

А. В. Фафурин, И. Р. Чигвинцева

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПИРОЛИЗА ЭТАНА

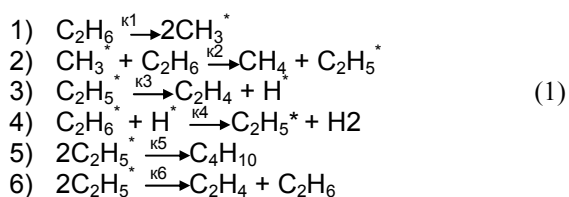
Ключевые слова: кинетика матрица, жесткая система дифференциальных уравнений.

Получена система дифференциальных уравнений, моделирующая процесс пиролиза этана. Выделены конечные продукты интересные для промышленного применения.

Keywords: kinetics, the matrix, system of differential equations.

The system of differential equations modeling the pyrolysis of ethane. Marked the end products of interest for industrial applications.

Классические монографии и периодические литературные источники постулируют систему химических реакций пиролиза этана в этилен, состоящую из шести уравнений:



Обоснованность ограниченного использования определяется глубоким внутренним пониманием химизма процессов, возможных в рассматриваемой ситуации [1]. Известно [2], что количество химических реакций, протекающих в системе, достигает сотни наименований. Ограниченность системы (1) объясняется также возможностью количественной оценки конечных концентраций продуктов реакций. В некоторых источниках вообще утверждается, что дальнейшее увеличение числа веществ приводит к невозможности решения системы уравнений.

Рассматриваемая система (1) позволяет определить весовые доли только шести конечных продуктов и не учитывает многие химические реакции, а следовательно и выход продуктов, интересных для производства.

В работах В.Крюкова [3] рассмотрено 106 возможных реакций. Решение системы осуществлялось с целью оценки весовых долей конечных продуктов. Если весовая доля оказывалась менее 0,01%, то выходом данного продукта пренебрегалось, а реакция исключалась из общего списка. В результате автор составил систему, состоящую из 19 реакций.

Авторы настоящей работы из названных 19 реакций также сделали выборку и добавили еще продукты, интересные для производства. Это бутан, пропан и углерод. Особенно необходимо отметить углерод, который лимитирует ресурс работы печи пиролиза. Зная скорость осаждения углерода на стенки печи можно определиться по оптимальным параметрам процесса с точки зрения ресурса.

В настоящей работе принята следующая система химических реакций:

$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3^* + \text{CH}_3^*$, где C_2H_6 – этан, CH_3^* – метил радикальный;

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3^* = \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{CH}_4$, где C_2H_5^* – этиловый радикальный, CH_4 – метан;

$\text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^*$, где C_2H_4 – этилен, H^* – водород атомарный;

$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^* = \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}_2$, где H_2 – водород молекулярный;

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^* = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$, где C_2H_3^* – виниловый радикальный;

$\text{CH}_3^* + \text{H}^* = \text{CH}_2 + \text{H}_2$, где CH_2 – метиловый;

$\text{CH}_3^* = \text{CH} + \text{H}_2$, где CH – метил; (2)

$\text{CH}_2 + \text{H}^* = \text{CH} + \text{H}_2$;

$\text{C}_2\text{H}_3^* = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}^*$, где C_2H_2 – ацетилен;

$\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}^* = \text{C}_2\text{H}_6$;

$2\text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_4\text{H}_{10}$, где C_4H_{10} – бутан;

$\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{CH}_3^* = \text{C}_3\text{H}_8$, где C_3H_8 – пропан;

$2\text{C}_2\text{H}_5^* = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$;

$\text{CH} + \text{H}^* = \text{C} + \text{H}_2$, где C – углерод.

Количественная реализация продуктов принятых химических реакций возможна при известных уравнениях химической кинетики. Их запись будет осуществлена посредством использования пакета “Mathematica”. Процедура записи уравнений требует выполнения следующих предварительных операций, первая из которых – построение таблицы коэффициентов, включающей вектор столбец констант скоростей химических реакций [4].

Таблица 1

	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6	C 7
	C_2H_6	CH_3^*	C_2H_5^*	CH_4	C_2H_4	H^*	H_2
1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3^*$	-1	2					
$\text{CH}_3^* + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	-1	-1	1	1			
$\text{C}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^*$			-1	1	1		
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}_2$	-1		1			-1	1
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3^*$		-1		1	-1		
$\text{CH} + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$		-1				-1	1
$\text{CH}_3^* \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$		-1					1

$K_i[w] = hE_{xp}[a_i + b_i/w + m_i \log[w]]$, здесь i – номер реакции, h – коэффициент, w – статическая температура.

Использование пакета Cuxprt позволило с названной выше погрешностью получить следующие значения коэффициентов уравнения для принятой системы химических реакций.

