

03

Взрывное окисление углеводородов в сверхкритической воде

© А.А. Востриков, С.А. Псаров

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

Поступило в Редакцию 9 апреля 2002 г.

Исследована кинетика окисления нафталина и тяжелого нефтяного остатка вакуумной дистилляции нефти кислородом, растворенных в сверхкритической воде, в диапазоне температур $663 \leq T, \text{K} \leq 1075$ и давлений $31 \leq P, \text{MPa} \leq 67$. Установлено, что окисление носит взрывной характер. Получены кинетические константы, характеризующие тепловой взрыв. В частности, для нафталина получено выражение для скорости тепловыделения при взрывном окислении $W_N = 10^{13.10 \pm 0.30} \exp((170.4 \pm 1.0 \text{ kJ/mol})/RT) [C_{10}H_8]^{0.46 \pm 0.01} [O_2]^{0.63 \pm 0.01} \times [H_2O]^{1.66 \pm 0.03} \text{ kJ}/(l \cdot s)$.

Окисление органических веществ (ОМ) при сверхкритических для воды значениях температуры ($T > 647 \text{ K}$) и давления ($P > 22.1 \text{ MPa}$) является предметом интенсивных исследований [1–6]. Это связано с тем, что сверхкритическая вода (SCW) неограниченно растворяет ОМ и кислород. Статическая диэлектрическая проницаемость SCW, например, при $T = 693 \text{ K}$ и $P = 30 \text{ MPa}$ равна 8 [7], а плотность $\rho = 0.2 \text{ g/cm}^3$ [8]. Как следствие, для процессов в SCW характерна высокая частота столкновений реагентов и свободнорадикальный механизм реакций. Полное или частичное окисление ОМ, как правило, проводят при $775 \leq T, \text{K} \leq 900$ и $25 \leq P \leq 38 \text{ MPa}$ [1–6]. При столь низких T вредные окислы не образуются, а такие гетероатомы, как хлор, сера, фосфор, конвертируются в неорганические вещества.

Ранее [6] мы обнаружили, что добавление O_2 в раствор тяжелого нефтяного остатка (HOR) вакуумной дистилляции нефти, а также нафталина в SCW сопровождалось выбросом вещества из реактора. Очевидно, что это было вызвано скачком температуры и давления раствора в реакторе.

Взрывное окисление углеводородов в сверхкритической воде

Начальный состав реагентов, mol/l	Номер кривой на рисунках							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C ₁₀ H ₈	0.118	0.092	0.053	0.145	0.092	0.152	0.092	0.092
O ₂	0.855	0.833	0.777	0.757	0.573	0.249	0.922	0.097
H ₂ O	19.95	19.95	19.95	19.95	19.95	19.95	16.18	16.18
HOR (C ₁₀₀ H ₁₄₃)	0.0051	0.0032	0.0173	0.0051	0.0173	0.0051		
O ₂	0.339	0.320	0.291	0.206	0.242	0.272		
H ₂ O	19.95	19.95	19.95	19.95	18.87	13.48		

В данной работе впервые исследована кинетика взрывного окисления нафталина и HOR в смеси SCW с O₂ и получены кинетические константы процесса. Эксперимент состоял в автоматическом непрерывном измерении давления раствора в реакторе до и после впрыска топлива (нафталина или HOR) в реактор с SCW и O₂. Предварительно реактор заправлялся необходимым количеством воды и O₂, затем нагревался и термостатировался при заданной T . После этого вдоль оси цилиндра реактора впрыскивалось топливо поршневым клапаном при $T \approx 500$ К под давлением 70 МПа. Реактор изготовлен из нержавеющей стали. Диаметр канала реактора 10 мм, объем 10.3 см³. Давление измерялось тензодатчиком.

Предварительно было установлено, что при добавлении в SCW топлива, O₂, CO₂ в количестве, соответствующем нашим экспериментам, зависимости парциального давления SCW P_a от T совпадали с табличными [8]. Поэтому, измерив P от времени t и вычтя парциальное давление реагентов, мы получили зависимость $P_a(t)$. Далее, используя данные [8], по зависимости $P_a(t)$ получили зависимости $T(t)$ и прироста энтальпии $\Delta H(t)$. Эти зависимости показаны на рис. 1 и 2. Момент впрыска топлива отмечен на рис. 1, 2 вертикальными стрелками. Начальный состав реагентов для каждой кривой на рис. 1, 2 приведен в таблице.

