

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 544.431.7

На правах рукописи

ОЗЕРСКИЙ АЛЕКСЕЙ ВАЛЕРИЕВИЧ

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА МАТРИЧНОЙ
КОНВЕРСИЕЙ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

1.4.14 – кинетика и катализ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Никитин Алексей Витальевич

Москва 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1 Традиционные способы окислительной конверсии углеводородных газов в синтез-газ.....	11
1.1.1 Паровой риформинг.....	11
1.1.2 Парциальное окисление.....	16
1.1.3 Каталитическое парциальное окисление.....	19
1.1.4 Углекислотная конверсия.....	22
1.1.5 Комбинированные процессы.....	25
1.2 Альтернативные процессы газофазного парциального окисления метана в синтез-газ.....	31
1.2.1 Получение синтез-газа парциальным окислением углеводородов в реакторах на базе модифицированных энергоустановок...	31
1.2.2 Окисление углеводородов в сверхадиабатических режимах.....	33
1.3 Матричная конверсия углеводородов в синтез-газ	38
1.4 Моделирование процессов горения углеводородов в условиях матричной конверсии.....	44
1.4.1 Моделирование термодинамики.....	44
1.4.2 Моделирование кинетики.....	45
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	55
2.1 Описание установок матричной конверсии углеводородных газов....	55
2.1.1 Демонстрационный стенд.....	55
2.1.2 Лабораторный стенд.....	58
2.1.3 Совмещенная установка матричной и паровой конверсии углеводородов.....	58

2.2 Методика анализа реагентов и продуктов.....	59
2.3 Расчет параметров матричной конверсии.....	63
2.4 Методика моделирования кинетики.....	63
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ.....	66
3.1 Матричная конверсия углеводородов воздухом и обогащенным кислородом воздухом.....	66
3.1.1 Матричная конверсия метана с использованием воздуха в качестве окислителя.....	66
3.1.2 Матричная конверсия пропан-бутановой смеси с использованием воздуха в качестве окислителя.....	69
3.2. Получение синтез-газа с низким содержанием азота.....	73
3.2.1 Матричная конверсия пропан-бутановой смеси.....	74
3.2.2 Матричная конверсия метана.....	75
4. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ОТСУТСТВИЕ И С ДОБАВКАМИ В ИСХОДНУЮ СМЕСЬ ВОДЯНОГО ПАРА, ВОДОРОДА, МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СИНТЕЗ-ГАЗА.....	79
4.1 Моделирование кинетики матричной конверсии метана.....	80
4.2 Термодинамический анализ влияния добавок водяного пара, водорода, монооксида углерода и синтез-газа на матричную конверсию метана.....	89
4.3 Моделирование кинетики влияния добавок водорода, монооксида углерода, синтез-газа на матричную конверсию метана	92
4.4 Моделирование кинетики влияния добавок водяного пара на матричную конверсию метана.....	97

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ ВОДЯНОГО ПАРА В ИСХОДНУЮ СМЕСЬ..	100
6. КОРРЕКТИРОВКА СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ.....	104
7. ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ...	107
7.1 Получение водородсодержащего газа.....	107
7.2 Применение забалластированного азотом синтез-газа матричной конверсии в процессе Фишера-Тропша.....	108
7.3 Применение забалластированного азотом синтез-газа матричной конверсии в прямом синтезе диметилового эфира.....	109
7.4 Получение метанола.....	109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	111
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	113

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Важной задачей нефтегазовой отрасли Российской Федерации является разработка способов малотоннажной промышленной переработки в ценные нефтехимические продукты нетрадиционных источников газового сырья: попутного нефтяного газа, газа малодебитных месторождений, низконапорного газа и т.д. Для указанных ресурсов легких углеводородов (УВ) трубопроводная транспортировка и применение традиционных газохимических технологий нерентабельны.

Перспективным способом решения этой проблемы является матричная конверсия (МК) углеводородных газов в синтез-газ. Матричная конверсия — это некаталитический газофазный процесс, позволяющий перерабатывать газовое УВ сырье с большой производительностью и энергоэффективностью. В условиях МК окисление богатых УВ смесей происходит в стабилизированном матрицей плоском пламени. Проведенные ранее исследования были посвящены способам расширения пределов горения УВ в условиях МК. Было показано, что за счет нанесения на поверхность матрицы катализаторов возможно расширение пределов горения и повышения выхода синтез-газа.

Однако кинетика протекающих в условиях МК газофазных процессов, особенно процессов риформинга в постпламенной зоне конвертера, не была подробно рассмотрена. Знание кинетики позволяет улучшить технологические показатели получаемого синтез-газа за счет более глубокого понимания влияния различных параметров проведения процесса на МК. К подобным параметрам можно отнести проведение процесса в присутствии различных добавок: водяного пара, монооксида углерода, синтез-газа, водорода.

Цель и задачи исследования. Целью работы было установление кинетических закономерностей газофазных процессов, протекающих в условиях

МК углеводородных газов. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Экспериментально определить влияние на МК легких УВ основных входных параметров процесса: соотношения УВ и окислителя, концентрации кислорода в окислителе, давления.

2. Провести термодинамический и кинетический анализ процесса.

3. Оценить изменение маршрутов реакций МК метана при введении водяного пара, водорода, монооксида углерода, синтез-газа в исходные реагенты.

Научная новизна. В диссертации впервые экспериментально установлены основные параметры парциального газофазного окисления богатых смесей УВ C_{1-4} в условиях МК при коэффициенте избытка окислителя $\alpha < 0.38$.

На основе кинетического моделирования определена последовательность превращения УВ в процессе их МК, включающей три последовательные реакционные зоны по длине реактора.

Кинетическим моделированием выявлен основной маршрут риформинга метана в постпламенных зонах матричного конвертера.

Проведена оценка влияния добавок водяного пара, монооксида углерода, синтез-газа на кинетику МК метана.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана практическая возможность МК природного газа атмосферным воздухом, обогащенным кислородом воздухом и кислородом. Показано, что полученный синтез-газ может быть использован как в существующих, так и в перспективных малотоннажных газохимических процессах.

Предложен, теоретически обоснован и испытан способ стабилизации температурного режима процесса за счет введения добавок водяного пара в

исходную смесь. Стабилизация температуры позволяет увеличить удельную производительность процесса.

Сопоставление экспериментальных результатов и результатов моделирования кинетики показало адекватность используемых литературных моделей для описания процессов парциального окисления богатых смесей УВ в условиях МК.

Методы исследования. Методология исследования базируется на экспериментальных исследованиях и кинетическом моделировании процессов, протекающих при парциальном окислении УВ в условиях МК. Эксперименты проводились на установках проточного типа. Состав реагентов и продуктов определялся газовой хроматографией и спектральным методом на инфракрасных модулях газоанализатора. Компьютерное моделирование кинетики проводилось в пакете программ Chemical WorkBench.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся:

1. Матричная конверсия углеводородных газов с высоким содержанием гомологов метана и природного газа является фундаментальной основой для разработки технологий ряда малотоннажных газохимических процессов: получения водорода, метанола, диметилового эфира и углеводородов по методу Фишера-Тропша.

2. Процесс матричной конверсии метана может быть оптимизирован введением водяного пара в соответствующие зоны реакции.

3. Добавка водяного пара в исходные реагенты матричной конверсии метана техническим кислородом стабилизирует температурный режим внутри конвертера, снижает выход ацетилена, повышает отношение $[H_2]/[CO]$.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных результатов опирается на воспроизводимость массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-

химического анализа (газовая хроматография, анализ газовых смесей на инфракрасных модулях и электрохимических сенсорах). Достоверность расчетных данных опирается на использование литературной кинетической модели, которая была подтверждена результатами различных экспериментов по парциальному окислению легких УВ.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: Международной конференции «25th International Conference on Chemical Reaction Engineering» (Флоренция, Италия 2018); XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Россия 2018); Международной конференции «CATALYSIS: from science to industry» (Томск, Россия 2018); XIII научно-практической конференции: «Молодежные научно-инновационные проекты Московской области» (Черноголовка, Россия 2018); XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Мытищи, Россия 2019); Международной конференции «XXIV International Conference on Chemical Reactors (ChemReactor-24)» (Милан, Италия 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, в том числе отладка оборудования, проведение экспериментальных исследований, анализ состава реагентов и продуктов, монтаж и модернизация установок МК углеводородов проводились при его непосредственном участии. Термодинамический анализ и моделирование кинетики МК выполнены лично автором.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 127 страницах и содержит 42 рисунка, 15 таблиц и библиографию из 116 наименований.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На территории Российской Федерации имеется несколько сотен неразрабатываемых малодебитных газовых, газоконденсатных и газонефтяных месторождений (НММ). Только в Европейской части России находится около 200 газовых НММ с суммарными запасами более 350 млрд. м³ [1]. В Ямало-Ненецком автономном округе запасы свободного газа в НММ превышают 1.4 трлн м³. Даже в этой провинции, где сосредоточены месторождения-гиганты, это составляет около 4 % от общих запасов газа [2]. В Российской Федерации порядка 9.3 млн. м³/год попутного нефтяного газа (ПНГ) утилизируется на факелах в основном на малодебитных месторождениях нефти. Особенно это характерно для ПНГ второй и более высоких ступеней сепарации нефти, насыщенных углеводородами C₂₊. Объем газа вторичного отбора составляет около 10% от общего объема отделяемого газа [3, 4]. Таким образом, актуальна разработка эффективных технологий, позволяющих вовлечь в промышленную переработку ресурсы распределенных малодебитных источников и увеличить степень утилизации попутного нефтяного газа.

Существуют два основных технологических направления переработки УВ газов в продукты с высокой добавленной стоимостью: прямые процессы конверсии в этилен, этанол, формальдегид, ацетилен, водород и твердый углерод, и двухстадийные технологии, протекающие через стадию предварительного получения синтез-газа (синтез метанола, процесс Фишера-Тропша, производство аммиака и т.д.). Значительные усилия были посвящены исследованиям процессов, позволяющим конвертировать природный газ непосредственно в конечный продукт. Процессы прямой конверсии метана не относятся к эффективным процессам. Выходы этилена, метанола, формальдегида не превышают 30%, 8% и 4% соответственно [5]. Наиболее эффективные сегодня и, видимо, в ближайшие годы – двухстадийные способы

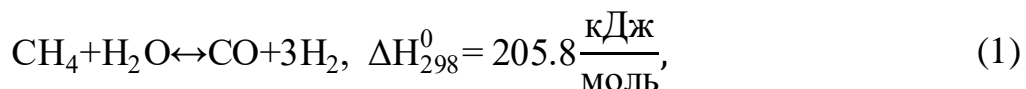
переработки УВ сырья, протекающие через предварительное получение синтез-газа [6].

