 710^\circ\text{C}$ соответствует МО $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_{10}\text{H}_8:\text{O}_2 = 1:0.5:0$; для рис. 1, d $t = 600 \text{ s}$, МО $\text{H}_2\text{O}:\text{битум}:\text{O}_2 = 1:0.3:0$, а штриховым кривым (обозначены цифрами со штрихом) соответствует МО $\text{H}_2\text{O}:\text{битум}:\text{O}_2 = 1:0.3:0.25$. Изменение количества воды в реакции рассчитывалось исходя из баланса кислорода и водорода до и после реакции.

На рис. 1 (см. кривые $5, 5'$) видно, что вода химически участвует в конверсии углеводородов: за счет кислорода молекул воды образуются окислы углерода (см. кривые $2, 3$), а водород участвует в гидрировании углеводородов и в образовании H_2 . Последнее следует из анализа баланса водорода в продуктах реакции. Разложение нафталина начинается вместе с разложением воды при $T \approx 600^\circ\text{C}$ (рис. 1, c). Это объясняется высокой термодинамической устойчивостью ароматических молекул. Из прямых измерений остатка конверсии эйкозана и нафталина в СКВ без добавления O_2 в области $75 < t, s < 600$ и T , указанных соответственно на рис. 1, a и c , нами определены константы скорости

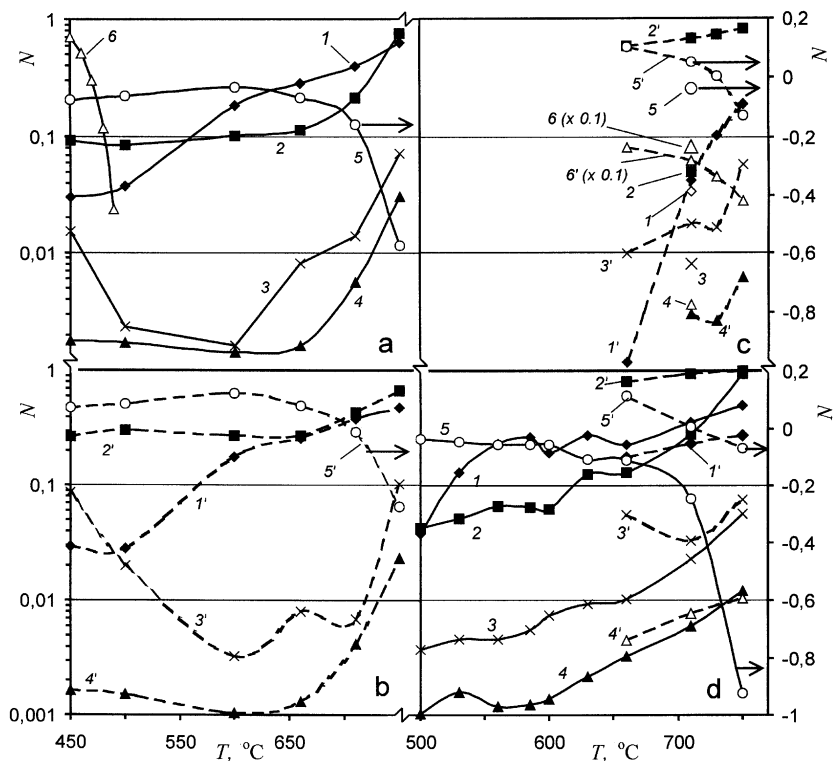


Рис. 1. Зависимости относительного количества N некоторых веществ в продуктах конверсии эйкозана (*a, b*), нафталина (*c*) и синтетического битума (*d*) в сверхкритической воде от температуры.

разложения $k(T)$. При этом, следуя [4], предполагалась кинетика первого порядка и аррениусовская зависимость $k(T)$: $dL/dt = -kL$, где L — количество "топлива" в СКВ, $k(T) = A \exp(-E/T)$, где E — энергия активации. Получено $k = 10^{16.5 \pm 0.5} \exp[-(32\,000 \pm 2000)/T] \text{ s}^{-1}$ для эйкозана и $k = 10^{12.3} \exp(-35\,400/T) \text{ s}^{-1}$ для нафталина. Поскольку битум — это смесь углеводородов, то химическое взаимодействие воды с битумом и газификация битума наблюдаются уже при $T = 500^\circ\text{C}$ (рис. 1, *d*).

