

Н. К. Брыксенкова, Р. С. Тюльпанов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛМЕРКАПТАНА В ПЛАМЕНИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

Приводятся данные экспериментов по определению выгорания струи метилмеркаптана в пламени пропана. Найдено суммарное значение константы скорости реакции этого процесса для значений температур вблизи 1300 К, что позволило провести расчетное исследование и выявить влияние некоторых параметров на этот процесс.

Экспериментальное исследование высокотемпературного окисления метилмеркаптана практически не проводилось из-за сложности осуществления количественного анализа всех компонентов, действующих в реакции. В настоящее время существует приближенная кинетическая схема его окисления, которая сводится к развитию основной цепи, аналогичной цепи окисления сероводорода. В связи с этим затруднена и четкая постановка задачи при численном моделировании детальной кинетики процесса.

Все это заставляет подходить к рассмотрению высокотемпературного окисления с позиций глобальной кинетики с получением определенных кинетических характеристик, суммарно описывающих процесс в определенном температурном и концентрационном интервале, в определенных аэродинамических условиях.

В экспериментальной установке рабочий участок — это канал прямоугольного сечения, в котором для получения определенной температуры сжигался пропан в воздушном потоке [1]. Верхняя и нижняя поверхности рабочего участка имели поперечные регулярные ребра, что позволило менять турбулентные характеристики потока. В поток определенной температуры и концентрации кислорода, полученный от сжигания пропана с коэффициентом избытка воздуха $\alpha \approx 2,5$, подавалась струя воздуха, содержащая метилмеркаптан в определенной концентрации.

Метилмеркаптан получали по схеме, описанной в [2]. Лабораторная установка состояла из узла химического реагирования сульфата изотимочевинны с едким натром и системы фильтров. Пробы отбирали по ходу выгорания струи метилмеркаптана в высокотемпературном потоке и анализировали стандартным методом потенциометрирования. Точность определения содержания метилмеркаптана по принятой методике $\pm 10\%$. Эксперименты проводились при следующих параметрах потока: температура $T = 1300$ К, средняя скорость продуктов сгорания в канале $\bar{v} = 10$ м/с. Начальные концентрации метилмеркаптана в струе при $T = 20$ °С составляли $3,36$ моль/м³. Теплота сгорания исходного топлива (разбавленного метилмеркаптана) $Q = 10^6$ кал/м³, соответствующей значению $Q_r^R = 299$ ккал/моль [3], теплоемкость $c_p = 0,3$ кал/(г · К), что соответствовало средней теплоемкости продуктов горения пропана.

Для удобства представления результатов экспериментов рассматривалось изменение относительной концентрации при начальной концентрации метилмеркаптана, принимаемой за единицу.

Данные экспериментов приведены на рис. 1 в виде вертикальных линий, характеризующих

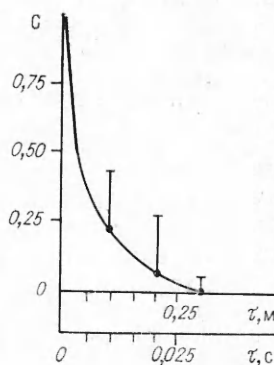


Рис. 1. Сравнение результатов эксперимента и расчета (кривая).

разброс в измерениях концентраций в серии опытов ($x = t\bar{v}$). Эти данные позволили описать выгорание струи и найти значения кинетических констант.

Задача о выгорании плоской струи метилмеркаптана в потоке окислителя описывалась системой уравнений турбулентной диффузии и турбулентной теплопроводности [4]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{f} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} \frac{v'^2}{f} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - k^* e^{-\frac{E}{RT}} c^{\nu_1} (1-c)^{\nu_2}, \\ \frac{1}{f} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{v'^2}{f} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + k^* e^{-\frac{E}{RT}} c^{\nu_1} (1-c)^{\nu_2} \frac{Q}{c_p \rho}, \end{aligned} \quad (1)$$

где c — относительная концентрация метилмеркаптана; T — температура; t — время; y — поперечная координата; f — средняя частота пульсаций; v' — среднеквадратичная пульсационная скорость; ν_1, ν_2 — порядки реакции; E — энергия активации; R — газовая постоянная; ρ — плотность; k^* — предэкспоненциальный комплекс.

Величины f и v' представлялись в виде некоторых аппроксимирующих выражений, учитывающих зависимость этих величин от времени и температуры:

$$f = f_0 \exp(-Bt) \left(\frac{t}{T_0}\right)^m, \quad v' = v'_0 \exp(-Bt) \left(\frac{t}{T_0}\right)^m. \quad (2)$$

Здесь f_0, v'_0 — начальные значения f и v' ; B, m — параметры изменения характеристик турбулентности. Точность измерения значений v' термоанемометром составляла $\pm 5\%$, точность расчета f по значениям v' и Λ (лагранжев масштаб турбулентности) $\pm 10\%$. Граничные условия рассматривались соответствующими реальным условиям эксперимента. Система уравнений (1) решалась численно методом сеток, аналогично [5].

Особо отметим, что в данных расчетах плотность вещества струи рассматривалась как величина переменная, зависящая от температуры, в отличие от алгоритма [5], где исследовалась задача воспламенения. Эта зависимость выражалась соотношением в приближении идеальных газов

$$\rho_{II} = \rho_I \cdot T_I/T_{II}, \quad (3)$$

где индексом I обозначены предыдущие значения ρ и T , а II — последующие; начальные значения ρ и T задавались. Так как концентрация метилмеркаптана мала, изменение температуры в процессе выгорания существенно меньше абсолютной величины температуры, что позволяет вывести произведение $c_p \cdot \rho$ из-под знака дифференцирования.