1.1 Традиционные способы окислительной конверсии углеводородных газов в синтез-газ

1.1.1 Паровой риформинг

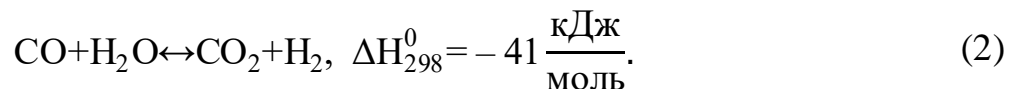
Первые патенты по паровому риформингу были поданы Диффенбахом и Молденхауэром в 1909 году и фирмой BASF в 1912 г. [7]. К настоящему времени процесс достиг высокой технологической зрелости, являясь основным промышленным способом конверсии природного газа в синтез-газ. На долю парового риформинга приходится порядка 95% получаемого в промышленности синтез-газа [8].

Паровой риформинг метана (ПРМ) протекает по реакции:



где ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии реакции при стандартных условиях. Согласно принципу Ле Шателье, повышение давления сдвигает равновесие процесса влево из-за увеличения количества молекул в правой части уравнения, что является недостатком процесса, так как последующие синтезы протекают при повышенных давлениях, и для сохранения высокой конверсии при повышении давления необходимо повышать температуру процесса.

Второй ключевой реакцией этого процесса является реакция водяного газа, которая всегда сопровождает процесс парового риформинга:



ПРМ — это каталитический процесс, который протекает в диапазоне температур 700–900 °С и при давлении 4 мПа. В качестве активного компонента катализатора используется никель, который обеспечивает лучший компромисс

между термохимическими свойствами, производительностью и затратами. Металлы VIII группы: Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, Co, Fe также активны, но железо и кобальт окисляются, что приводит к дезактивации катализатора, а благородные металлы, несмотря на их устойчивость к коксообразованию, редко используются из-за их высокой стоимости. Цена на никелевые катализаторы в 100–150 раз ниже по сравнению с катализаторами ПРМ на основе благородных металлов. Для предотвращения дезактивации катализатора и падения давления внутри реактора из-за осаждения углерода, ПРМ обычно проводят при избытке пара по сравнению со стехиометрией реакции (1). При недостаточном количестве водяного пара интенсифицируется коксообразование, которое первоначально дезактивирует катализатор, а затем вызывает разрушение его гранул.

Важное требование к катализаторам парового риформинга — это устойчивость к присутствию серосодержащих соединений [9]. Помимо отсутствия в составе сырья соединений серы, важно ограничение примесей гомологов метана, так как последние в условиях риформинга подвергаются деструкции с образованием углерода, который осаждается на поверхности катализатора, что приводит к быстрой его дезактивации. Данная проблема на современных установках парового риформинга решается введением дополнительной стадии предриформинга тяжелых гомологов метана в отдельном реакторе [10, 11].

Никель наносится на такие носители, как Al_2O_3 или MgAl_2O_4 . Данные носители успешно применяются в промышленности, однако существуют работы, посвященные поиску более эффективных носителей. Например, в работе [12] в качестве структурированного носителя катализатора паровой конверсии предложена фехрелевая фольга и сравниваются два катализатора: фехраль с подложкой из Al_2O_3 и 1%Ni/фехраль с подложкой из Al_2O_3 .

Эксперименты проводились при температуре слоя катализатора 870 °С, $V = 2280 \text{ ч}^{-1}$. Было показано, что содержание остаточного метана составило для фехральной фольги и образца с нанесением никеля 55.2% и 2.2% при отношении $\text{H}_2/\text{CO} = 7.35$ и 4.50 соответственно. Однако несмотря на высокие соотношения H_2/CO , для двух типов катализаторов наблюдалось образование значительного количества сажи. Следует отметить, что приемлемое остаточное содержание метана в синтез-газе парового риформинга должно быть ниже 10%.

Размер и форма гранул промышленных катализаторов парового риформинга подбираются так, чтобы максимизировать соотношение поверхности к объему. В настоящее время продолжаются исследования, посвященные поиску оптимальной формы катализатора, количеству и форме отверстий в гранулах, способам упаковки каталитического слоя. В результате развития процесса было разработано несколько форм катализатора: цилиндр, кольцо Рашига, сфера. В работе [13] на основе математических расчетов теплопередачи для одной трубки с катализатором показано, что цилиндрическая гранула катализатора с отверстиями должна иметь максимальную высоту и минимальный диаметр, которые возможны для упаковки в трубе конкретного реактора. Так, в [14] обсуждаются тенденции развития формы катализаторов парового риформинга, обосновывается необходимость перехода от цилиндрической базовой формы катализаторов к сферической, так как катализатор в форме шара обеспечивает не только стабильную конверсию, но и существенное снижение перепада давления по длине печи. В качестве примера приводится катализатор марки НИАП-03-01Ш. Авторами [15] для слоя из десяти сферических частиц проводилось компьютерное моделирование по определению перепада давления в зависимости от количества отверстий в частице катализатора (расчет проводился для количества отверстий от одного

до трех). Было получено, что для сферы с двумя отверстиями удельный перепад давления на единицу площади поверхности частицы катализатора минимален.

Установки парового риформинга представляют собой огневые нагреватели с трубками, заполненными катализатором, размещенными в излучающей секции печи. По расположению горелки и трубок можно выделить основные типы конструкции: горелки могут располагаться снизу, сбоку или сверху печи [15]. Также возможно террасное расположение горелок относительно трубок конвертера (см. рисунок 1). Последний способ обеспечивает большую гибкость конструкции и лучший контроль температуры стенки трубки [16].

Температура пламени в горелках составляет порядка 2000 °С, что существенно выше температуры внутри слоя катализатора. Поэтому последние разработки направлены на повышение энергоэффективности процесса. Например, предлагается проводить процесс в противоточном режиме дымовых газов и смеси пара с метаном. Так, в [17] рассмотрен реактор, в котором

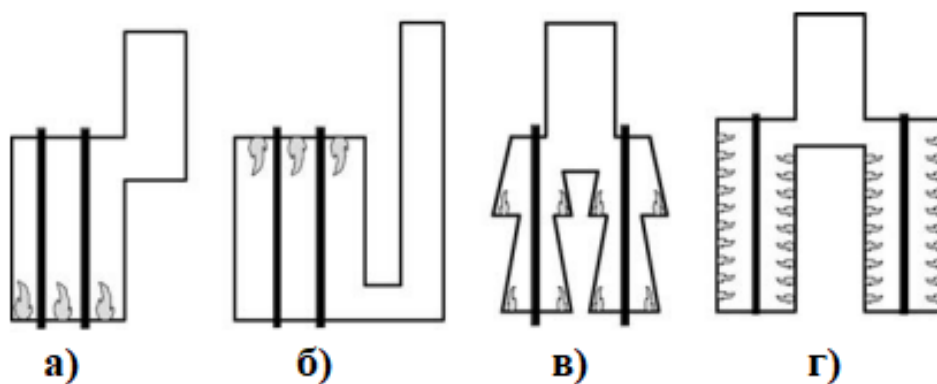


Рисунок 1. Типичные конфигурации печей парового риформинга метана [16]: а) расположение горелок снизу печи; б) расположение горелок сверху печи; в) террасное расположение горелок; г) боковое расположение

предложено подавать предварительно нагретую до 600–800 °С парогазовую смесь в межтрубное пространство. В трубном пространстве происходит сжигание топливного газа. Образовавшиеся в трубном пространстве дымовые газы проходят через кольцевой зазор, образованный двумя трубами из самосвязанного карбида кремния. Конвертируемая парогазовая смесь в межтрубном пространстве и дымовые газы в кольцевом зазоре движутся в противоточном режиме. При такой организации процесса достигается более высокая температура в слое катализатора (1000–1100 °С). Фимой Haldor Topsøe предложен реактор парового риформинга [18], в котором обеспечивается противоток реакционной смеси в трубках и топочных газов в межтрубном пространстве (см. рисунок 2).

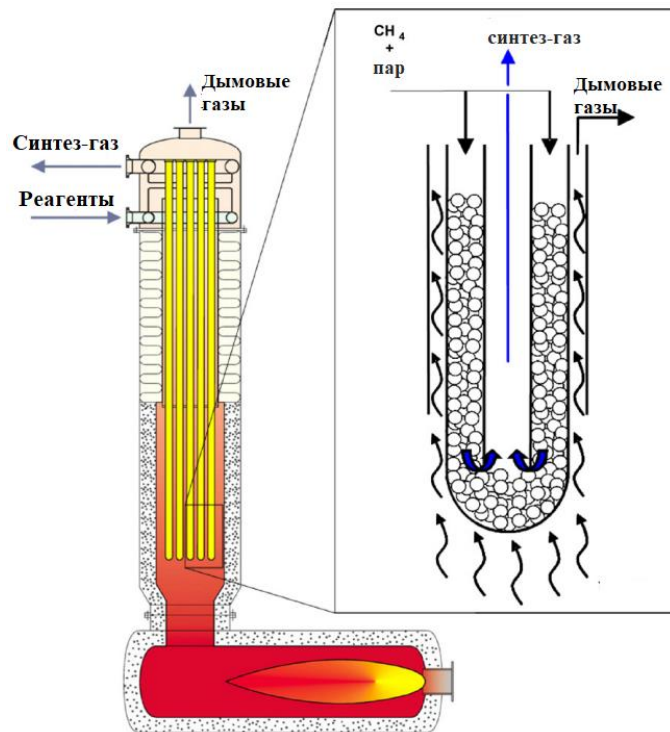


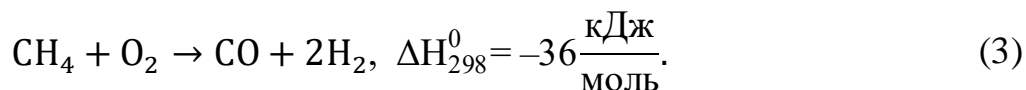
Рисунок 2. Эскиз конвекционного риформера Haldor Topsøe с улучшенной рекуперацией тепла по сравнению со стандартной конструкцией риформера [18]

Только порядка 50% теплоты сгорания может быть передано реакции риформинга. Остальное необходимо утилизировать через сложную сеть теплообменников. По этой причине паровые риформеры эффективны и рентабельны только в том случае, если они интегрированы в сеть теплопередачи крупного химического производства. К недостаткам этого процесса также можно отнести потребление значительного количества обессоленной воды.

Таким образом, ПРМ является отработанным промышленным процессом, однако из-за недостатков, указанных выше, он является энерго- и капиталоемким, его рентабельность снижается со снижением объема производства. Но даже для такого крупнотоннажного производства как синтез метанола, на стадию получения синтез-газа приходится до 60% всех затрат [19].

1.1.2 Парциальное окисление

В начале 50-х годов была разработана не требующая подвода дополнительного тепла извне технология парциального окисления метана (ПОМ) в синтез-газ. Основными преимуществами парциального окисления по сравнению с ПРМ, помимо автотермичности, является возможность работы с различными видами УВ, отсутствие проблем, связанных с использованием катализатора. Для метана парциальное окисление протекает по реакции:



Из-за побочных реакций окисления водорода и полного окисления метана практически удается получить синтез-газ с максимальным отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}] = 1.6-1.7$, которое ниже значения 2.0, необходимого для большинства последующих каталитических процессов [20]. Отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ можно повысить за счет введения в процесс дополнительной стадии паровой конверсии CO, которая протекает по реакции (2) [21].

