

ОСОБЕННОСТИ ВЗРЫВНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СМЕСИ H_2O/O_2 ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**А. А. Востриков, С. А. Псаров, Д. Ю. Дубов, М. Я. Сокол,
О. Н. Федяева**

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 10.10.2008 г.

Исследованы кинетика и механизмы окисления эйкозана, бензола, нафталина и битума (остаток вакуумной дистилляции нефти) после впрыска в цилиндрический реактор со смесью H_2O/O_2 при сверхкритических условиях. Начальные значения температуры и давления изменялись в диапазонах $390 \div 430$ °С и $26,7 \div 38,7$ МПа соответственно. Исходные концентрации реагентов составляли (в моль/дм³) до 0,92 (O_2); 0,52 (эйкозан); 0,36 (бензол); 0,15 (нафталин); 0,17 (битум — в расчете на условную молекулу $C_{10}H_{14,3}$) и $7 \div 20$ (вода). Для всех веществ наблюдалось взрывное окисление. Получены глобальные кинетические уравнения для скорости тепловыделения при тепловом окислении C_6H_6 , $C_{10}H_8$ и битума. Длительность скачка давления при окислении $C_{20}H_{42}$ составляла ~10 мс, что не позволило описать кинетику и механизмы процесса. Для C_6H_6 при низкой концентрации воды зарегистрирована последовательная смена механизмов окисления: тепловой, низкотемпературный цепно-тепловой и высокотемпературный цепно-тепловой. Определены значения эффективной энергии активации низкотемпературного и высокотемпературного цепно-теплого окисления C_6H_6 , которые оказались соответственно равны 80 ± 7 и 349 ± 30 кДж/моль.

К л ю ч е в ы е с л о в а: сверхкритическая вода, углеводороды, окисление, тепловой и цепно-тепловой взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы усилился интерес к использованию воды при параметрах, превышающих критические (374 °С; $22,1$ МПа), в качестве активной среды различных физико-химических процессов [1–3], включая конверсию низкосортных топлив (природных и синтетических битумов [4], низкосортных углей [5], биомассы [6]) и органосодержащих отходов (осадки промышленных, городских и сельскохозяйственных стоков [7], отработанные масла [8]) в эффективные энергоносители и ценное сырье для нефтехимического синтеза. Энергетическая и экологическая эффективность использования сверхкритической воды (СКВ) обусловлена следующим. СКВ — наиболее дешевый, экологически чистый и универсальный растворитель органических веществ (ОВ). Низкая вязкость и высокая плотность СКВ обеспечивают проникновение воды в поры твердых частиц топлива, растворение и экстракцию их органической составляющей. Газоподобное состояние раствора ОВ в СКВ обеспечивает предельно высокие скорости химических превращений с участием молекул H_2O и O_2 . Гидрирование продуктов конверсии водородом, выделяющимся в реакциях воды с углеродсодержащими компонентами реакционной смеси, приводит к существенному увеличению их

теплотворной способности [9]. Поскольку СКВ неограниченно растворяет кислород и обеспечивает скорости реакций окисления, близкие к характерным для гомогенного газозафазного процесса, то появляется возможность реализации автотермической конверсии за счет сжигания части ОВ непосредственно в СКВ. При полном сжигании ОВ в СКВ реактор может служить источником рабочего тела тепло- и электрогенерирующих устройств. Особенности горения углеводородов (УВ) в СКВ/ O_2 флюиде были предметом исследований настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, использованной при исследовании окисления УВ в H_2O/O_2 флюиде, приведена на рис. 1. Реактор 1 периодического действия (внутренний диаметр 10 мм, длина 127 мм, изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т) рассчитан на работу в стационарном режиме при температуре до $750^\circ C$ и давлении до 100 МПа, а в импульсном — до $1200^\circ C$ и 130 МПа. Давление в реакторе измерялось мембранными тензодатчиками 6 (частотная полоса пропускания от 0 до 10 кГц), температура — хромель-алюмелевыми термопарами 8, установленными на внешней поверхности реактора. Реактор термостатировали с помощью ванны с песком. Погрешность датчика давления в диапазоне от 0 до 100 МПа составляет $\pm 0,15\%$, точность определения температуры $\pm 3^\circ C$. Для быстрого ввода УВ в реактор использовали систему импульсного впрыска (СИВ) с пневматическим мультипликатором, обеспечивающую подачу УВ в реактор за время ~ 15 мс.

Порядок проведения экспериментов был следующим. В СИВ подавали азот из баллона до давления ~ 6 МПа, при этом поршень переходил в крайнее верхнее