На рис. 1 представлено сравнение экспериментальных данных с результатами расчета, выполненного со значениями k^* , которые подобраны так, что наилучшим образом описывают эксперимент. Энергия активации принималась близкой к значению низкотемпературного окисления меркаптанов ($E = 30\,400$ кал/моль) [6]. Величина $\nu_1 = 1,3$, так как при этом значении кривая лучше описывает эксперимент, чем при $\nu_1 = 1$, а $\nu_2 = 0,7$, чтобы иметь суммарно бимолекулярную реакцию; $k^* = k_0 c_0$; $c_0 = 1,3$ моль/м³, экспериментальное значение $k^* = 0,6 \cdot 10^{10}$. С учетом соотношения для k^* предэкспоненциальный множитель $k_0 = 0,46 \cdot 10^{10}$ м³/(моль · с).

При выполнении условия равенства времени полного окисления метилмеркаптана для эксперимента и расчета при $\nu_1 = 1,3$ кривая промежуточных значений расчетной кривой легла несколько ниже экспериментальных данных. Это объясняется, по-видимому, погрешностями в определении представленных проб из пламени при заборе водоохлаждаемой трубкой.

Полученные значения k_0 позволили рассчитать влияние аэродинамических факторов f и v' и начальных концентраций c_0 на выгорание

Рис. 2. Кривые выгорания метилмеркаптана в поле вырождающейся турбулентности; $B = 1$, $m = 0,5$, $v' = 5$ м/с, $k^* = \text{const}$, $f = 500$ (1) и 2500 1/с (2).

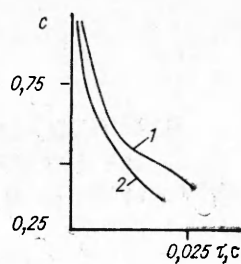
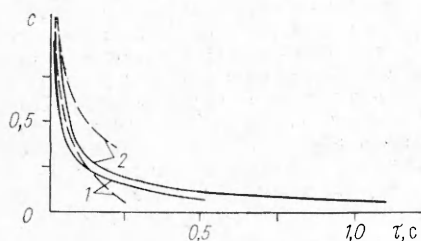


Рис. 3. Сравнение кривых выгорания метилмеркаптана в поле «замороженной» и вырождающейся турбулентности.

1 — $B = m = 0$; 2 — $B = 1$, $m = 0,5$; — — — —
 $k^* = 0,1 \cdot 10^{11}$ 1/с, $v' = 5$ м/с, $v'/f = 0,01$ м;
 $k^* = 0,6 \cdot 10^{11}$ 1/с, $v' = 25$ м/с, $v'/f = 0,0025$ м.

струи метилмеркаптана. Отдельные закономерности выгорания струи, выявленные в результате расчетов, представлены на рис. 2, 3.

На рис. 2 приведена зависимость выгорания метилмеркаптана при увеличении частоты турбулентных пульсаций, когда переменные турбулентные характеристики f и v' определялись соотношениями (2). В этом случае увеличение частоты пульсаций при одинаковых значениях k^* приводит к некоторому ускорению процесса выгорания. В поле постоянной («замороженной») турбулентности ($B = m = 0$) изменение частоты пульсаций при одновременном сохранении k^* практически не сказывается на протекании процесса.

На рис. 3 показаны сравнительные кривые выгорания метилмеркаптана в поле «замороженной» и вырождающейся турбулентности. При больших масштабах турбулентности и небольшом уровне вырождения ее существенно замедляет процесс выгорания. Уменьшение масштаба и увеличение уровня турбулентности сводит эффект к нулю, даже при значительно больших концентрациях окислителя.

Расчеты показали, что увеличение k^* и c при прочих равных условиях существенно уменьшает длительность процесса выгорания струи метилмеркаптана.

Таким образом, проведенные эксперименты и их сравнение дали возможность найти константу скорости реакции при $T \approx 1300$ К. При выбранных значениях $E = 30\,400$ ккал/моль, $\nu_1 = 1,3$ и $\nu_2 = 0,7$ $k_0 = 0,46 \cdot 10^{10}$ м³/(моль · с). Выявлены некоторые закономерности высокотемпературного окисления метилмеркаптана в пламени пропана и рассчитано влияние на этот процесс характеристик турбулентности.

Выражаем свою благодарность В. А. Николаеву за участие в подготовке экспериментов и проведение химических анализов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мишин О. Н., Тюльпанов Р. С. Влияние паров на образование окислов азота в диффузионном турбулентном пламени пропана // ФГВ.— 1981.— 17, № 4.
2. Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов.— М.: Госхимиздат, 1963.— 416 с.
3. Краткая химическая энциклопедия. Т. 3.— М.: Советская энциклопедия, 1964.— С. 187.
4. Тюльпанов Р. С. Диффузионные пламена.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1981 г.
5. Брыксенкова Н. К., Тюльпанов Р. С. Об одном способе расчета процесса воспламенения дурнопахнущих газов целлюлозно-бумажной промышленности // Охрана окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами ЦБП: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1982.— 156—159 с.
6. Ross R. A., Sood S. P. Catalytic oxidation of methyl mercaptan over cobalt molybdate // Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. and Dev.— 1977.— 16, N 2.

г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 21/XII 1990,
 после доработки — 18/II 1992