В типичном промышленном реакторе газозного парциального окисления метана в синтез-газ зачастую реализуется турбулентное диффузионное пламя. На стенки реактора наносится тугоплавкая футеровка для возможности работы при высоких температурах. Перед вводом в реактор природный газ и кислород предварительно подогреваются. Перемешивание реагентов происходит непосредственно в горелке. Далее реакционная смесь сгорает в турбулентном диффузионном пламени. Согласно [22], пламена в таких горелках светятся из-за излучения частиц сажи. В этих условиях в газовой фазе в локальных объемах с низким значением коэффициента избытка окислителя α формируется твердый углерод. Локальные зоны реагирующей смеси с пониженными значениями α образуются из-за неоднородного перемешивания реагентов. Схема типичного реактора парциального окисления [23] изображена на рисунке 3.

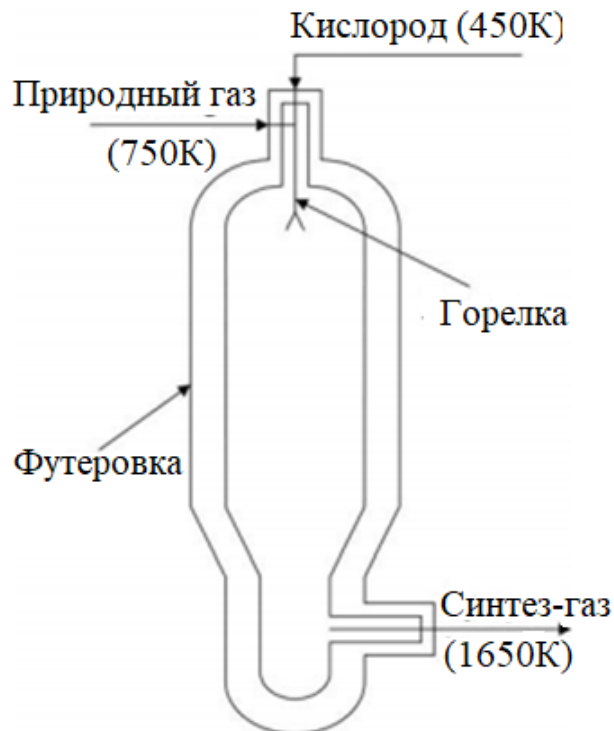


Рисунок 3. Схема промышленного реактора парциального окисления [23]

Технологии, основанные на частичном окислении УВ, достаточно распространены (по данным [24] в 2007 году в мире работало около 320 заводов). Наибольшее распространение получили процессы фирм Техасо, Shell и Lurgi [24]. Основные отличия в них сводятся к способам утилизации тепла и очистки от сажи, количество которой увеличивается при использовании более тяжелых гомологов метана. Схема процесса фирмы Техасо представлена на рисунке 4. Видно, что существенная часть технологии связана с очисткой получаемого синтез-газа от сажи.

Допустимое содержание сажи для процесса фирмы Техасо равно 1–2 мг/м³, а в процессах Shell и Lurgi – 1 мг/м³. Для подавления сажеобразования в исходную смесь вводят водяной пар. В случае использования природного газа образование сажи существенно снижается, что значительно упрощает процесс.

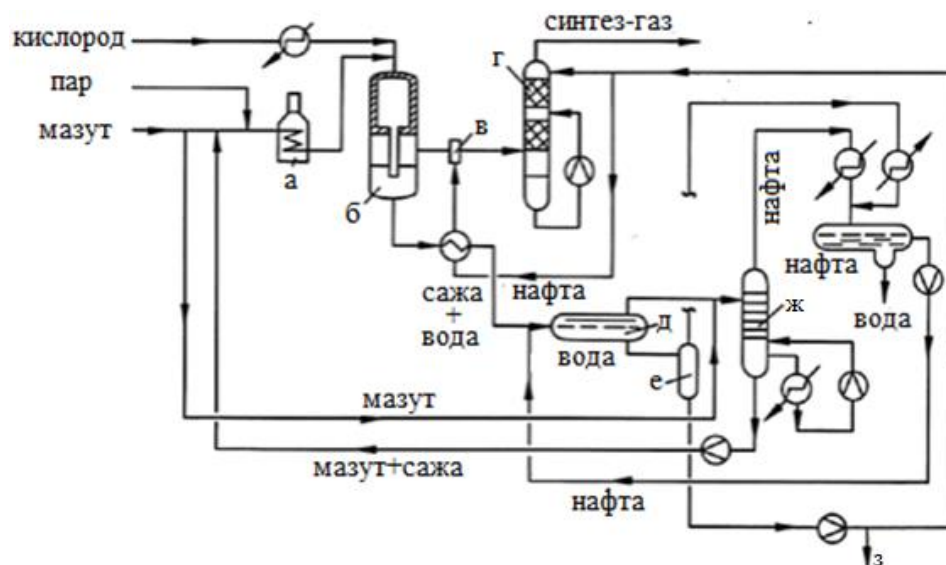


Рисунок 4. Схема процесса газификации нефти фирмы Техасо [25]: а) подогреватель; б) реактор частичного окисления; в) скруббер Вентури; г) сажевый скруббер; д) отстойник; е) сепаратор; ж) ректификационная колонна; з) вода на очистку

В качестве УВ сырья фирмы Shell и Техасо используют тяжелые фракции нефти. В процессе фирмы Lurgi используется каменноугольная смола. Вообще говоря, процесс парциального окисления за счет его газофазной природы очень гибок к составу сырья. Например, технология фирмы Lurgi может быть применена для широкого спектра УВ, а процесс фирмы Техасо был изначально создан для более легкого УВ сырья [24].

Главные недостатки парциального окисления метана при использовании в качестве окислителя кислорода – высокая стоимость установки по разделению воздуха, проблемы взрывобезопасности и возникновения локальных перегревов. При использовании в качестве окислителя воздуха обеспечение взрывобезопасности процесса существенно упрощается, однако получаемый синтез-газ забалластирован азотом, что может затруднить его использование в дальнейших каталитических процессах. Согласно [26], в СССР процесс парциального окисления не был реализован в промышленном масштабе из-за отсутствия жаростойких материалов для изготовления реактора, а также проблем, связанных с отделением образующейся сажи.

1.1.3 Каталитическое парциальное окисление

В каталитическом процессе парциального окисления возможны более мягкие условия (800–900°C, 2.5–3.5 МПа) [20]. В качестве активных компонентов катализаторов используются металлы VIII группы (Fe, Ni и Co), благородные металлы, карбиды переходных металлов. Наиболее активны катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Rh, Pd). Никельсодержащие катализаторы являются одними из наиболее дешевых и обладают высокой активностью, но они склонны к образованию углеродных отложений, что приводит к дезактивации катализатора и ухудшению теплообмена внутри

реактора из-за более низкой теплопроводности углеродных волокон по сравнению с частицами катализатора [27].

В настоящее время ведутся исследования по созданию стабильных и эффективных катализаторов парциального окисления УВ в синтез-газ, которые могли бы позволить увеличить мобильность установок и использовать технологию парциального окисления в малотоннажных процессах. В работе [5] проводились каталитические испытания трех образцов никелевых катализаторов, приготовленных пропиткой – Ni/CeO₂(mw-WI), с осаждением прекурсоров носителя и активного компонента – Ni/CeO₂(mw-CP), гидротермальным синтезом – Ni/CeO₂(HT). В качестве носителя использовался оксид церия (IV). Прекурсоры носителя и активного компонента подвергались воздействию микроволнового излучения при приготовлении образцов Ni/CeO₂(mw-WI) и Ni/CeO₂(mw-CP). В результате каталитических испытаний было показано, что степень превращения метана и выход СО были близки к термодинамически равновесным. Наибольшую стабильность к образованию углеродных отложений показал катализатор Ni/CeO₂(HT). Авторы объясняют данную устойчивость отсутствием заметного взаимодействия между мельчайшими частицами NiO и CeO₂. Исследуется возможность создания катализаторов ПОМ на основе двух активных металлов. В качестве прекурсоров в [27] использовались гидроксополимеры [AlMg₂Ni_xCo_y(OH)_{6,08}][(NO₃)*nH₂O] с различным соотношением x/y. Было показано, что Ni–Co катализаторы с x = 0.030–0.035 и y = 0.005–0.010 (Ni/Co = 3–7) позволяют получать синтез-газ с выходом 97–99% в процессах ПОМ и углекислотной конверсии метана без закоксовывания катализатора. В работе [28] проводились испытания металлических катализаторов (Pd, Ni, Co, Cu), полученных двумя способами: термохимическим и электрохимическим осаждением металлов. Было показано, что биметаллический катализатор на основе комбинации двух металлов (Ni и

Cu) приводит к значительному увеличению конверсии метана и к существенному увеличению селективности по оксиду углерода.

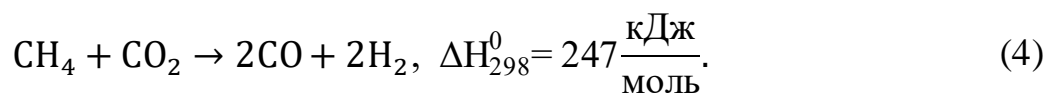
Рассматриваются реакторы парциального окисления [29, 30], в которых конверсия УВ происходит за миллисекундные времена контакта с катализатором. За это время реагирующая смесь и катализатор разогреваются от комнатной температуры до типичных рабочих температур ~ 1000 °C. В качестве активного компонента катализатора использовался Rh, который наносился на металлические сетки либо керамические блоки для более эффективного контакта реагирующей смеси с поверхностью катализатора. Такая организация процесса позволяет существенно упростить реактор и снизить количество образующейся сажи. По мнению авторов [31], окисление при миллисекундных временах контакта при температуре 1000 °C протекает по гомогенно-гетерогенному механизму, только часть молекул газа (около 20%) имеет доступ к поверхности катализатора. Эффект вклада гомогенных реакций на процесс каталитического парциального окисления этана и пропана при миллисекундных временах контакта оценивался в работе [32]. Эксперименты проводились с использованием катализаторов Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃. Для снижения вклада газофазных реакций процесс проводился при температурах ниже 700 °C. Было показано, что в данных условиях невозможно избежать гомогенной конверсии этана и пропана даже при очень низком времени контакта. Это является отличием от парциального окисления метана, молекула которого очень стабильна. Начало газофазных реакций с участием метана происходит только при более высоких температурах.