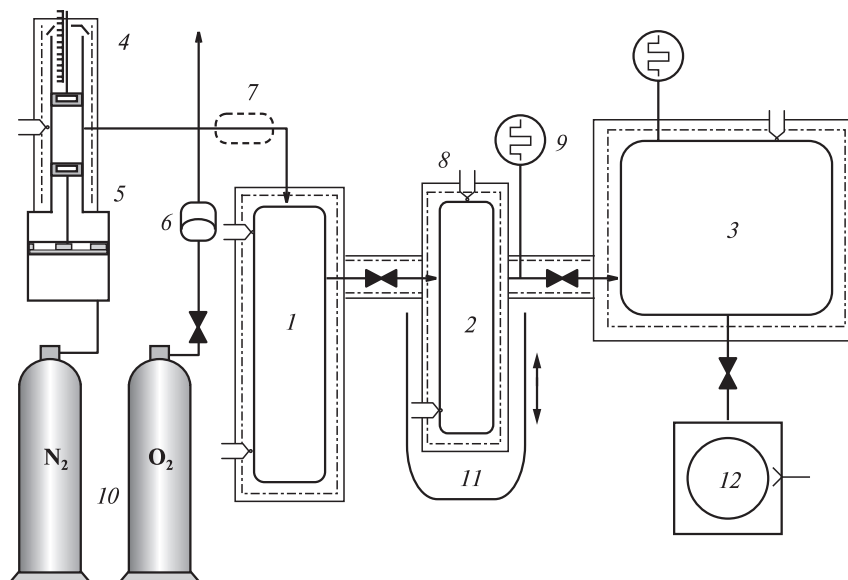


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — реактор; 2 — криогенная ловушка; 3 — ресивер; 4 — ручной поршень системы импульсного ввода УВ; 5 — газовый мультипликатор давления системы импульсного ввода УВ; 6 — мембранный тензодатчик давления; 7 — часть капилляра, охлаждаемая жидким азотом; 8 — термопара; 9 — вакуумметры; 10 — баллоны с кислородом и азотом; 11 — емкость с жидким азотом; 12 — форвакуумный насос

Особенности взрывного окисления углеводородов в смеси H_2O/O_2 при сверхкритических условиях

положение. Отношение площадей мультипликатора — 1:16, поэтому при давлении 6 МПа в СИВ давление в системе ввода УВ составляло 96 МПа. При работе с эйкозаном, нафталином и битумом систему ввода нагревали до температуры, на 1–2 °С превышающей температуру плавления УВ. Исследуемое вещество загружали в СИВ со стороны ручного поршня. После этого охлаждали участок капилляра жидким азотом. При перемещении ручного поршня 4 поршень мультипликатора переходил вниз на требуемое расстояние. После загрузки УВ в СИВ в реактор загружали определенное количество жидкой воды, а затем подавали кислород. Количество O_2 определялось по давлению в реакторе. Далее реактор нагревали до рабочей температуры и термостатировали. Впрыск УВ в реактор происходил после отогревания капилляра. После этого поршень переходил в крайнее верхнее положение и вводил определенное количество УВ в реактор.

Исследования окисления УВ в СКВ/ O_2 флюиде показали, что реакции УВ с кислородом полностью завершаются из-за выгорания УВ или O_2 за время ≤ 2 с. Столь короткий промежуток времени затрудняет получение временных зависимостей состава продуктов реакции с достаточной точностью. Поэтому для определения скорости тепловыделения использовали зависимости давления от времени, которые получали с помощью ЭВМ после импульсного впрыска УВ в смесь СКВ/ O_2 . Состав продуктов окисления анализировали после завершения процесса с помощью квадрупольных масс-спектрометров HIDEN Epic 1000N или MS-7303, установленных в вакуумной камере. Через ионный источник масс-спектрометра реагенты проходили в виде молекулярного пучка. Для предварительной сепарации низко- и высоколетучих реагентов использовали криогенную систему, охлаждаемую жидким азотом. Методика анализа детально описана в [10, 11].

В качестве объектов исследования в данной работе использовали эйкозан $C_{20}H_{42}$, бензол C_6H_6 , нафталин $C_{10}H_8$ и битум (остаток вакуумной дистилляции нефти), который по данным элементного анализа характеризуется брутто-формулой $CH_{1,43}S_{0,015}$. Согласно результатам элюентной хроматографии, битум содержит (% мас.) асфальтены (18,0), смолы, элюируемые бензолом (20,5) и спирто-бензольной смесью (22,6), насыщенные УВ (9,7) и ароматические УВ (29,2). Начальные условия экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Начальные условия окисления углеводородов в сверхкритической воде

№ п/п	P_0 , МПа	T_0 , °С	Концентрация, моль/дм ³			№ п/п	P_0 , МПа	T_0 , °С	Концентрация, моль/дм ³		
			[УВ] ₀	[O ₂] ₀	[H ₂ O] ₀				[УВ] ₀	[O ₂] ₀	[H ₂ O] ₀
бензол						нафталин					
1	38,06	422,0	0,183	0,838	13,49	1	34,66	399,0	0,118	0,855	19,95
2	38,65	427,0	0,272	0,458	12,91	2	34,50	399,0	0,092	0,833	19,95
3	36,23	424,3	0,349	0,691	12,50	3	33,23	397,3	0,053	0,777	19,95
4	37,56	425,5	0,294	0,724	12,43	4	34,56	398,9	0,145	0,757	19,95
5	25,98	425,0	0,272	0,585	11,55	5	32,98	397,0	0,092	0,573	19,95
6	35,56	422,5	0,183	0,601	11,31	6	31,56	397,5	0,152	0,249	19,95
7	34,22	423,8	0,294	0,743	9,70	7	31,22	397,8	0,092	0,922	16,18

Продолжение таблицы 1

№ п/п	P ₀ , МПа	T ₀ , °С	Концентрация, моль/дм ³			№ п/п	P ₀ , МПа	T ₀ , °С	Концентрация, моль/дм ³		
			[УВ] ₀	[O ₂] ₀	[H ₂ O] ₀				[УВ] ₀	[O ₂] ₀	[H ₂ O] ₀
бензол						нафталин					
8	33,35	428,2	0,272	0,543	9,56	8	31,05	395,2	0,092	0,097	16,18
9	34,02	422,5	0,338	0,457	9,43	битум*					
10	33,01	428,9	0,305	0,597	8,62	1	32,20	400,0	0,051	0,339	19,95
11	32,00	429,0	0,360	0,591	8,35	2	31,50	400,1	0,032	0,320	19,95
12	29,29	427,7	0,294	0,576	7,38	3	33,00	299,8	0,173	0,291	19,95
13	29,53	430,0	0,360	0,607	6,79	4	28,52	400,0	0,051	0,206	19,95
эйкозан						5	26,82	400,0	0,173	0,242	18,87
1	32,50	400,0	0,111	0,439	19,95	6	29,34	390,5	0,051	0,272	13,48
2	31,00	399,8	0,092	0,520	14,30						

* При расчете концентрации эмпирическую формулу битума приняли равной C₁₀H_{14,3}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены временные зависимости давления в реакторе после впрыска УВ в смесь СКВ/O₂. Масс-спектрометрический анализ реактантов после экспериментов показал, что продукты окисления УВ в основном состоят из H₂O и CO₂. Доля других продуктов окисления не превышала 5 % и становилась менее 2 % при увеличении концентрации воды. В качестве примера в таблице 2 приведен полный состав продуктов окисления бензола в условиях экспериментов 1 и 12 (таблица 1).