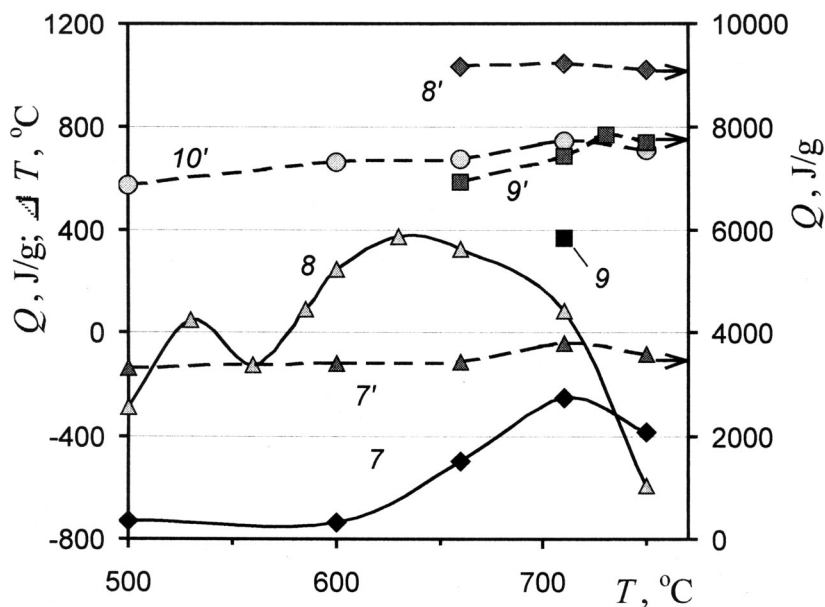
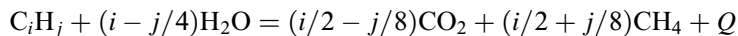


Рис. 2. Зависимость теплового эффекта реакции Q и скачка температуры ΔT (кривая $10'$) от температуры при конверсии в сверхкритической воде эйкозана ($7, 7', 10'$), нафталина ($8, 8'$) и синтетического битума ($9, 9'$).

Отметим, что состав продуктов конверсии углеводородов в СКВ зависит от отношения $C:H$ в исходном топливе. Так, при работе с $C_{10}H_{18}$ в продуктах всегда была сажа, а в экспериментах с $C_{20}H_{42}$ и битумом мы не наблюдали образование сажи. Добавление кислорода не изменяло качественный состав летучих продуктов реакции. Однако при конверсии битума в смеси СКВ с O_2 появлялась сажа, количество и состав (отношение $C:H$) которой зависели от количества кислорода и температуры реакции. Количество оксидов металлов было незначительным, чтобы повлиять на выводы работы.

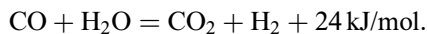
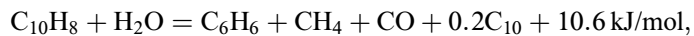
Зная количественный состав продуктов конверсии углеводородов в СКВ, мы, используя справочные данные [5,6], определили тепловой эффект реакции Q . На рис. 2 показаны зависимости $Q(T)$ для эйкозана (кривые $7, 7'$), нафталина (точка 8 и кривая $8'$) и битума ($9, 9'$),

полученные в условиях, соответствующих данным на рис. 1. Штрихом отмечены данные для смеси СКВ и O_2 . Видно, что даже в отсутствие O_2 конверсия углеводородов может быть экзотермической. Это следствие того, что затраты тепла на разложение молекул компенсируются экзотермическими реакциями окисления и гидрирования атомами O и H молекул воды. Например, в экзотермической реакции



для эйкозана и нафталина $Q = 246.2$ и 238.7 kJ/mol соответственно.