Несмотря на более мягкие условия по сравнению с газофазным процессом, каталитическое парциальное окисление имеет ряд недостатков. Во-первых, при значительном количестве проводимых активных исследований все еще нет разработанных коммерческих катализаторов ПОМ, позволяющих

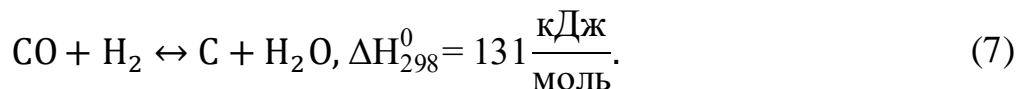
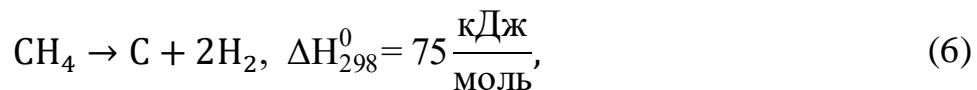
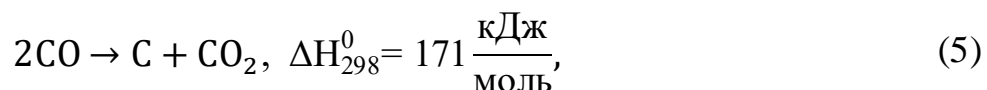
реализовать этот процесс для малотоннажных установок. Во-вторых, для каталитического способа существует вероятность самовоспламенения исходной смеси до контакта с катализатором. Все это делает маловероятным создание промышленных производств на основе каталитического парциального окисления.

1.1.4 Углекислотная конверсия

Углекислотная конверсия метана (УКМ) в синтез-газ протекает по реакции:



К другим побочным реакциям процесса относятся реакции коксообразования:



Интерес к этому процессу вызван возможностью снижения выброса парниковых газов (метан и диоксид углерода) и, как следствие, получение экологически чистых продуктов газохимии. Потенциальным сырьем для такого процесса может являться и биогаз, который может содержать в своем составе до 35% CO_2 [33].

УКМ протекает с большими затратами энергии даже по сравнению с паровой конверсией. При этом получается синтез-газ с максимальным отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}] = 1$, самым низким среди всех процессов конверсии метана в синтез-газ. Снижение отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ происходит из-за протекания побочной реакции водяного газа, константа равновесия которой снижается с ростом температуры [34]. Согласно [35], константа равновесия

реакции водяного газа снижается с 9.03 до 1.52 при повышении температуры от 426.0 °С до 704.4 °С. Благоприятная температура для этого процесса составляет 900 °С. По правилу Ле Шателье для смещения равновесия реакции (4) вправо необходимо проводить процесс при пониженном давлении.

Углекислотный риформинг метана является каталитическим процессом. Катализаторы УКМ аналогичны катализаторам ПОМ. Активные фазы катализаторов углекислотного риформинга метана можно разделить на две различные группы металлов: благородные металлы (Rh, Ru, Pd, Pt и т.д.) и переходные металлы (Ni, Fe, Co и т.д.).

Хорошо известно, что благородные металлы обладают большей активностью в процессе и устойчивостью к образованию кокса, однако очевидный недостаток использования таких металлов связан с их высокой стоимостью. С другой стороны, никель является недорогим, доступным и имеет самую высокую каталитическую активность среди всех переходных металлов. Но для никелевых каталитических систем существует проблема закоксовывания. С термодинамической точки зрения осаждение кокса благоприятно при более низких температурах и при более высоких давлениях (особенно выше 10 бар). Однако возможность достижения высокого давления при УКМ важна для снижения затрат на компрессию получаемого синтез-газа, поскольку уменьшает количество ступеней сжатия, необходимых для последующих процессов, обычно протекающих при давлениях от 20 бар до 70 бар. В связи с этим в настоящее время для развития процесса углекислотного риформинга УВ основной задачей является разработка стабильных катализаторов. В работе [36] авторы рассматривали четыре каталитические системы: 0.1%Rh/Al₂O₃ – 0.1 масс% родия нанесено на γ -Al₂O₃; 10%Ni/Al₂O₃ – 10% никеля нанесено на γ -Al₂O₃; 10%Ni/Al₂O₃(OC) состав аналогичен предыдущему образцу, однако этот катализатор приготовлен методом

осаждения (остальные были приготовлены методом пропитки); 10%Ni/10%CeO₂-Al₂O₃ – 10% никеля нанесено на промотированный оксидом церия γ -Al₂O₃. В случае Ni-систем было показано, что все они быстро дезактивируются и закоксовываются; промотирование оксидом церия никак не влияет на каталитические свойства (10%Ni/10%CeO₂-Al₂O₃ – 10%); при приготовлении пропиткой повышается дисперсность частиц, однако образец 10%Ni/Al₂O₃(OC) дезактивировался в условиях испытаний быстрее по сравнению с 10%Ni/Al₂O₃. В результате испытаний родиевого катализатора было выяснено, что 0.1%Rh/Al₂O₃ имеет высокую активность и стабильность.

Из-за высокой температуры углекислотного риформинга происходит спекание каталитически активных частиц, которое, как и закоксовывание, является причиной их дезактивации. Одним из способов решения этой проблемы является создание нанокompозитных катализаторов, в которых активные центры стабилизированы полимерной матрицей. В работе [37] был синтезирован нанокompозитный катализатор с размерами частиц никеля 4.69 нм. Матрица композита была приготовлена из смеси активированного угля и поливинилпирролидона при массовом соотношении 3:1, 6:1, 9:1. За счет введения полимера в систему удалось создать устойчивую к спеканию каталитическую систему при довольно высокой стабильности к образованию углеродистых отложений.

Углекислотная конверсия еще не достигла технологической зрелости из-за нескольких факторов. Основная причина – высокие энергетические затраты на проведение эндотермического процесса при температуре выше 900 °C. Другой аспект заключается в неизбежной дезактивации никелевых катализаторов из-за закоксовывания и спекания.

1.1.5 Комбинированные процессы

Для регулирования отношения $[H_2]/[CO]$, снижения энергозатрат и создания более гибких технологий к исходному сырью возможна комбинация процессов УКМ, ПРМ и ПОМ. Среди таких процессов можно выделить автотермический риформинг, комбинированный риформинг, пароуглекислотный риформинг.

Парокислородная конверсия или автотермический риформинг (АТР) возникает при комбинации парциального окисления и парового риформинга. В АТР по сравнению с парциальным окислением снижается тепловая нагрузка, увеличивается отношение $[H_2]/[CO]$. Также устраняется главный недостаток паровой конверсии метана – высокие затраты энергии. Комбинация этих процессов может позволить свести суммарную энтальпию АТР к нулю. По сравнению с ПОМ преимуществом автотермического риформинга является большая безопасность процесса, поскольку при АТР исходные метанокислородные смеси смешиваются с меньшим количеством пара. АТР можно проводить в широком диапазоне входных параметров (температуры, давления, сырья). В качестве конвертируемого сырья можно использовать УВ от метана до нефти, выкипающей до 200 °С [24].

В АТР используются никельсодержащие каталитические системы, для которых существуют отмеченные выше проблемы спекания активного компонента и закоксовывания. Катализаторы на основе благородных металлов более активны и стабильны, но их применение также ограничено из-за высокой стоимости. Активная фаза катализатора наносится на такие носители как индивидуальные оксиды (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 и La_2O_3) [38] и смеси оксидов [39, 40].

В настоящее время проводятся разработки и исследования новых катализаторов АТР. В работе [39] была синтезирована и исследована серия

катализаторов $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$. Было показано, что дисперсность активной Ni-содержащей фазы и степень взаимодействия активной фазы с носителем существенно зависят от содержания La: в невосстановленных образцах при $x = 0-0.2$ образуется фаза NiO (13–25 нм), при $x = 0.5-0.8$ формируется высокодисперсная фаза NiO, а при $x = 0.9-1.0$ наблюдается фаза LaNiO_3 . В результате каталитических испытаний выяснилось, что при увеличении содержания La в каталитических системах $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$ для достижения высокого выхода водорода требуется более высокая температура по сравнению с исходным катализатором Ni/Ce. В работе [40] проводились исследования NiPd-катализаторов методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), температурно-программируемого восстановления (ТПВ) водородом. Показано, что варьирование состава носителя ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) позволяет регулировать размер частиц NiO, состав Ni-содержащей фазы (NiO, La_2NiO_4 , NiAl_2O_4 или Ni–La–Al–O) и окислительно-восстановительные свойства ионов никеля. В работе [41] исследовалась возможность промотирования добавкой Pr катализаторов Ni/ γ - Al_2O_3 . Эксперименты проводились в лабораторном реакторе при атмосферном давлении и нагрузке на катализатор 240 мл/(г_{кат}·ч). Соотношение реагентов (CH_4 , O_2 и H_2O) в исходной смеси было равным 2:1:1. Показано, что при промотировании катализаторов Ni/ γ - Al_2O_3 оксидом празеодима происходит изменение структуры Al_2O_3 и взаимодействия между Ni и Al_2O_3 . В результате увеличиваются каталитическая устойчивость и активность, отношение H_2/CO в получаемом синтез-газе. Промотированные катализаторы Ni/xPr- Al_2O_3 сохраняли высокую активность через 48 ч, в то время как исходный образец Ni/ Al_2O_3 быстро дезактивировался. Степень превращения CH_4 увеличивалась с

повышением уровня добавления Pr с 5% до 10%, а затем снижалась с содержанием Pr с 10 масс% до 20 масс%.

Реакторы АТР применяются для получения синтез-газа, аммиака и метанола с середины прошлого столетия. Подвод теплоты в таком реакторе осуществляется не через стенку трубки, как это происходит в классическом паровом риформинге, а непосредственно внутри реактора за счет сгорания части метана. Из-за перепада давления в слое катализатора возможно возникновение байпасных потоков, что может приводить к локальным перегревам в реакторе, поэтому футеровке таких реакторов также уделяют особое внимание [23]. Наиболее часто используемая модификация оснащена водяной рубашкой (см. рисунок 5).

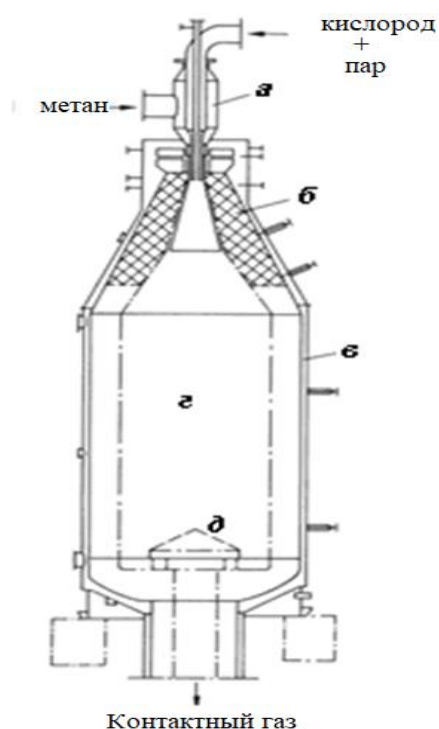


Рисунок 5. Реактор автотермического риформинга [24]: а) горелка; б) футеровка; в) водяная рубашка; г) катализатор; д) решетка

Рассматриваются варианты проведения АТР в компактных реакторах для малотоннажной конверсии природного/попутных газов. Один из таких вариантов был предложен в [42] (см. рисунок 6).