На рис. 2 видно, что окисление УВ в СКВ имеет взрывной характер: за счет теплового эффекта реакции происходит саморазогрев флюида, ускорение окисления и вызванный этим резкий рост давления $P(t)$. Если рассматривать ускорение реакции только за счет саморазогрева, то для взрыва необходимо одновременное выполнение следующих условий [12, 13]: $q_+ > q_-$ и $dq_+/dT > dq_-/dT$, где q_+ и q_- — соответственно скорость тепловыделения и скорость теплоотвода при окислении. Такой механизм окисления называется тепловым воспламенением (тепловым взрывом) и в простейшем случае описывается системой уравнений, включающей уравнения теплового и массового баланса, а также уравнение состояния [12–14]:

$$\begin{aligned}
 \langle C_V(T) \rangle v V \frac{dT}{dP} \frac{dP}{dt} &= -\alpha S(T - T_w) + \langle W(T, v_i) \rangle, \\
 \frac{dv_i}{dt} &= \mu_i \frac{\langle W(T, v_i) \rangle}{Q}, \\
 P &= \frac{vVRT}{V-b} - \frac{av^2V^2}{V(V+b)\sqrt{T}}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Состав продуктов окисления бензола (% мол.)

№ п/п	H_2	CH_4	C_2H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	CO	CO_2
1	0,02	0,11	0,07	0,09	0,01	1,10	98,6
12	0,07	0,70	0,12	0,10	0,00	3,40	95,7

Здесь $\langle C_V(T) \rangle$ — средняя по объему изохорная теплоемкость моля смеси; α — коэффициент теплоотдачи; v — молярная концентрация реагентов в СКВ; v_i — концентрация i -го реагента; T — средняя по объему температура смеси; T_W — температура стенок реактора; S — площадь стенок реактора; Q — теплота, выделяющаяся при окислении одного моля УВ; $\langle W(T, v_i) \rangle$ — средняя по объему реактора скорость тепловыделения при окислении УВ; μ_i — стехиометрический коэффициент i -го реагента в реакции полного окисления УВ; R — универсальная газовая постоянная.

Для описания $P-V-T$ свойств в (1) использовано уравнение Редлиха — Квонга [15] и методика определения параметров a и b этого уравнения, предложенная в [16, 17]. Параметры a_i и b_i i -го компонента смеси, состоящей из неполярных молекул, вычисляли с помощью уравнений [16]: $a = 4,335R^2T_{кр}^{2,5}/P_{кр}$ и $b = 0,0867RT_{кр}/P_{кр}$. Для воды использовали постоянное значение $b_{\text{H}_2\text{O}} = 14,6 \text{ см}^3$ [16], а величину $a_{\text{H}_2\text{O}}$ определяли для каждой экспериментальной точки, используя уравнение Редлиха — Квонга и справочные данные для чистой воды [18]. Параметры для смеси рассчитывали по одному из классических правил смешения, используемых для кубических уравнений состояния:

$$a = \sum_i \sum_j \sqrt{a_i a_j} x_i x_j, \quad b = \sum_i b_i x_i, \quad (2)$$

где параметры с индексами i и j относятся к i -му и j -му компонентам, а x_i и x_j — мольные доли этих веществ.

В рамках рассматриваемой теории теплового взрыва [12—14], а также ее модификаций [19, 20] можно определить кинетические параметры процесса, используя экспериментально наблюдаемые временные зависимости давления [21] или температуры [22—25] реагирующей смеси. В общем случае для того, чтобы замкнуть систему уравнений (1), необходимо заменить средние значения величин, зависящих от температуры, на значения этих величин при средней по объему температуре, т. е. $\langle W(T, v_i) \rangle$ заменить на $W(\langle T \rangle, v_i)$. Отметим, что погрешность, возникающая при такой замене, не влияет на качественные выводы, но может быть существенной при расчете скорости тепловыделения, поскольку последняя зависит от температуры экспоненциально. Погрешность, возникающая при усреднении теплоемкости C_V , невелика из-за слабой зависимости $C_V(T)$. Система уравнений (1) с указанными заменами была использована для определения временных зависимостей скорости тепловыделения $W(t)$, температуры смеси $T(t)$ и концентрации реагентов $v_i(t)$. При этом для определения величины α в (1) использовали правую ниспадающую часть зависимостей $P(t)$ (рис. 2), которая

