

Классические монографии и периодические литературные источники постулируют систему химических реакций пиролиза этана в этилен, состоящую из шести уравнений: 1) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ 2) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ 3) $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ 4) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$ 5) $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ 6) $2C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$ 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: $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$, где C_2H_6 – этан, CH_3 – метил радикальный; $C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$, где C_2H_5 – этиловый радикальный, CH_4 – метан; $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$, где C_2H_4 – этилен, H – водород атомарный; $C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$, где H_2 – водород молекулярный; $C_2H_4 + CH_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$, где C_2H_3 – виниловый радикальный; $CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$, где CH_2 – метиловый; $CH_3 \rightarrow CH + H_2$, где CH – метил; (2) $CH_2 + H \rightarrow CH + H_2$; $C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$, где C_2H_2 – ацетилен; $C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$; $2C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$, где C_4H_{10} – бутан; $C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_3H_8$, где C_3H_8 – пропан; $2C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$; $CH + H \rightarrow C + H_2$, 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 выполнение следующих предварительных операций, первая из которых – построение таблицы коэффициентов, включающей вектор столбец констант скоростей химических реакций [4].

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C2H6	CH3
C2H5	CH4	C2H4	H	H2	1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7	8	C2H6	2CH3*
-1	2	CH3*	+ C2H6	CH4+C2H5*	-1	-1	1	1	C2H5*
C2H4	+ H*	-1	1	1	C2H6*	+ H*	C2H5*	+ H2	-1
1	-1	1	1	C2H4+CH3*	H4+C2H3	-			

коэффициентов для конкретных химических реакций с среднеквадратичной погрешностью 0,9999 были аппроксимированы в виде зависимости: $K_i[w]=h\text{Exp}[a_i+b_i/w+m_i \log[w]]$, здесь i – номер реакции, h – коэффициент, w – статическая температура. Использование пакета `Curxpt` 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:

$$\begin{aligned}
 c_1'[t] &= k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] + k_{13}[W]*c_3[t]^2 - k_1[W]*c_1[t] - k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - \\
 & k_4[W]*c_1[t]*c_6[t], \quad c_2'[t] = -k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t] + 2*k_1[W]*c_1[t] - k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - \\
 & k_5[W]*c_2[t]*c_5[t] - k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - k_7[W]*c_2[t], \quad c_3'[t] = -k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] - \\
 & 2*k_{11}[W]*c_3[t]^2 - k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t] + 2*k_{13}[W]*c_3[t]^2 + k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] - \\
 & k_3[W]*c_3[t] + k_4[W]*c_1[t]*c_6[t], \quad c_4'[t] = k_2[W]*c_1[t]*c_2[t] + k_5[W]*c_2[t]*c_5[t], \quad c_5'[t] = \\
 & k_{13}[W]*c_3[t]^2 + k_3[W]*c_3[t] - k_5[W]*c_2[t]*c_5[t], \quad c_6'[t] = -k_{10}[W]*c_3[t]*c_6[t] - \\
 & k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + k_3[W]*c_3[t] - k_4[W]*c_1[t]*c_6[t] - k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - \\
 & k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t] + k_9[W]*c_8[t], \quad c_7'[t] = k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + k_4[W]*c_1[t]*c_6[t] + \\
 & k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] + k_7[W]*c_2[t] + k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \quad c_8'[t] = k_5[W]*c_2[t]*c_5[t] - \\
 & k_9[W]*c_8[t], \quad c_9'[t] = k_9[W]*c_8[t], \quad (5) \quad c_{10}'[t] = k_6[W]*c_2[t]*c_6[t] - k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \\
 & c_{11}'[t] = -k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t] + k_7[W]*c_2[t] + k_8[W]*c_6[t]*c_{10}[t], \quad c_{12}'[t] = \\
 & k_{11}[W]*c_3[t]^2, \quad c_{13}'[t] = k_{12}[W]*c_2[t]*c_3[t], \quad c_{14}'[t] = k_{14}[W]*c_6[t]*c_{11}[t],
 \end{aligned}$$

Граничными условиями системы являются:

$$c_1[0]=0.0214, c_2[0]=0, c_3[0]=0, c_4[0]=0, c_5[0]=0, c_6[0]=0, c_7[0]=0, c_8[0]=0, c_9[0]=0$$

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.