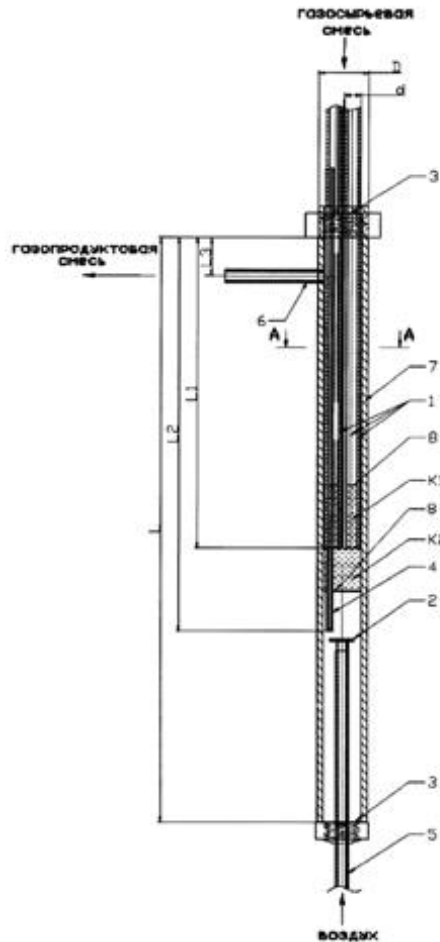


Рисунок 6. Общий вид реактора в разрезе [42]: 1 – реакторные каналы; 2 – распределитель воздуха; 3 – подпорные металлическими сетки, фиксирующие инертный материал; 4 – термopарный канал; 5 – канал подачи воздуха; 6 – патрубок вывода продуктов; 7 – корпус; 8 – подпорные металлические сетки, фиксирующие слой катализатора K2; 9 – подпорная решетка; D – поперечное сечение реактора; d – внутренний диаметр реакторного канала, K1 и K2 –порции катализатора, помещенные в реакторные каналы 1 и в межтрубное пространство между корпусом 7 и реакторными каналами 1 соответственно

Катализатор конверсии УВ загружается порционно в реакторные каналы 1 (К1) и в межтрубное пространство между корпусом 7 и реакторными каналами 1 (К2). В таком реакторе реагирующая смесь (УВ, пар, 30–50% от подаваемого воздуха) сначала пропускается через часть катализатора К1, а далее смешивается с оставшимся потоком воздуха, подаваемым снизу реактора. После указанного смешения реагирующая смесь подается на вторую порцию катализатора К2.

Недостатки АТР те же, что и недостатки ПОМ и ПРМ: требуются установки для получения кислорода и подготовки обессоленной воды. Однако влияние этих факторов меньше по сравнению с исходными процессами.

Комбинированный риформинг (КР) представляет собой последовательность парового риформинга и парциального окисления. Проведение процесса в двух реакторах позволяет снизить затраты на стадию парового риформинга и скорректировать отношение $[H_2]/[CO]$, но существенно усложняет процесс и увеличивает металлоемкость установки. На рисунке 7 представлена относительная стоимость получения синтез-газа для трех процессов.

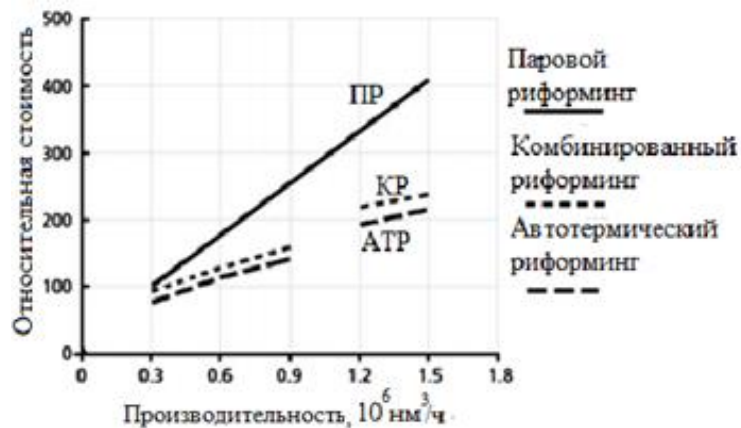
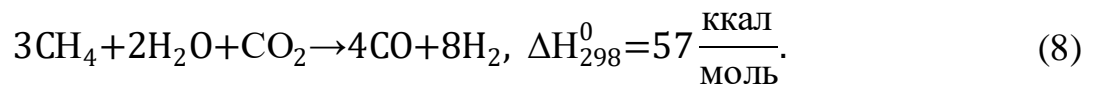


Рисунок 7. Относительная стоимость получения синтез-газа [24] для процессов ПР, КР и АТР

Видно, что для всех процессов зависимость относительной стоимости получения синтез-газа от производительности имеет линейный характер, но для парового риформинга рост стоимости установки с увеличением объема производства является более заметным. При производительности по синтез-газу 1.5 млн. $\text{нм}^3/\text{ч}$ разрыв между стоимостью установки ПРМ и АТР увеличивается до двух раз. Следует отметить, что при низком объеме производства около 300 тыс. $\text{нм}^3/\text{ч}$ относительная их стоимость для всех процессов практически одинакова [24].

В основе пароуглекислородной конверсии метана лежит комбинация парового риформинга и углекислотной конверсии. Суммарно это можно описать уравнением:



Из уравнения (8) видно, что при совмещении этих процессов отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ в получаемом газе снижается до 2.

Для проведения (8) используют Ni-катализаторы, для которых также, как и для углекислотного риформинга, характерно закоксовывание. В работе [43] методом минимизации энергии Гиббса была определена область оптимальных параметров проведения пароуглекислородной конверсии метана. Было показано, что за счет применения исходных смесей с оптимизированным молярным соотношением $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ происходит снижение температуры конца коксообразования более чем на 150°C и уменьшение содержания метана в получаемом синтез-газе. Для решения этой проблемы в [44] была предложена каталитическая система, в которой процессы образования и удаления углерода кинетически равнозначны. В ходе работы выявлено положительное влияние добавки основного характера (MgO) на ход процесса, что объясняется повышением сродства системы к компонентам сырьевой смеси (H_2O и CO_2),

которые способствуют удалению углеродных отложений. По мнению авторов [21] пароуглекислотная конверсия метана является многообещающей технологией, однако она вряд ли станет экономически рентабельной ввиду высокого расхода природного газа на поддержание теплового режима реакции.

Необходимо отметить, что в настоящее время проводится активная работа по созданию микрокинетических моделей ПОМ, ПРМ и УКМ для различных катализаторов. Важным выводом является то, что многие исследователи в условиях каталитического парциального окисления выделяют две основные реакционные зоны: окислительную и постпламенную, в которой протекают процессы риформинга [45].

1.2 Альтернативные процессы газофазного парциального окисления метана в синтез-газ

Для получения синтез-газа с высоким отношением $[H_2]/[CO]$ методом парциального окисления необходимо использовать богатые смеси УВ с окислителем с отношением УВ к O_2 , существенно превышающем стехиометрическое. При нормальных условиях конверсия таких смесей невозможна. Для решения этой проблемы предлагаются различные альтернативные способы организации газофазного ПОМ в синтез-газ.

1.2.1 Получение синтез-газа парциальным окислением углеводородов в реакторах на базе модифицированных энергоустановок

В проточных реакторах, применяемых для организации парциального окисления, возможны два режима газодинамического потока: турбулентный (150–300 м/с) и ламинарный [22]. В турбулентном режиме протекает конверсия УВ в синтез-газ в реакторах, разработанных на базе модифицированных двигателей (внутреннего сгорания, жидкостных, ракетных). В работах [46–48] рассмотрено получение синтез-газа на базе двигателей внутреннего сгорания

(ДВС). Перемешивание реагентов на таких установках происходит во внешнем устройстве. Воспламенение реакционной смеси в этих условиях происходит в результате сжатия, поэтому такие реакторы называют химическими реакторами сжатия (ХРС). К их недостаткам можно отнести большие габариты установки. Тем не менее, удельная производительность ХРС в несколько раз превышает производительность паровых риформеров.

Однако одного повышения давления для воспламенения богатых смесей метана в этих условиях недостаточно. Степень обогащения смеси УВ с окислителем можно оценить по коэффициенту избытка окислителя α , который представляет собой отношение действительного отношения кислород/УВ к стехиометрическому. Первый способ воспламенения семей УВ с окислителем ($\alpha = 0.5-0.8$) в условиях ХРС предполагает их предварительный нагрев до 220–450 °С [46]. Во втором способе [47] использовалось принудительное форкамерное зажигание части топлива от искры при $\alpha = 0.8-1.2$. К недостаткам этой технологии можно отнести довольно высокую сложность аппаратурного оформления и проблемы взрывобезопасности при обогащении окислителя кислородом, так как при работе ДВС используется минеральное масло.

Помимо ДВС энергоустановок возможно использование реакторов на базе модельных жидкостных ракетных двигателей (ЖРД). В работе [49] рассмотрен проточный двухкамерный реактор, внутри камеры сгорания которого был установлен турбулизатор в виде сетки. Скорость потока составляла 35–70 м/с. Для получения синтез-газа было предложено использовать метан и его смеси с этаном и пропаном. Воспламенение смеси в первой камере производилось струей горячего газа из внешнего источника (форкамеры). После воспламенения смеси в первой камере продукты сгорания через сопло с критическим перепадом давления направлялись во вторую камеру, в которой завершался процесс конверсии. Содержание кислорода в выходящем газе составляло 0.3

%об. Для снижения количества образующейся сажи в исходную смесь подавался поток пара в количестве 5–20% масс. по отношению к массе поданного углерода в виде УВ сырья. Добавка водяного пара в этих условиях позволяла повысить в получаемом синтез-газе отношения $[H_2]/[CO]$ до 2 и CO/CO_2 до 4. Данный проточный реактор был усовершенствован в работе [50]:

- убрали внешнее воспламенение, проводя процесс в режиме самовоспламенения за счет внедрения в реактор стабилизатора-воспламенителя;
- для подавления сажеобразования в первую камеру стали вводить 5–20 % об газообразных продуктов процесса.

1.2.2 Окисление углеводородов в сверхадиабатических режимах

Парциальное окисление богатых смесей УВ может быть организовано в так называемых сверхадиабатических условиях при значительной рекуперации тепла продуктов реакции к реагентам, благодаря которой температура фронта пламени может превышать адиабатическую (см. рисунок 8).