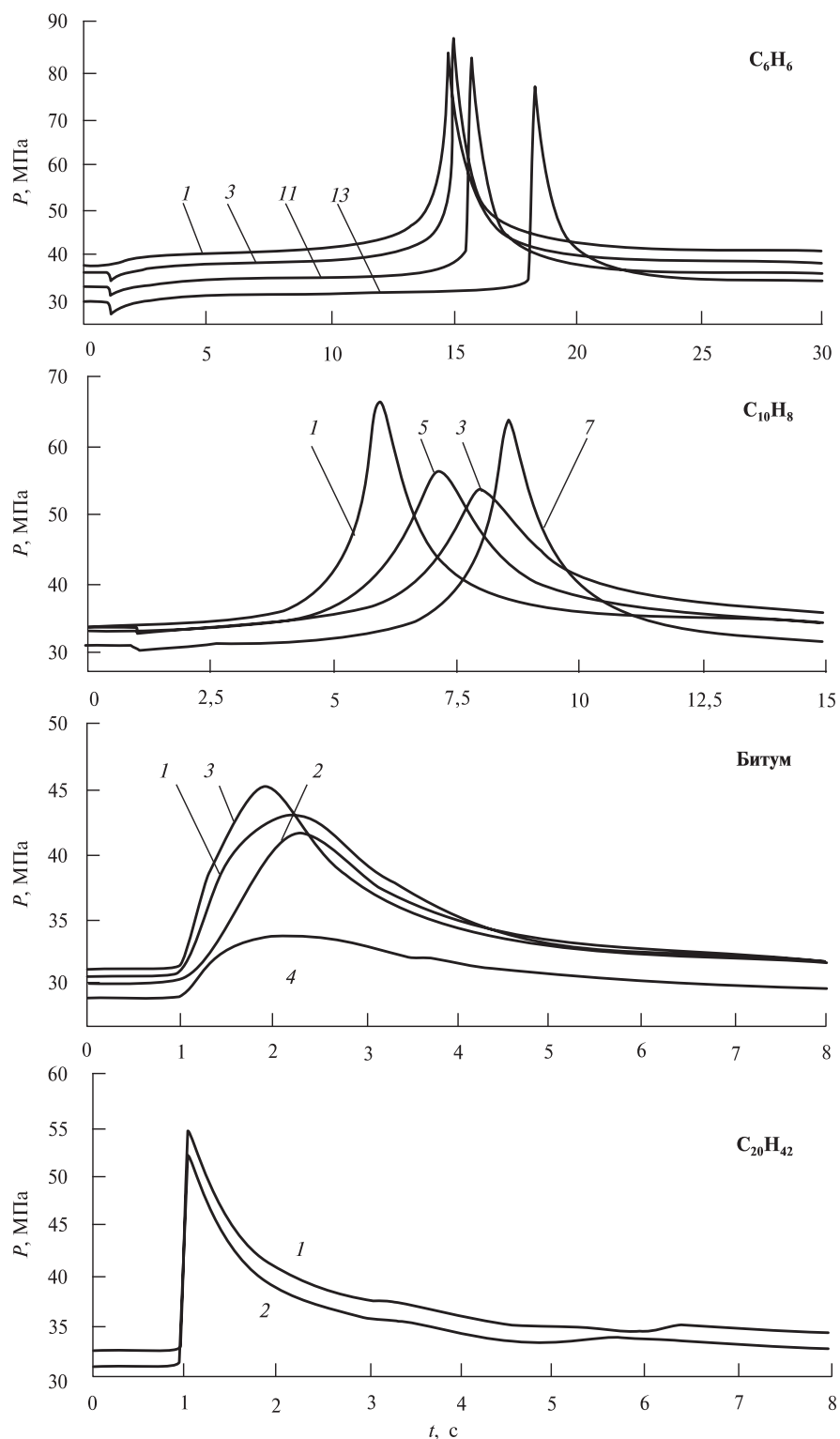


Рис. 2. Временные зависимости давления в реакторе после впрыска УВ в H_2O/O_2 флюид. Номера кривых соответствуют номерам экспериментов в таблице 1

определяется теплоотводом после практически полного завершения окисления: $W(t) = 0$, а $v_i = v_i^f = \text{const}$. Здесь v_i^f — конечная концентрация реагентов, соответствующая полному выгоранию кислорода (из таблицы 1 видно, что во всех экспериментах количество O_2 в недостатке). При $W(t) = 0$ и $v_i = v_i^f$ система уравнений (1) упрощается:

$$C_V v \frac{dP}{dt} \frac{dT}{dP} = -\alpha S (T - T_0), \quad (3)$$
$$P = \frac{vVRT}{V-b} - \frac{\alpha v^2 V^2}{V(V+b)\sqrt{T}}.$$

В (3) неизвестными являются только α и v_i^f . Поскольку при окислении УВ в СКВ кислородом основными продуктами являются H_2O и CO_2 , значения v_i^f могут быть получены из начальных концентраций v_i^0 . Величину α вычислили методом наименьших квадратов, используя экспериментальные зависимости $P(t)$ (рис. 2). Значения dP/dt рассчитывали численным дифференцированием зависимостей $P(t)$.

Зная α и определив dP/dt , с помощью первого уравнения системы (1) легко получить величину W в любой момент времени и вычислить dv_i/dt из второго уравнения системы (1). После этого, используя неявную конечно-разностную схему, были получены значения v_i и T в каждый последующий момент времени. Таким образом, были определены временные зависимости $T(t)$, $v_i(t)$ и $W(t)$. При этом величины теплового эффекта реакции окисления бензола $Q_B = 3600$ кДж/моль и нафталина $Q_N = 5020$ кДж/моль были взяты из справочных данных [26, 27]. Для битума величина $Q_R = 5320$ кДж/моль рассчитана с помощью данных об элементном составе битума и формулы Менделеева. Отметим, что тепловой эффект окисления в условиях данной работы ($T = 400 \div 650$ °С) практически не зависит от температуры. На рис. 3 приведены зависимости $W(t)$ для бензола W_B , нафталина W_N и битума W_R . Тепловой взрыв эйкозана происходил за время ~ 10 мс (рис. 2), что не позволило получить для него зависимости $W(t)$.