Судя по продуктам реакции конверсии нафталина в СКВ при $T = 660^\circ C$, тепловой эффект можно качественно характеризовать реакциями



Неоднозначное поведение зависимости $Q(T)$ для битума (см. кривую 8 на рис. 2) вызвано его сложным составом. Резкое уменьшение Q при $T = 750^\circ C$ при конверсии эйкозана и битума (рис. 2, кривые 7 и 9) объясняется замедлением гидрирования (прежде всего метанирования) и ускорением образования H_2 .

Добавление молекулярного кислорода в СКВ существенно изменяет механизмы и энергетику конверсии. Первое хорошо видно по поведению H_2O в реакции (кривые 5 и 5') и отношению C:H в углеводородных продуктах реакции. Второе наглядно демонстрируют зависимости $Q(T)$ (кривые 7, 7'-9, 9'). В случае конверсии нафталина кислород полностью окислял часть нафталина до CO_2 и H_2O : $C_{10}H_8 + 12O_2 = 10CO_2 + 4H_2O + 5000 \text{ kJ/mol}$. При этом количество сажи не зависело от количества O_2 в СКВ (мы варьировали молярное отношение $C_{10}H_8:O_2$ от 0 до 2.5), т.е. сажа образовывалась в более медленном, чем сжигание, процессе пиролиза нафталина в СКВ. Процесс горения "топлива" при $T \geq 660^\circ C$ был настолько быстрым, что при определенных условиях: время ввода "топлива" < 10 s, массовое отношение $H_2O:$ "топливо": $O_2 = 1 : 0.5 : 0.2$ или больше, наблюдался саморазогрев смеси в реакторе и даже выброс вещества из реактора в пререактор. Небольшой саморазогрев хорошо контролируется по увеличению полного (в объеме реактора и пререактора) количества газофазных продуктов реакции.

Выброс вещества из реактора являлся следствием эффекта теплового взрыва. Используя данные [7] о скорости окисления бензола в смеси СКВ и O_2 (данные о скорости окисления $C_{10}H_8$, $C_{20}H_{42}$ и битума нам не известны), мы получили, что при $T = 700^\circ C$ и массовом отношении $H_2O:C_6H_6:O_2 = 1:0.5:0.2$ за 2 s прореагирует приблизительно 90% O_2 и выделится $Q = 5.3$ kJ на 1 g C_6H_6 . С учетом тепловых потерь через стенки реактора и при закрытом клапане между реактором и пререактором скачок температуры может достигать $\Delta T \sim 670^\circ C$, а скачок давления $\Delta P \sim 21$ МПа. Результаты расчета ΔT в СКВ, выполненные в адиабатическом приближении с учетом теплофизических свойств СКВ [8], для конверсии эйкозана (условия соответствуют рис. 1, b, т. е. кривой 7' на рис. 2) показаны на рис. 2 кривой 10'. Видно, что даже небольшая добавка O_2 в СКВ может привести к значительному скачку температуры в реакторе.

Таким образом, в исследованиях конверсии органических веществ в сверхкритической воде в экзотермических условиях необходимо строго контролировать величину и скорость тепловыделения. Добавление кислорода в СКВ, например для получения автотермичности процесса, требует осторожности, особенно на стадии запуска процесса, чтобы не инициировать эффект теплового взрыва: автоколебания параметров в системе и даже ее разрушение. В дальнейшем мы планируем исследовать эти эффекты более детально.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № ЗН-119-01).

Список литературы

- [1] *Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. // AIChE Journal. 1995. V. 41(7). P. 1723–1778.*
- [2] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Самойлов И.В. // ЖТФ. 1994. Т. 64(12). С. 120–123.*
- [3] *Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. // Химия нефти и газа. Т. 2. Томск: СГТ, 2000. С. 492–496.*
- [4] *Yu J., Eser S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36(3). P. 585–591.*
- [5] *Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.*

- [6] *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочное издание: В 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1978. 328 с.
- [7] *DiNaro J.L., Tester J.W., Howard J.B. // Reactors, Kinetics, and Catalysis*. 2000. V. 46(11). P. 2274–2284.
- [8] *Вукалович М.П.* Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.: Энергия, 1965. 400 с.