Поведение зависимостей $P(t)$, $T(t)$ и $\Delta H(t)$ на рис. 1, 2 определяется разностью между тепловыделением при окислении топлива $H_c(t)$ и потерей теплоты через стенки реактора $H_r(t)$. Правее максимума на

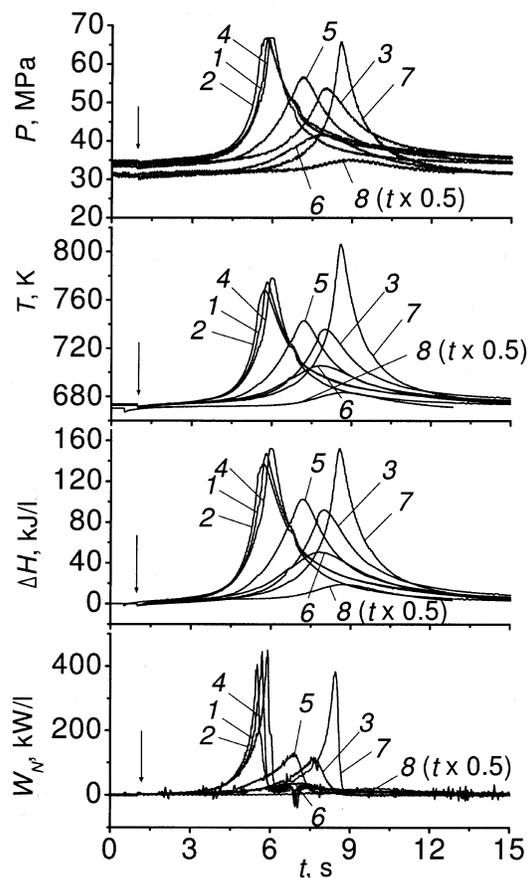


Рис. 1. Изменение давления P , температуры T , прироста энтальпии ΔH и скорости тепловыделения W_N в процессе окисления нафталина кислородом в сверхкритической воде. Для кривых 8 временная шкала сжата в 2 раза. Начальный состав реагентов для каждой кривой приведен в таблице.

кривых $\Delta H(t)$ имеем $H_c = 0$ и $H_r(t) = -\Delta H(t)$. Используя это, для каждого эксперимента получили $H_c(t)$ и $W(t) = dH_c/dt$. Зависимости скорости тепловыделения при окислении $W(t)$ показаны в нижней части рис. 1 и 2.

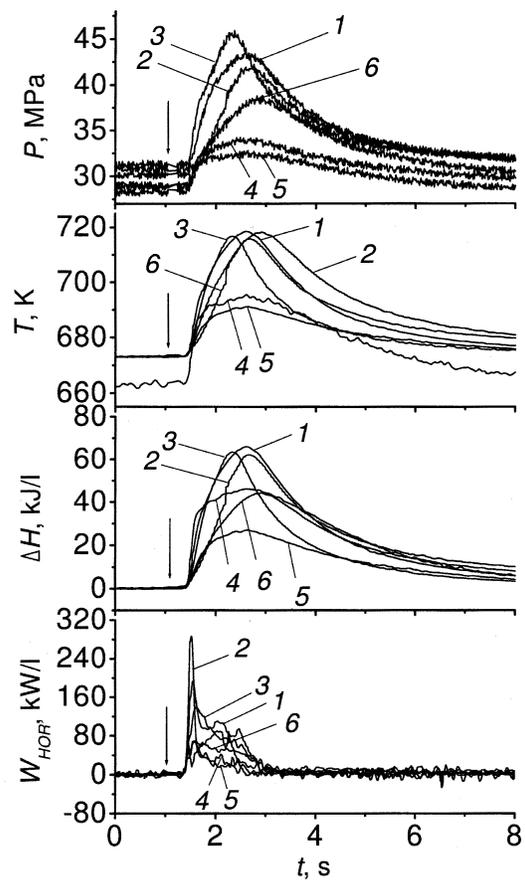


Рис. 2. Изменение давления P , температуры T , прироста энтальпии ΔH и скорости тепловыделения W_{HOR} в процессе окисления тяжелого нефтяного остатка кислородом в сверхкритической воде. Начальный состав реагентов для каждой кривой приведен в таблице.

На рис. 1 и 2 видно, что окисление топлива в объеме SCW имеет взрывной характер. Для HOR сложное поведение $W_{\text{HOR}}(t)$ объясняется сложным составом HOR. Очевидно, что скорость окисления разных

компонент HOR разная. Кроме этого, более тяжелые компоненты медленнее растворяются в SCW. Анализ продуктов пиролиза нафталина и HOR в SCW показал [5,6], что при $T < 875$ К нафталин не разлагается, а часть молекул HOR разлагается. Поэтому взрывное окисление HOR может сопровождаться пиролизом. Отметим также, что при $T > 875$ К кислород из молекул воды участвует в окислении [4,5].