На рис. 3 видно, что временные зависимости скорости тепловыделения при окислении бензола, соответствующие различным концентрациям воды, качественно отличаются. При высокой концентрации воды (таблица 1) наблюдается плавный рост скорости из-за увеличения температуры смеси (тепловой взрыв). Скорость тепловыделения в этом случае не зависит явно от времени (стационарный режим окисления). При пониженных концентрациях воды (таблица 1) в некоторый момент времени, отмеченный на кривых $W_B(t)$ (рис. 3) точками, происходит резкое увеличение скорости окисления. При этом на кривых $W_B(t)$ практически всегда наблюдаются два максимума. Такое поведение зависимостей $W_B(t)$ характерно для цепно-теплового взрыва [28]. Момент перехода к цепно-тепловому механизму окисления бензола (положение точек на кривых $W_B(t)$ рис. 3) определяли по максимуму второй производной $d^2 W_B/dt^2$ при численном дифференцировании зависимостей $W_B(t)$.

При окислении нафталина в условиях данной работы цепно-тепловой механизм окисления не наблюдался. Поведение кривых $W_N(t)$ на рис. 3 соответствует режиму теплового взрыва. Механизм окисления битума трудно охарактеризовать по поведению кривых $W_R(t)$. Сложное поведение кривых $W_R(t)$ на рис. 3, по видимому, обусловлено многокомпонентным составом битума и различной ско-

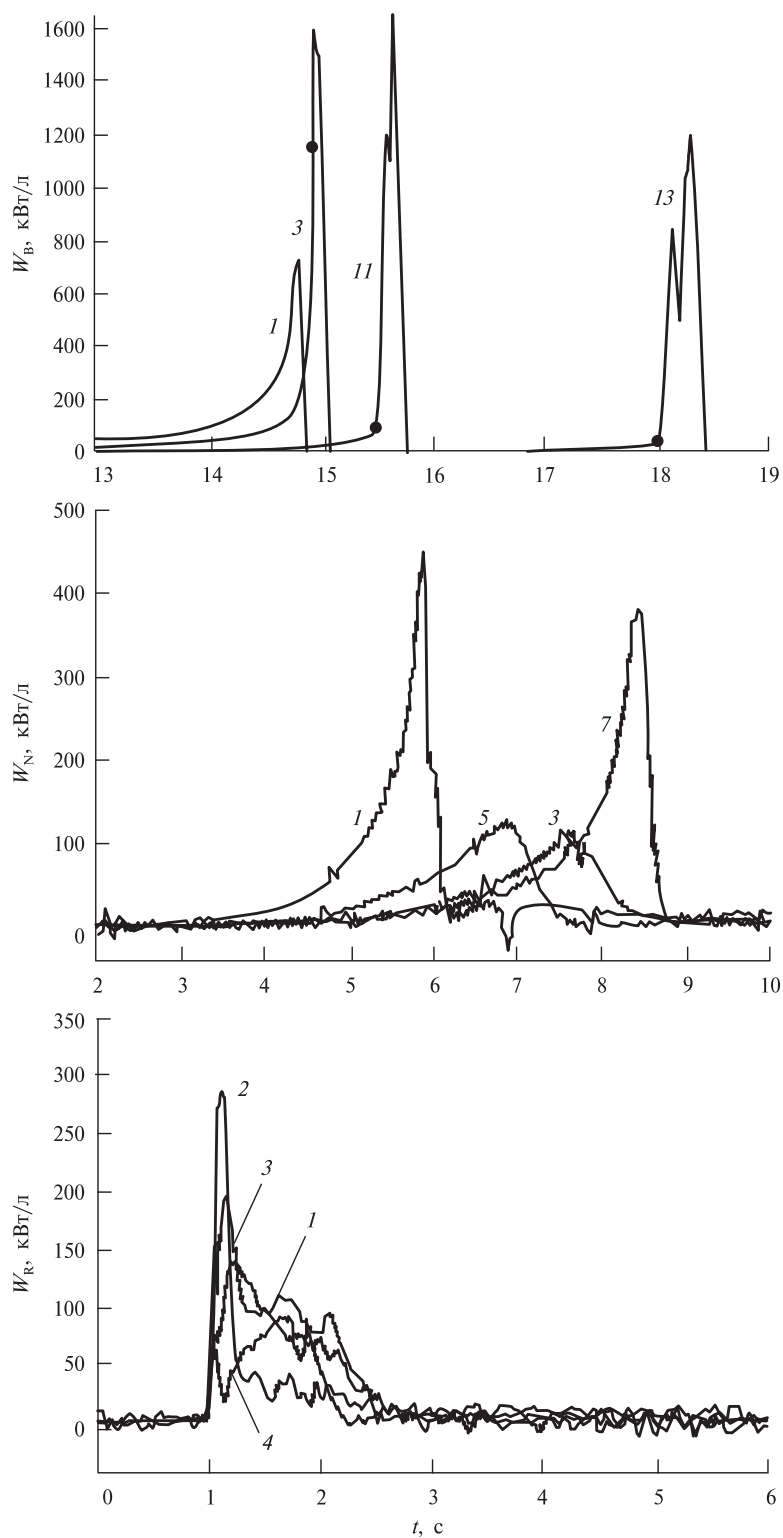


Рис. 3. Изменение скорости тепловыделения при окислении бензола W_B , нафталина W_N и битума W_R в H_2O/O_2 флюиде

ростью растворения его компонентов в СКВ [4]. На рис. 3 видно, что скорости $W_{\text{R}}(t)$ и $W_{\text{N}}(t)$ в максимумах сравнимы, но существенно меньше $W_{\text{B}}(t)$ при цепно-тепловом окислении бензола (правее точек на кривых $W_{\text{B}}(t)$). Поэтому можно предположить, что в условиях данной работы был реализован только механизм теплового окисления битума.