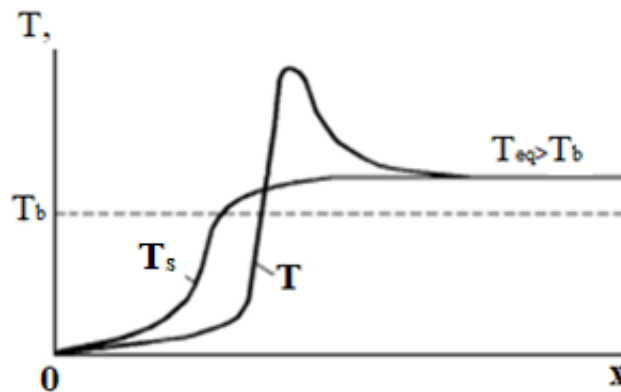


Рисунок 8. Расчетная зависимость температуры по длине реактора фильтрационного горения при распространении волны фильтрационного горения [51]. Величина T_s – температура твердого материала, T_b – адиабатическая температура горения данной смеси без инертного материала, T_{eq} – температура пламени и продуктов

Такая организация процесса обеспечивает более полное использование теплоты сгорания исходного топлива для образования газообразных продуктов и позволяет расширить концентрационные пределы распространения пламени [51].

Фильтрационное горение (ФГ) является примером организации парциального окисления в сверхадиабатическом режиме, который осуществляется за счет фильтрации реакционной газовой смеси сквозь инертную пористую среду. При этом в пористой среде происходит распространение волн экзотермического превращения. К особенностям ФГ относится то, что фильтруемый газ является не только участником химической реакции, но и теплоносителем, формирующим тепловую структуру волны горения [52]. Было рассчитано, что температура продуктов и пика в зоне реакции значительно выше адиабатической температуры горения для данного состава исходной смеси. Причина повышения температуры – рекуперация тепла через инертный пористый материал. Кривые на рисунке 8 показывают, что за счет передачи части тепла в зону подогрева температура инертного материала Θ выше, чем температура свежего газа T .

В условиях ФГ возможна переработка твердых нефтяных отходов, низкокалорийного угля (в [52] исследовалось ФГ березового угля) и различных бытовых отходов. Помимо твердых нефтяных отходов возможна переработка вязких УВ жидкостей. В работе [53] в качестве объекта исследования был выбран остаток гидроконверсии нефти – гудрон. Установлено, что для поддержания стабильного режима ФГ максимальное содержание вязких УВ жидкостей в топливе должно быть не выше 20%. На основе ФГ возможно создание гибридных реакторов, в которых реализуется одновременная конверсия УВ газов и твердых нефтяных отходов в синтез-газ. В работе [54] при подаче метана в реактор фильтрационного горения осуществлялась конверсия в синтез -

газ углерода отработанных шин. Авторами [55] исследовано получение синтез-газа из биогаза (был использован модельный биогаз состава: $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 55/45$ %мол) и полиэтилена.

При практической реализации ФГ возможно использование реакторов различной конструкции. В работах [56, 57] было проведено математическое моделирование реакторов ФГ с отдельным вводом реагентов в противоточном режиме в реактор с подвижным слоем инертного теплоносителя (см. рисунок 9).

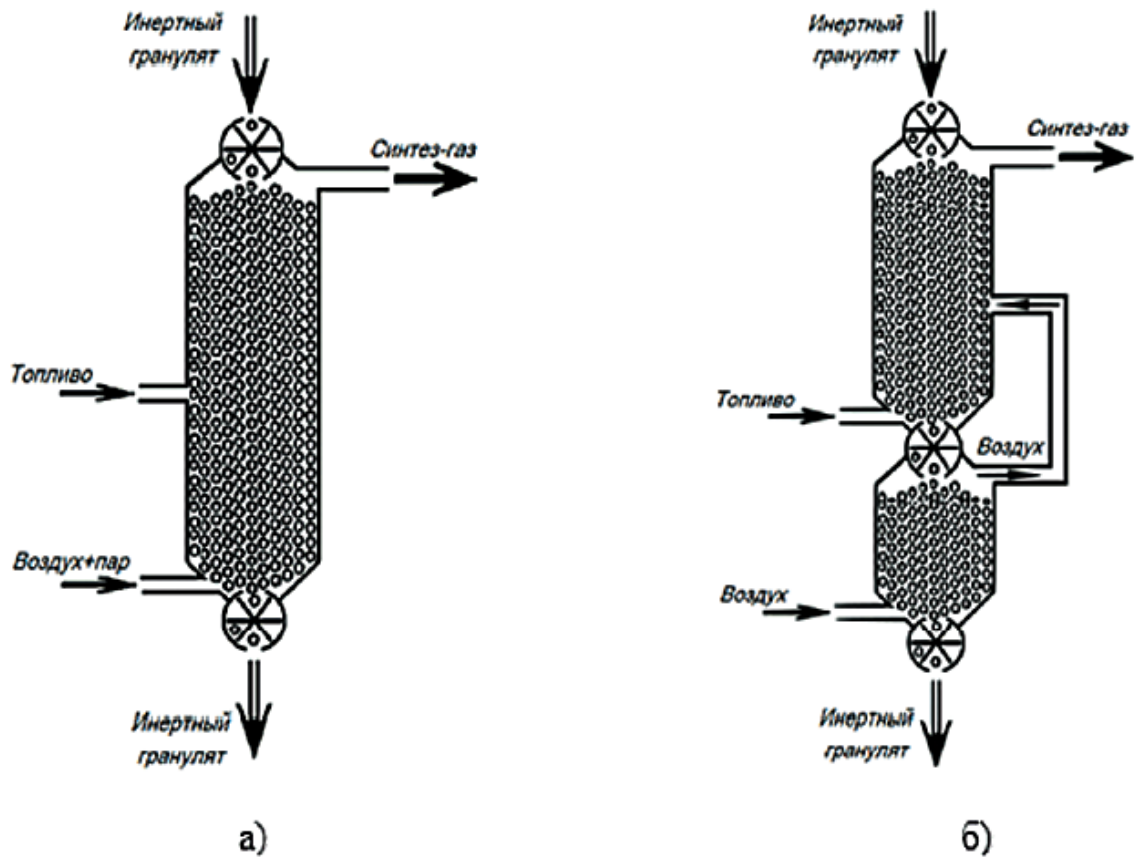


Рисунок 9. Противоточные реакторы ФГ с подвижным слоем инертного теплоносителя: а) без теплообменного устройства, с боковым вводом топлива [56]; б) с теплообменным устройством, с боковым вводом предварительно подогретого воздуха [57]

Более простым способом является реализация ФГ внутри инертной пористой матрицы. Для такого способа переработка твердых УВ топлив невозможна. В работе [58] было рассмотрено парциальное окисление метана при коэффициенте избытка топлива $\varphi > 2.5$ в предварительно перемешанных исходных смесях. В качестве окислителей использовались воздух и кислород. При применении кислорода наблюдалось увеличение температуры процесса и расширение пределов воспламенения метана по сравнению с «воздушным» методом. Инертная пористая матрица была изготовлена из ZrO_2 . Авторами [59] рассматривалось окисление метана, этана и пропана внутри инертной пористой матрицы, которая представляла собой слой из шариков Al_2O_3 диаметром 5.6 мм (порозность около 40%). Было показано, что сверхadiaбатический режим горения в этих условиях может быть реализован при коэффициенте избытка топлива $\varphi > 1.6$ для метана и $\varphi > 2.0$ для этана и пропана (в качестве окислителя использовался воздух). В работе [60] помимо экспериментальных исследований парциального окисления метана в пористой матрице проводился термодинамический анализ процесса с использованием метода минимизации свободной энергии Гиббса, в результате чего было показано, что для $T = 973$ К повышение давления усиливает образование сажи, снижает образование водорода и монооксида углерода. Однако отрицательное влияние давления можно преодолеть за счет повышения температуры. Согласно результатам расчетов, образование сажи не происходит при температуре 1373 К и давлении 10 атм для φ от 2.5 до 3.0.

По мнению авторов [61], проведение процесса в фильтрационном реакторе сталкивается с проблемой низкой продолжительности процесса, так как для сохранения волны горения в реакторе нужно периодически менять направление потока. В качестве альтернативы фильтрационному реактору был предложен реактор с чередующимися параллельными каналами (см.

рисунок 10). На основании математического моделирования был сделан вывод о том, что противоточный режим подходит для рекуперации тепла и реализации сверхадиабатического режима конверсии УВ. В результате экспериментальных исследований реактора с чередующимися параллельными каналами с прямоточным направлением потоков была показана возможность конверсии смесей метана с воздухом в синтез-газ [62] при коэффициенте избытка топлива φ в диапазоне 1.8–2.5 (максимально возможное значение φ для распространения пламени в обычных условиях составляет 1.7). Содержание водорода в получаемом синтез-газе было равно 18% при $\varphi = 2.4–2.5$, $u = 125$ см/с (u – линейная скорость потока). Для данных параметров процесса концентрация водорода равна получаемой в реакторе ФГ. В работе [63] рассматривалось окисление пропана воздухом в диапазоне коэффициента избытка топлива $\varphi = 2.4–2.8$ и линейной скорости входящего газа $u=50–300$ см/с в реакторе с чередующимися параллельными каналами с противоточным режимом. При $\varphi = 2.4–2.5$, $u = 125$ см/с полученная концентрация водорода составила 14.5%, при этом концентрация СО (17.2%) превышала концентрацию H_2 (отношение $[H_2]/[CO]$ было равно примерно 0.85).

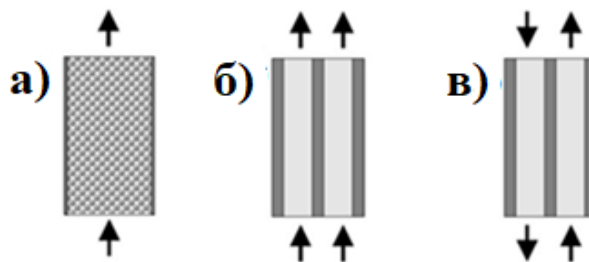


Рисунок 10. Способы реализации сверхадиабатических режимов горения УВ [61]: а) ФГ с инертной пористой матрицей; б) реактор с чередующимися параллельными каналами; в) реактор с прямоточным и противоточным направлением потоков

1.3 Матричная конверсия углеводородов в синтез-газ

По сравнению с рассмотренными выше способами парциального окисления богатых смесей УВ в синтез-газ, преимуществом МК является простота аппаратного исполнения и управления [64-71]. Парциальное окисление УВ газов в матричном конвертере протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа и достаточно термостойкого материала. Такими материалами могут служить перфорированная керамика, различные тугоплавкие пенометаллы, подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина) и т.д. За счет интенсивного радиационного теплообмена между фронтом пламени и поверхностью матрицы происходит интенсивная рекуперация тепла в теле матрицы. В этих условиях температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200–1300 °С, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 800–900 °С, и примерно до такой же температуры разогревается исходная газовая смесь, поступающая во фронт пламени [71]. Согласно [22], матричная конверсия УВ протекает в ламинарном режиме.