В предположении справедливости Аррениусовской зависимости для константы скорости окисления зависимости W от T и концентрации реагентов можно представить в виде [9]:

$$W = A \exp(-E/RT) f^\alpha o^\beta a^\gamma. \quad (1)$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная, f , o , a — концентрации соответственно топлива, O_2 , H_2O , выраженные в mol/litre. Все параметры, входящие в (1): размерная константа A , энергия активации E , эмпирические постоянные α , β , γ были получены с помощью метода наименьших квадратов, используя экспериментальные значения W , T , f , o , a от t с шагом 1 ms. При этом текущие значения f , o , a определялись по формуле

$$x(t) = x_0 - vq^{-1}H_c(t), \quad (2)$$

где $x(t)$, x_0 — соответственно текущие и начальные значения концентраций реагентов, v — стехиометрический коэффициент реагента в реакции полного окисления молекулы топлива, q — удельная теплота сгорания топлива. Для воды перед v в (2) необходимо заменить знак „-“ на „+“. Для нафталина $q_N = 5020$ kJ/mol [10]. Для HOR величина q_{HOR} определена по формуле Менделеева в предположении, что HOR состоит из молекул $C_{100}H_{143}$, где отношение C/H соответствует нашему HOR. В результате получено $q_{HOR} = 53\,200$ kJ/mol. (Заметим, что представление HOR, состоящим из молекул $C_{100}H_{143}$, является условным и не влияет на результаты и выводы нашей работы, так как для больших молекул величина q , рассчитанная по формуле Менделеева, зависит только от отношения C/H). Соответственно при сгорании HOR имеем: $C_{100}H_{143} + 135.25 O_2 = 100 CO_2 + 71.5 H_2O$, т.е. $v_o = 135.25$, $v_a = 71.5$. Аналогично для нафталина имеем: $C_{10}H_8 + 12 O_2 = 10 CO_2 + 4 H_2O$, т.е. $v_o = 12$, $v_a = 4$. Важно отметить, что при частичном окислении нафталина в продуктах реакции отсутствовали другие углеводороды кроме $C_{10}H_8$ [5]. Это означает, что после первого акта химического взаимодействия $C_{10}H_8$ с O_2 дальнейшее окисление остатка молекулы

протекает очень быстро. Из приведенных уравнений реакций видно, что в процессе окисления количество молекул реагентов существенно не изменяется. Поэтому выбранный нами способ обработки экспериментальных данных на основе зависимости $P_a(t)$ не приводит к погрешности, превышающей погрешность датчика давления (0.25%).

В результате вычислений для нафталина получена следующая эмпирическая формула

$$W_N = 10^{13.10 \pm 0.30} \exp((170.4 \pm 1.0 \text{ kJ/mol})/RT) \\ \times f^{0.46 \pm 0.01} o^{0.63 \pm 0.01} a^{1.66 \pm 0.03} \text{ kJ} \cdot \text{s}.$$

Для HOR на участке резкого роста $W_{\text{HOR}}(t)$ до первого максимума (см. рис. 2) получили

$$W_{\text{HOR}} = 10^{16.03 \pm 0.20} \exp((178.0 \pm 0.8 \text{ kJ/mol})/RT) \\ \times f^{0.68 \pm 0.04} o^{0.12 \pm 0.02} a^{0.65 \pm 0.10} \text{ kJ}/(1 \cdot \text{s}).$$

Высокая скорость окисления HOR в объеме SCW, которое можно осуществлять без образования сажи [11], открывает широкие возможности практического применения SCW в экологически чистой теплоэнергетике. Вместо паровых котлов с топками можно использовать котлы-реакторы на сверхкритической воде. Сжигание топлива непосредственно в SCW полностью исключает образование вредных окислов и низколетучих серосодержащих веществ [11] из-за низкой температуры процесса, уменьшает удельные тепловые потери и удельную металлоемкость котла-реактора.

Следует также отметить, что условия эксперимента, представленные в данной работе, могут реализоваться в природе, в частности в нефтяных залежах. Наличие воды под нефтью и сверхкритическое давление являются обычными для нефтяных залежей [12]. Повышение температуры воды до сверхкритических значений может произойти при прорыве к залеже горячей магмы, SCW, O_2 , а также вследствие окислительных процессов на поверхности контакта воды с нефтью. Потенциальным источником O_2 является сама вода и оксиды некоторых металлов. Последствия взрывного окисления нефти могут быть микролокальными, локальными или глобальными, в зависимости от количества реагентов. Сейчас мы готовим эксперименты по моделированию вышеперечисленных процессов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-17372) и Министерства образования Российской Федерации (грант № ЗН-119-01).

Авторы благодарят Л.И. Курькину и Д.Ю. Дубова за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Thornton T.D., Savage Ph.E. // *AIChE Journal*. 1992. V. 38 (3). P. 321–327.
- [2] Savage Ph.E. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99 (2). P. 603–615.
- [3] DiNaro J.L., Tester J.W., Howard J.B. et al. // *AIChE Journal*. 2000. V. 46 (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*. 2001. Т. 27 (20). С. 7–13.
- [7] Tedder D.W., Pohland F.G. eds. In *ACS Symposium Series*. 1993. V. 518. P. 35–76.
- [8] Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. Справочник. М., МЭИ, 1999.
- [9] Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. М., Изд. МГУ, 1957. 442 с.
- [10] *Физико-химические свойства индивидуальных углеводов* / Под ред. В.М. Татевского, М., Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
- [11] Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. В кн.: *Химия Нефти и Газа*, Томск: „СТГ“, 2000. 2, 492–496.
- [12] Hunt J.M. *Petroleum Geochemistry and Geology*, San Francisco, W.H. Freeman and Company, 1979 (Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982, 704 с.).