Для описания кинетики теплового окисления УВ в СКВ/ O_2 флюиде использовано уравнение, предполагающее аррениусовскую зависимость константы скорости от температуры и дробные порядки реакции по концентрации реагентов [29—31]:

$$\ln(W) = \ln(A) - \frac{E}{RT} - \sum_i m_i \ln(v_i), \quad (4)$$

где A — предэкспоненциальный фактор; m_i — порядок реакции и E — эффективная энергия активации. Для определения констант в (4) были использованы участки резкого роста на кривых $W(t)$ (рис. 3), для которых $W(t) = (0,2 \div 0,7) W_{\text{max}}$, где W_{max} — максимальные скорости тепловыделения при окислении нафталина и битума. В случае бензола использованы участки зависимостей $W_{\text{B}}(t)$ до перехода к механизму цепно-теплового окисления (до значений $W_{\text{B}}(t)$, отмеченных на рис. 3 точками). В результате для скорости тепловыделения при окислении бензола, нафталина и битума получены следующие глобальные кинетические уравнения:

$$W_{\text{B}} = 10^{12,5 \pm 0,9} \exp\left(-\frac{183 \pm 15}{RT}\right) [\text{C}_6\text{H}_6]^{0,18 \pm 0,06} [\text{O}_2]^{0,95 \pm 0,14} [\text{H}_2\text{O}]^{1,54 \pm 0,25}, \quad (5)$$

$$W_{\text{N}} = 10^{12,1 \pm 0,8} \exp\left(-\frac{170 \pm 12}{RT}\right) [\text{C}_{10}\text{H}_8]^{0,46 \pm 0,05} [\text{O}_2]^{0,63 \pm 0,05} [\text{H}_2\text{O}]^{1,66 \pm 0,30}, \quad (6)$$

$$W_{\text{R}} = 10^{15,4 \pm 1,0} \exp\left(-\frac{178 \pm 14}{RT}\right) [\text{C}_{10}\text{H}_{14,3}]^{0,68 \pm 0,08} [\text{O}_2]^{0,12 \pm 0,04} [\text{H}_2\text{O}]^{0,65 \pm 0,20}. \quad (7)$$

Из-за отсутствия других данных полученные кинетические параметры могут быть сопоставлены только с результатами [32], полученными для бензола при существенно меньших концентрациях C_6H_6 и O_2 ($1 \cdot 10^{-4} \div 4 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4} \div 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ соответственно) при $14 \div 28$ МПа и $479 \div 587$ °С. В [32] получены порядки реакции по C_6H_6 , O_2 и H_2O , равные 0,4; 0,17 и 1,4 соответственно, и $E_{\text{B}} = 270$ кДж/моль. Более высокое значение E_{B} в [32], чем в данной работе, возможно, обусловлено меньшей концентрацией реагентов C_6H_6 и O_2 , что приводит к более низкой концентрации активных частиц [14]. Это может быть также следствием высокой плотности СКВ и участия молекул H_2O в окислении УВ при реакциях много-частичного взаимодействия [5, 9].

Рассмотрим кинетику цепно-теплового окисления бензола в СКВ/ O_2 флюиде, используя для этого восходящую ветвь зависимостей $W(t)$ правее точек на рис. 3. При цепно-тепловом взрыве скорость реакции увеличивается не только из-за увеличения T , но и за счет лавинообразного размножения активных частиц — атомов и радикалов. При этом скорость тепловыделения $W_{\text{+}}(t)$ экспоненциально возрастает даже при постоянной температуре смеси (нестационарный режим окисления) [33]:

$$\frac{dW_+}{dt} = (k_+ - k_-)W_+. \quad (8)$$

Здесь k_+ и k_- соответственно скорость рождения и гибели активных частиц при взаимодействии с молекулярными реагентами смеси ($k_+ \geq k_-$).

Кинетические константы цепно-теплового механизма окисления бензола, определяющего поведение зависимостей $W_B(t)$ от точки до первого максимума (рис. 3), можно определить, используя условие перехода от теплового к цепно-тепловому окислению $k_+ = k_-$. В условиях данной работы (таблица 1) при избытке УВ и относительно высокой температуре реагентов скорость образования активных частиц определяется концентрацией кислорода [33]. Предполагая аррениусовский вид зависимости k_+ от T , можно записать:

$$k_+ = A_+ \exp(-E_+/RT)[O_2]. \quad (9)$$

Из-за существенного преобладания воды в реакционной смеси и ее высокой эффективности как третьего тела в реакциях рекомбинации атомов и радикалов гибель активных частиц (обрыв цепи) происходит преимущественно при столкновении с молекулами H_2O . Поэтому можно положить

$$k_- = A_- [H_2O]. \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10) A_+ , A_- и E_+ — константы, характеризующие кинетику цепно-теплового механизма окисления.

Параметры перехода низкотемпературного цепно-теплового механизма окисления бензола соответствуют точкам на кривых $W_B(t)$ (рис. 3).

Используя уравнения (9) и (10), после логарифмирования получим

$$\ln(A) - E_+/RT = \ln([H_2O]/[O_2]). \quad (11)$$

На рис. 4 в координатах $\ln([H_2O]/[O_2]) - 10^3/T$ точками показаны экспериментальные параметры перехода к цепно-тепловому окислению C_6H_6 в СКВ/ O_2 флюиде. После обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов (сплошная линия на рис. 4) получено: $E_+ = 80 \pm 7$ кДж/моль и предэкспоненциальный фактор $A = 10^{6,8 \pm 0,6}$. Оказалось, что полученная величина E_+ попадает в интервал значений энергии активации $75 \div 87$ кДж/моль [28] и 90 кДж/моль [14], найденных для низкотемпературного цепно-теплового механизма окисления C_6H_6 при низком давлении. Это позволяет заключить, что при высоком давлении реагентов низкотемпературное цепно-тепловое окисление бензола также реализуется. Этот вывод согласуется с результатами недавних экспериментальных исследований [21, 33—35]. При этом отметим, что ранее принято было считать, что механизм цепно-теплового горения газов существенен лишь при давлениях ниже атмосферного [12, 36].