В работах [72, 73] предложены модели расчета температур поверхности матрицы и температуры пламени (уходящих продуктов сгорания) на основе рассмотрения балансов энергии, тепловых потоков, а также условия стационарности пламени. Так, в [72] рассмотрен общий случай реализации режима МК метана, при котором температура продуктов сгорания не равна температуре поверхности матрицы, а превосходит ее. На рисунке 11 представлены зависимости температуры поверхности матрицы от температуры пламени при различных значениях параметра B , постоянного для заданных условий:

$$B = \left(\frac{c\rho A\eta}{a^2 T_0 \sigma \gamma \varepsilon} \right)^{1/3}, \quad (9)$$

где $\alpha = 2E/R$, E – энергия активации, ρ – плотность смеси, T_0 – начальная температура смеси, c – эффективная теплоемкость, определяемая при адиабатической температуре горения смеси стехиометрического состава,

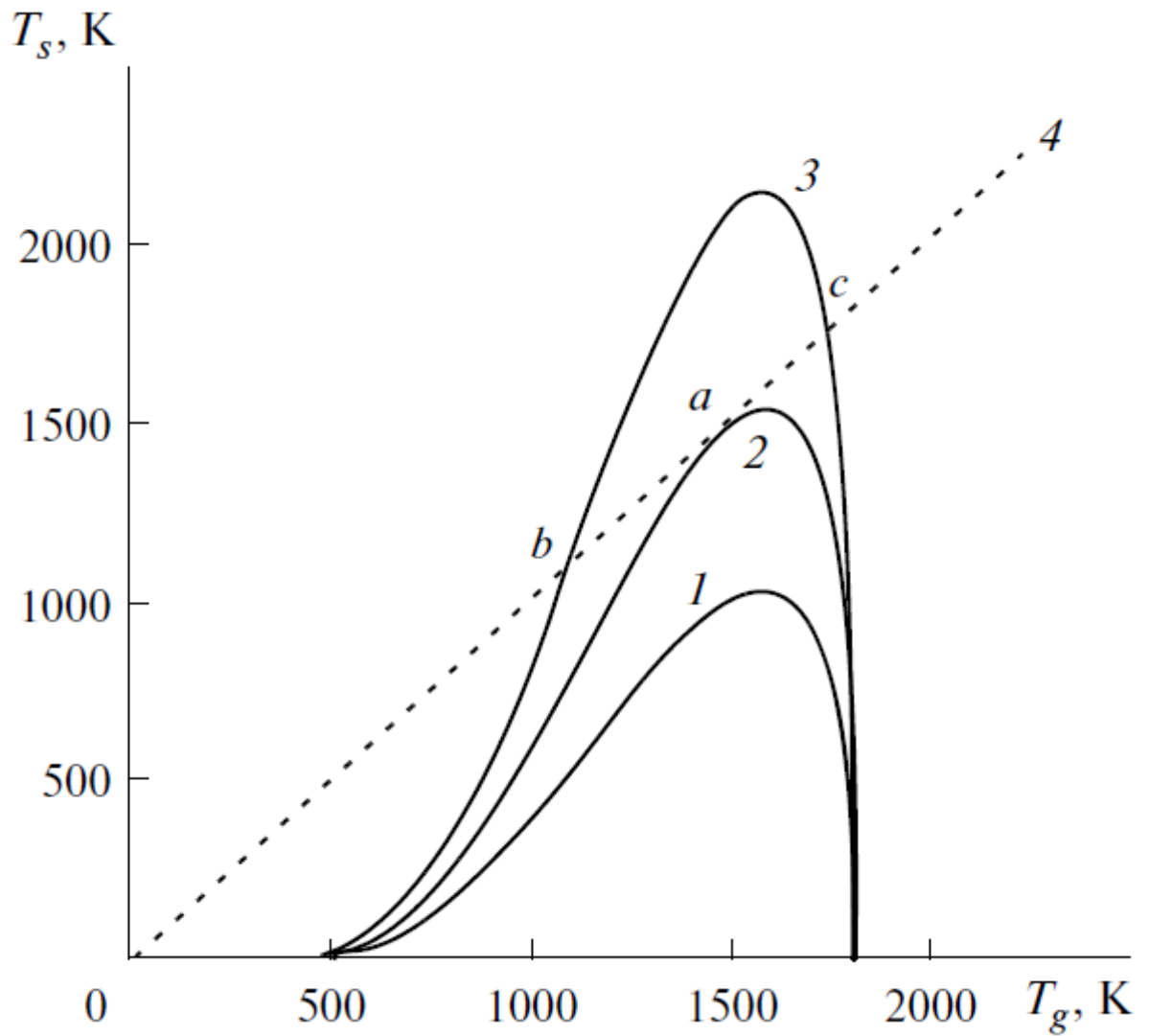


Рисунок 11. Зависимость температуры поверхности матрицы T_s от температуры пламени T_g при адиабатической температуре $T_m = 1800$ К для различных значений параметра B [72]: 1 – $B = 1.44$; 2 – 2.155 ; 3 – $B > 2.15$. Величины: $\eta = 0.4$, $\gamma = 0.25$, $\varepsilon = 1$

σ – постоянная Стефана–Больцмана в законе излучения черного тела, η – проницаемость поверхности матрицы, ε – эффективная излучательная способность матрицы. Для плоской матрицы из металлической сетки величина ε обычно составляет 0.8–0.9. Коэффициент γ равен отношению площади выходного сечения полости матрицы к полной площади поверхностного горения. Для плоской матрицы $\gamma = 1$. Константа A может быть найдена из соотношения

$$U_s = A \left(\frac{T_s}{T_0} \right)^2 \exp \left(- \frac{E}{2RT_g} \right), \quad (10)$$

где U_s – экспериментально известная скорость сгорания смеси стехиометрического состава (32 см/с) в отсутствие потерь ($T_s = T_0$) при адиабатической температуре горения $T_g = T_a = 2230$ К, E – энергия активации. Наилучшее описание эксперимента для богатых смесей УВ достигается при $E = 45000$ кал/моль · град [72].

Зная значение параметра B , можно рассчитать скорость распространения пламени по формуле

$$\omega = \left[\frac{\theta_m - \theta_g}{B} \exp \left(- \frac{1}{\theta_g} \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (11)$$

где $\omega = U/U_a$, U_a – максимальная скорость распространения пламени в отсутствие теплотерь при адиабатической температуре горения T_a , $\theta_m = T_m/\alpha$, $\theta_g = T_g/\alpha$, $\theta_a = T_a/\alpha$.

Если $B > 2.155$, то кривая 3 пересекает прямую 4 в двух точках: b и c , и в интервале между этими точками решение не имеет физического смысла, происходит проскок пламени в камеру смешения. В точке a температура фронта пламени становится равной температуре поверхности, что соответствует режиму горения, когда фронт пламени располагается в матрице под ее

поверхностью. На левой части кривой 1 реализуется режим МК, при котором фронт пламени расположен за матрицей [72]. Следует отметить, что в этом случае температура фронта пламени существенно выше температуры поверхности.

В рамках проведенных ранее исследований был получен экспериментальный задел, показывающий, что на базе МК можно создать компактные реакторы конверсии богатых смесей УВ газов в синтез-газ. При исследовании МК углеводородов в лабораторном масштабе использовались матрицы из различных материалов и конвертеры различной конструкции. Основная часть исследований была посвящена МК сетевого метана. В работе [64] были проведены оценочные эксперименты по использованию пропан-бутановой смеси в качестве сырья, в результате которых было показано, что в лабораторных условиях концентрационные пределы горения пропан-бутановой фракции значительно уже по сравнению с метаном.

В работе [65] было показано, что как увеличение концентрации кислорода в окислителе, так и повышение давления способствует интенсификации МК метана. При проведении экспериментов использовалась пенометаллическая матрица из нихрома Х20Н80 с пористостью $\Pi = 0.9$ и диаметром $d = 49$ мм. В результате проведения процесса с повышенным содержанием кислорода в окислителе был получен синтез-газ с низким содержанием азота (см. рисунок 12). Видно, что при снижении доли балластного азота в окислителе наблюдался рост концентраций целевых компонентов синтез-газа. Следует отметить относительно низкую конверсию метана при высоком содержании азота в окислителе.

Высокое остаточное содержание метана (15 %) при концентрации кислорода в окислителе, равной 40%, может свидетельствовать о нестабильном режиме конверсии при $\alpha = 0.35$. Концентрация водорода практически не

увеличивалась со снижением доли азота в окислителе, а отношение $[H_2]/[CO]$ снизилось до значения меньше 1. Из температурной зависимости (см. рисунок 12 б) видно, что с ростом доли кислорода в окислителе происходит интенсификация процесса: наблюдается рост температуры рабочей стороны матрицы. Эксперименты по оценке влияния давления на МК проводились с использованием в качестве окислителя воздуха ($\alpha = 0.5$) и воздуха, обогащенного кислородом до 30% ($\alpha = 0.4$). В первом случае задавались четыре значения расхода метана: 4.0 л/мин, 6.0 л/мин, 8 л/мин и 10 л/мин для четырех соответствующих значений абсолютного давления $P = 1.0$ атм, 1.5 атм, 2.0 атм и 2.5 атм. А во втором – три значения расхода метана: 4.0 л/мин, 6.0 л/мин и 8 л/мин для соответствующих им трех значений давления $P = 1.0$ атм, 1.5 атм и 2 атм соответственно. Следует отметить, что в лабораторных условиях рост давления и соответствующий рост температуры в системе не привели к изменению селективностей образования продуктов [65].

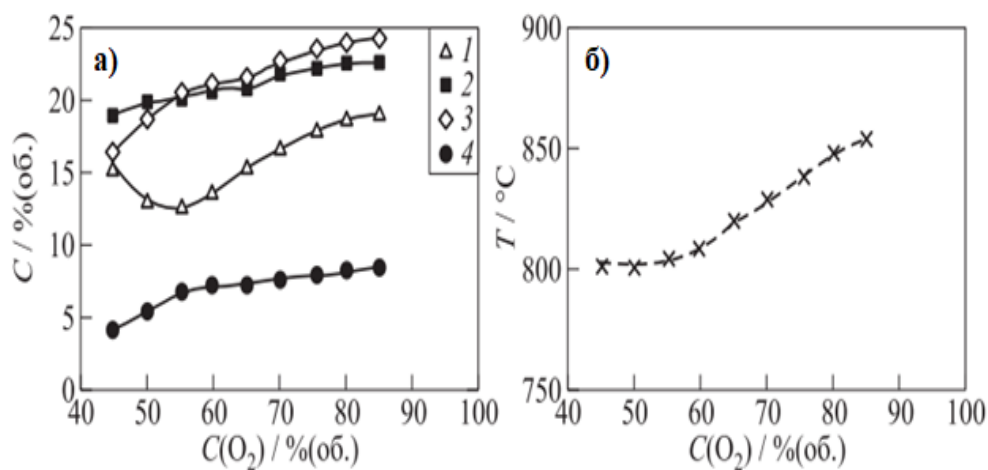


Рисунок 12. Зависимость концентрации основных продуктов конверсии [65]: а) от концентрации кислорода в смеси: 1) CH_4 ; 2) H_2 ; 3) CO ; 4) CO_2 ; б) от температуры

Вывод об отсутствии существенного вклада поверхностных реакций без нанесения на поверхность инертной матрицы каталитически активных компонентов на механизм МК был сделан на основе ряда работ [66-68]. Так, в [66] было показано, что при промотировании поверхности матрицы катализаторами, содержащими Pt (0.03 %мас) и Pd (1.00 %мас), происходит лишь небольшое расширение пределов горения. Однако при использовании благородных металлов в качестве каталитически активных компонентов возрастает выход CO_2 и снижается выход CO и H_2 . Перераспределение концентраций в присутствии нанесенного на поверхность матрицы катализатора свидетельствует об ускорении процесса полного окисления. Никелевые образцы были менее активны [67]. При добавлении 2.5 %масс Ni не наблюдалось никаких изменений, а при добавлении 5 %масс Ni за счет расширения пределов горения были получены более высокие выходы CO и H_2 .