$a_1=56.171833$; $b_1=-47090.992$; $m_1=-8.2262814$;
 $a_2=-70.70363$; $b_2=-3012.6771$; $m_2=6.0300028$;
 $a_3=10.597436$; $b_3=-19004.059$; $m_3=-3.2904688$;
 $a_4=-44.156511$; $b_4=-3203.6395$; $m_4=1.958594$;
 $a_5=-52.665856$; $b_5=-4802.0328$; $m_5=3.6746307$;
 $a_6=-23.090362$; $b_6=-7581.8929$; $m_6=0.00707282$;
 $a_7=-23.864951$; $b_7=-42352.13$; $m_7=0.73765478$;
 $a_8=-25.223574$; $b_8=887.57378$; $m_8=-0.0132555$;
 $a_9=41.220381$; $b_9=-22905.574$; $m_9=-7.5201769$;
 $a_{10}=-23.304983$; $b_{10}=21.1636$; $m_{10}=0.1825954$;
 $a_{11}=-20.296791$; $b_{11}=-5.69188$; $m_{11}=-0.705869$;
 $a_{12}=-20.988968$; $b_{12}=7.51721$; $m_{12}=-0.4928641$;
 $a_{13}=0$; $b_{13}=0$; $m_{13}=0$;
 $a_{14}=-22.719557$; $b_{14}=-83.05843$; $m_{14}=-0.0045567$;
Константы же скоростей химических реакций принятой системы в математическом пакете можно записать в виде(4).

Использование системы (4) вместо уравнения С Аррениуса связано только с удобством применения пакета «Mathematica» в данном случае.

Все выше приведенные соображения позволяют записать систему уравнений химической кинетики пиролиза этана в виде:

$$\begin{aligned} c_1'[t] &= k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] + k_{13}[W]*c_3[t]^2 - \\ & k_1[W]*c_1[t] - k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - k_4[W]*c_1[t]*c_6[t], \\ c_2'[t] &= -k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t] + 2*k_1[W]*c_1[t] - \\ & k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - k_5[W]*c_2[t]*c_5[t] - k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - \\ & k_7[W]*c_2[t], \\ c_3'[t] &= -k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] - 2*k_{11}[W]*c_3[t]^2 - \\ & k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t] - 2*k_{13}[W]*c_3[t]^2 + \\ & k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - k_3[W]*c_3[t] + k_4[W]*c_1[t]*c_6[t], \\ c_4'[t] &= k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] + k_5[W]*c_2[t]*c_5[t], \\ c_5'[t] &= k_{13}[W]*c_3[t]^2 + k_3[W]*c_3[t] - \\ & k_5[W]*c_2[t]*c_5[t], \\ c_6'[t] &= -k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] - k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + \\ & k_3[W]*c_3[t] - k_4[W]*c_1[t]*c_6[t] - k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - \\ & k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t] + k_9[W]*c_8[t], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_7'[t] &= k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + k_4[W]*c_1[t]*c_6[t] + \\ & k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] + k_7[W]*c_2[t] + k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \\ c_8'[t] &= k_5[W]*c_2[t]*c_5[t] - k_9[W]*c_8[t], \\ c_9'[t] &= k_9[W]*c_8[t], \\ c_{10}'[t] &= k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \\ c_{11}'[t] &= -k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + k_7[W]*c_2[t] + \\ & k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \\ c_{12}'[t] &= k_{11}[W]*c_3[t]^2, \\ c_{13}'[t] &= k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t], \\ c_{14}'[t] &= k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t], \end{aligned} \quad (5)$$

Граничными условиями системы являются:

$$\begin{aligned} c_1[0] &= 0.0214, c_2[0] = 0, c_3[0] = 0, c_4[0] = 0, c_5[0] = 0, \\ c_6[0] &= 0, c_7[0] = 0, c_8[0] = 0, c_9[0] = 0, c_{10}[0] = 0, \\ c_{11}[0] &= 0, c_{12}[0] = 0, c_{13}[0] = 0, c_{14}[0] = 0, \{c_1, c_2, \\ c_3, c_4, c_5, c_6, c_7, c_8, c_9, c_{10}, c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{14}\}, \{t, 0, 0.5\} \end{aligned}$$

В работах [2,3] систему (5) предлагают решать разностным методом. Однако наличие математических пакетов Maple, Mathematica и других позволяет осуществлять численную реализацию (5) более простым путем.

Литература

1. В.М.Потехин, В.В.Потехин, Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. Химиздат, Санкт-Петербург, 2005, 910с.
2. В.С.Алемасов, Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках. Наука, Москва, 1989, 255с.
3. В.Г.Крюков, Математическое и программное обеспечение расчета высокотемпературных химических неравновесных процессов. Физико-химическая кинетика в газовой динамике.
4. Фафурин, А.В. Компьютерное моделирование процесса пиролиза этана на базе пакета MATHEMATIC / А.В. Фафурин, И.Р. Чигвинцева Вестник Казанского технологического университета. Т. 14. № 14; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : КНИТУ, 2011. – 318 с.
5. Фафурин А.В., Андреева М.М., Чигвинцева И.Р. Аналитическое исследование процесса пиролиза этана. Вестник Казанского технологического университета: Т.15. №8 М-во образ. и науки России, Казан.нац.исслед.технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 488 с.