Наличие второго максимума на кривых $W_B(t)$ (рис. 3), как уже было отмечено, указывает на то, что в условиях данной работы реализуется также так называемый [28] высокотемпературный цепно-тепловой механизм окисления бензола. Согласно [28] изменение цепно-теплового механизма окисления заключается в том, что происходит сильное уменьшение вероятности размножения активных частиц, и лимитирующим становится процесс зарожде-

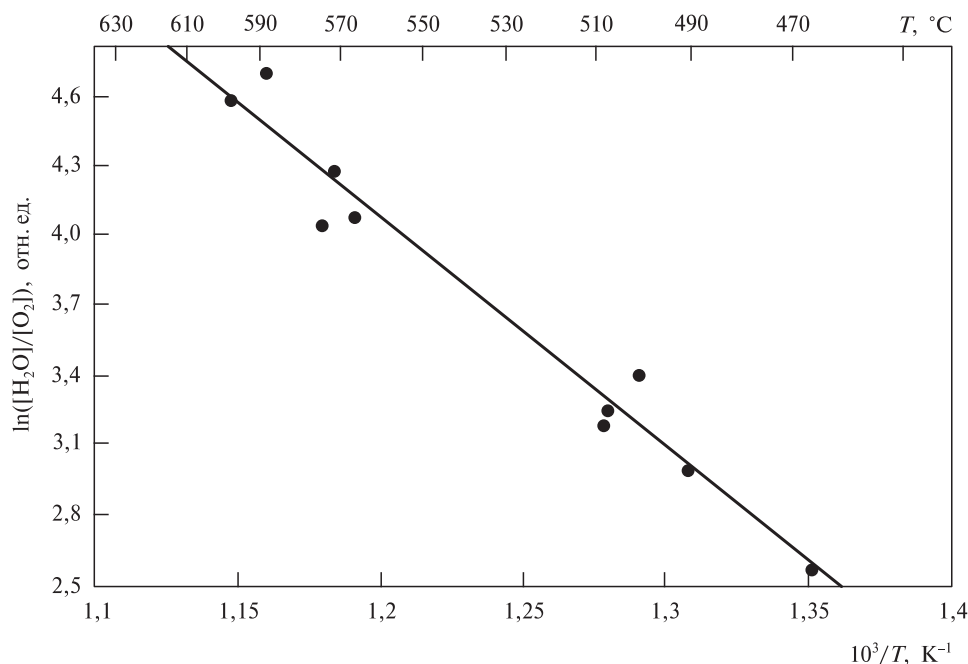


Рис. 4. Зависимость отношения концентраций воды и кислорода от температуры в момент перехода от теплового окисления бензола к цепно-тепловому в H_2O/O_2 флюиде

ния активных центров, протекающий через разрыв связей в молекулах УВ. При этом эффективная энергия активации высокотемпературного цепно-теплового окисления E_+ стремится к энергии разрыва связи в молекуле УВ. Энергия разрыва $C-N$ связи в молекуле бензола равна 454 кДж/моль [37]. Оценим величину E_+ , используя для этого участки кривых $W_B(t)$ между локальным минимумом и вторым максимумом (рис. 3). При цепно-тепловом окислении изменение скорости тепловыделения описывается уравнением (8). Вдали от точки локального минимума можно положить $k_- = 0$, что упрощает (8) и позволяет с учетом (9) определить величину E_+ . В результате получено $E_+ = 349 \pm 30$ кДж/моль. Столь высокое значение E_+ может означать, что высокотемпературное цепно-тепловое окисление бензола в H_2O/O_2 флюиде действительно имело место.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе обнаружено, что при впрыске углеводородов $C_{20}H_{42}$, C_6H_6 , $C_{10}H_8$ и УВ сложного состава, каким является битум, в реактор со сверхкритической водой при предварительном добавлении в СКВ кислорода реализуется взрывное окисление. Окисление приводит к быстрому нагреву смеси и резкому росту давления. Наиболее быстро окисляется эйкозан. При окислении битума в H_2O/O_2 флюиде временные зависимости скорости тепловыделения $W_R(t)$ имеют сложный характер. Однако относительно низкие значения $W_R \leq 300$ кДж/моль в максимуме не позволяют предположить наличие цепно-теплового механизма окисления. Напротив, при окислении бензола (в максимуме $W_B \approx 1600$ кДж/моль) зарегистрирован не только тепловой, но и низкотемпературный и высокотемпературный цепно-тепловой механизм окисления. Поскольку эти механизмы свя-

заны с образованием активных частиц — атомов и радикалов и наблюдаются, несмотря на высокую плотность молекул H_2O , то можно предположить, что молекулы H_2O участвуют не только в процессах, приводящих к гибели активных частиц, но и в стадиях зарождения и разветвления.

С точки зрения возможных приложений полученных результатов важно отметить следующее. Вода является наиболее широко применяемым рабочим телом энергосиловых устройств. Поэтому реализация в ней высокоскоростных режимов окисления УВ может быть использована при создании нового типа двигателей внутреннего сгорания или, что более вероятно, парогазогенерирующих источников высокоэнтальпийного рабочего тела для электрогенерирующих устройств. Не менее важной является возможность утилизации опасных обводненных отходов, поскольку при взрывных режимах лишь кратковременно реализуются высокие температура и давление. Следует также отметить перспективность создания методов управляемого взрывного и стационарного окисления УВ в H_2O/O_2 флюидах для импульсного или длительного воздействия на нефтяные пласты и битуминозные отложения. Возможно, что в природе были случаи взрывного окисления УВ при прорыве гидротермальных сверхкритических флюидов в залежи УВ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 05-08-17892; 06-08-00717; 07-03-00698.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krause A., Dinjus E. J. *Supercritical Fluids*. 2007. Vol. 41. P. 361.
2. Dinjus E., Krause A. J. *Phys. Condensed Matter*. 2004. V. 16. P. S1161.
3. Галкин А.А., Лунин В.В. *Успехи химии*. 2005. Т. 74. № 1. С. 24.
4. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Псаров С.А. Матер. IV Междунар. конф. «Химия нефти и газа»: Сб. тр. Томск: СГТ, 2000. Т. 2. С. 511.
5. Востриков А.А., Федяева О.Н., Дубов Д.Ю. и др. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2007. Т. 2. № 4. С. 70.
6. Basu P., Mettanamant V. 7th Intern. Symp. on High Temperature Air Combustion and Gasification. 13–16 January 2008, Phuket. Proc. on CD.
7. Gungoren T., Saglam M., Yuksel M. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. No. 4. P. 1051.
8. Vogel F., Smith K.S., Tester J.W., Peters W.A. *AIChE Journal*. 2002. Vol. 48. No. 8. P. 1827.
9. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В. и др. *Химия твердого топлива*. 2008. № 6. С. 70.
10. Vostrikov A.A., Mironov S.G., Semyachkin B.E. *Fluid Mechanic. Sov. Res.* 1982. Vol. 11. P. 98.
11. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2007. Т. 2. № 4. С. 43.
12. Семенов Н.Н. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*. М.: АН СССР, 1958.
13. Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М.: Наука, 1967.
14. Семенов Н.Н. *Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения*. М.: Знание, 1969.
15. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. *Свойства газов и жидкостей*. Л.: Химия, 1982.
16. Akinfiyev N., Zotov A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999. Vol. 63. No. 13–14. P. 2025.
17. Prior J.M.V., Loureiro J.M. *Chem. Eng. Sci.* 2001. Vol. 56. P. 873.
18. Dooley R.B. *Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam*. Palo Alto. CA 94394, USA: Electric Power Research Institute, 1999. P. 48.
19. Chan C.Y., Kong P.C. *Applied Mathematics and Computation*. 1995. Vol. 71. P. 201.

20. Kagan L., Beretscki H., Joulin G., Sivashisky G. Combustion Theory Modeling. 1997. No. 1. P. 97.
21. Азатян В.В., Болодьян И.А., Шебенко Ю.Н., Копылов С.Н. Физика горения и взрыва. 2001. Т. 35. № 5. С. 12.
22. Horvitz D., Klinger L., Gotman I. Scripta Materialia. 2004. Vol. 50. P. 631.
23. He X., Xu X., Han J., Wood J.V. Journal of Materials Science Letters. 1999. Vol. 18. P. 1201.
24. Thiers L., Mukasyan A.S., Varma A. Combustion and Flame. 2002. Vol. 131. P. 198.
25. Лисочкин Я.А., Позняк В.И. Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34. № 2. С. 20.
26. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960.
27. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978.
28. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
29. Savage Ph.E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. AIChE Journal. 1995. Vol. 47. No. 7. P. 1723.
30. Savage Ph.E. Chem. Rev. 1999. Vol. 99. No. 2. P. 603.
31. Connors K.A. Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution. New York: VCH Publishers, 1990.
32. DiNario J.L., Tester J.W., Howard J.B. AIChE Journal. 2000. Vol. 46. No. 11. P. 227.
33. Азатян В.В., Мержанов А.Г. Химическая физика на пороге XXI века. М.: Наука, 1996. С. 74.
34. Азатян В.В., Айвазян Р.Г., Калачев В.И. и др. Химическая физика. 1998. Т. 17. С. 117.
35. Denisov E.T., Azatyan V.V. Inhibition of Chain Reactions. London: Gordon and Breach Pub. Comp., 2000.
36. Lewis B., von Elbe G. Combustion, Explosion and Flame in Gases. London: Acad. Press, 1987.
37. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.

PECULIARITIES OF EXPLOSIVE OXIDATION OF HYDROCARBONS IN H_2O/O_2 MIXTURES UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

A.A. Vostrikov, S.A. Psarov, D.Yu. Dubov, M.Ya. Sokol, O.N. Fedyaeva

Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

The kinetics and mechanism of eicosane, benzene, naphthalene and bitumen (the residuum of petroleum vacuum distillation) oxidation after injection in a cylindrical reactor with H_2O/O_2 mixture under supercritical conditions are investigated. The initial values of temperature and pressure varied in the ranges of $390 \div 430$ °C, $26,7 \div 38,7$ MPa, respectively. Concentrations of reagents in the starting mixtures were (in mol/dm³) up to 0,92 (oxygen), 0,52 (eicosane), 0,36 (benzene), 0,15 (naphthalene), 0,17 (bitumen — per one hypothetical $C_{10}H_{14,3}$ molecule), and $7 \div 20$ (water). For all substances explosive oxidation was observed. The global kinetic equations for heat generation rate at thermal oxidation of C_6H_6 , $C_{10}H_8$ and bitumen were received. The duration of pressure jump at $C_{20}H_{42}$ oxidation did not exceed 10 ms which does not allow to describe the process kinetics and mechanism. For C_6H_6 at low concentration of water the consecutive change of oxidation mechanisms from thermal to low-temperature and than — to high-temperature chain-thermal ones was found. Apparent activation energies of low-temperature and high-temperature explosive oxidation of C_6H_6 are equal to 80 ± 7 and 349 ± 30 kJ/mol, correspondingly.

Key words: supercritical water, hydrocarbons, oxidation, thermal and chain-thermal explosion.