Помимо каталитической активации уменьшение радиационных теплопотерь оказывает существенное влияние на расширение пределов горения УВ в условиях МК. Авторами [69] проводилась МК при противоточной схеме рекуперации тепла (см. рисунок 13).

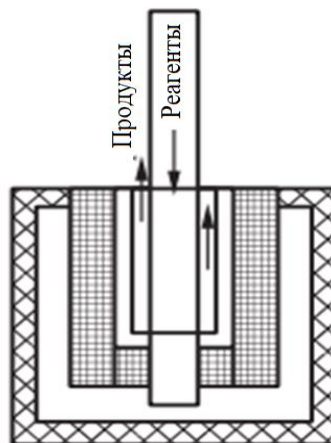


Рисунок 13. Схема риформера с рекуперацией тепла отходящих газов [69]

Состав топлива варьировался с замещением метана диоксидом углерода от 100% CH_4 до 80% $\text{CO}_2 + 20\% \text{CH}_4$. Время пребывания реагирующей смеси находилось в диапазоне 0.025–0.030 с. Отношение $\text{O}_2:\text{CH}_4$ было равно 1.05. За счет запираания инфракрасного (ИК) излучения и рекуперации тепла отходящих газов удалось осуществить МК в среде инертного разбавителя (CO_2) без активации поверхности матрицы катализатором

1.4 Моделирование процессов горения углеводородов в условиях матричной конверсии

1.4.1 Моделирование термодинамики

Реальное распределение продуктов МК углеводородных газов определяется кинетическими закономерностями процесса, протекающего по радикально-цепному механизму. Однако предварительный термодинамический анализ позволяет оценить предельные концентрации продуктов, которые могут образовываться при достижении равновесия в заданных условиях проведения процесса [70].

Термодинамический анализ парциального окисления богатых смесей метана в условиях МК был проведен в работах [74,75] (см. рисунок 14). При проведении анализа использовалась программа расчета термодинамического равновесия TERRA [70]. Авторами [75] было показано, что в этих условиях можно выделить две области: область I, в которой твердый углерод не образуется, и область II образования твердого углерода. Видно, что диапазон рабочих температур и значений $\psi = [\text{O}_2]/[\text{CH}_4]$ МК метана относится к области I, в которой кислород и метан конвертируются практически полностью, твердый углерод отсутствует, основными продуктами парциального окисления метана являются CO , H_2 , CO_2 и H_2O .

1.4.2 Моделирование кинетики

Окисление УВ в газовой фазе протекает по разветвленно-цепному механизму, который может быть записан в виде системы уравнений, называемой кинетической моделью процесса. Разработка детальных кинетических механизмов развивается по мере идентификации участвующих в процессе промежуточных продуктов и радикалов, их последующего добавления в кинетические схемы. На основе многообразия промежуточных стабильных молекул и радикалов в реакциях окисления и горения для высших УВ предлагаются детальные механизмы, содержащие сотни компонентов и тысячи реакций. Эти механизмы были успешно применены для прогнозирования различных эффектов горения УВ, в том числе для анализа парциального газофазного окисления УВ при высоких температурах [76].

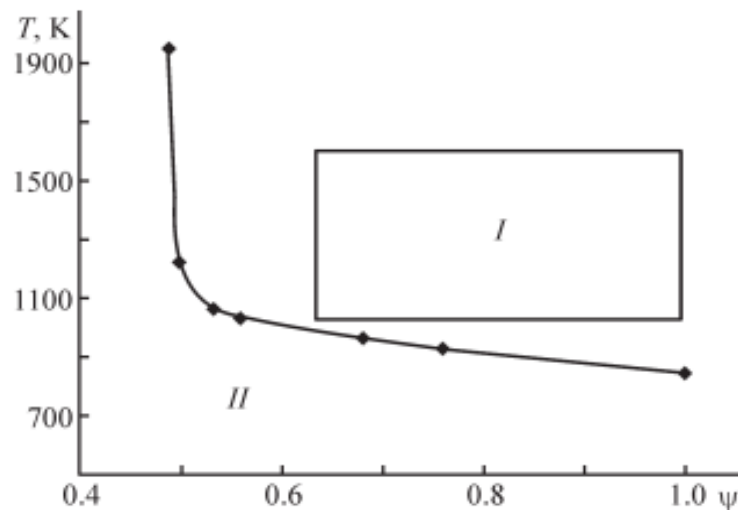


Рисунок 14. Зависимость температуры начала появления в составе равновесных продуктов твердого углерода от $\psi=[O_2]/[CH_4]$ [74]. Прямоугольником выделен диапазон рабочих температур и значений ψ , при которых может осуществляться МК. В области I не образуется твердый углерод, в области II – образуется

Наиболее популярными кинетическими моделями для описания парциального газофазного окисления УВ являются GRI-Mech 3.0 (53 компонента, 325 элементарных стадий) [77] и Natural Gas III (NUI Galway) (289 компонентов, 1580 элементарных стадий) [78]. Также применяются механизмы Rasmussen 2008 (22 компонента и 67 элементарных стадий) [79], механизм Konnov (100 компонентов, 1140 элементарных стадий) [80], San-Diego (46 компонентов, 335 элементарных стадий) [81], USC-Mech-2 (111 компонентов, 884 элементарные стадии) [82], USC C₁-C₃ (70 компонентов, 463 элементарные стадии) [83].

Существуют модели, которые могут одновременно описывать процессы, протекающие в газовой фазе и на поверхности. Например, в работе [84] проводилось математическое моделирование ПОМ с использованием гомогенно-гетерогенного механизма (см. рисунок 15).

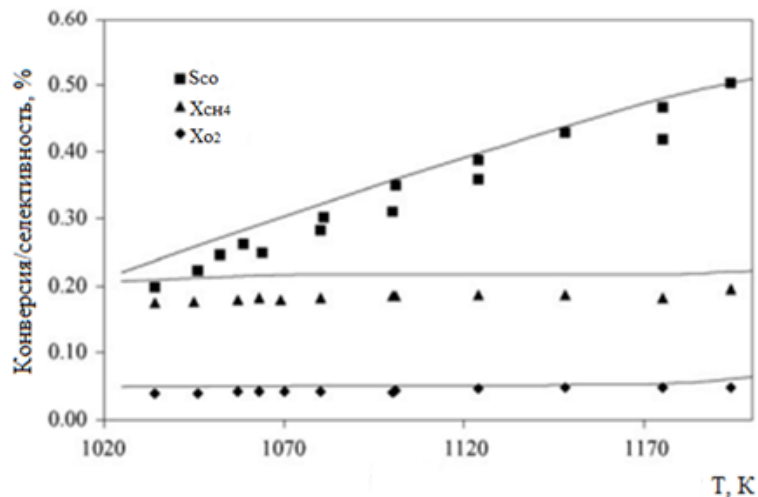


Рисунок 15. Сравнение экспериментальных (символы) и расчетных (линии) зависимостей показателей ПОМ от температуры [84]: ■ – селективность образования CO; ▲ – степень превращения кислорода; ◆ – степень превращения метана. Отношение CH₄/O₂ = 2.5, скорость входного потока 10 м/с, начальная температура 600 К, давление 1.3 бар

Блок гетерогенных реакций на Pt-содержащем катализаторе состоял из 36 прямых элементарных стадий для 11 адсорбированных компонентов и 5 газофазных компонентов. Блок гомогенных реакций был получен сокращением модели, состоящей из 1428 прямых элементарных стадий для 146 компонентов. Уменьшение количества стадий кинетической схемы проводилось для упрощения проведения вычислительной гидродинамики (CFD-моделирование). В итоге количество прямых элементарных стадий, протекающих в газовой фазе, удалось снизить до 150 для 30 компонентов. Результаты расчета ПОМ на Pt-катализаторе сравнивались с литературными экспериментальными данными. Было показано удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными результатами.

Гетерогенно-гомогенные модели парциального окисления метана имеют несомненный теоретический и практический интерес. Однако МК метана преимущественно протекает в газовой фазе. Данный вывод основан на следующих предпосылках:

1. Как уже было отмечено выше [72], в общем случае реализации режима МК метана температура продуктов сгорания значительно, минимум на 100 К превышает температуру поверхности матрицы, что однозначно указывает на то, что основное тепловыделение происходит в газовой фазе за поверхностью матрицы.

2. Эксперименты на различных металлических и керамических матрицах [71] показали отсутствие заметных различий в режиме процесса и составе образующихся продуктов, что позволяет исключить заметный каталитический вклад матрицы в процесс.

3. В работах [67, 69] было показано, что нанесение активного катализатора на матрицу, способствуя расширению пределов горения метана, приводит к снижению выхода синтез-газа и образованию продуктов глубокого

окисления. При этом каталитическая активация матрицы не влияет на газофазные процессы в послепламенной зоне.

4. Вывод о том, что скорость дегидрирования этилена в ацетилен существенно превосходит скорость образования сажи из ацетилена сделан на основе экспериментально полученного материального баланса процесса по углероду, который сводится с точностью примерно 1 масс. %, что является верхним пределом выхода сажи.

Поэтому в настоящей работе моделирование кинетики процессов парциального окисления УВ проводилось без учета влияния вклада поверхностных реакций.

Одной из задач кинетического моделирования МК углеводородов является поиск путей снижения содержания непредельных УВ в получаемом синтез-газе. Присутствие этилена и ацетилена в получаемом синтез-газе нежелательно. Они являются предшественниками сажи, которая может образовываться за счет термических превращений в газовой фазе [85] и на поверхности реактора [86]. Следует отметить, что согласно данным [85] ацетилен является основным прекурсором образования сажи, так как для диапазона температур, соответствующих МК (1000–1200 °С), скорость дегидрирования этилена в ацетилен существенно выше скорости образования сажи из ацетилена. Поэтому модель, применяемая для описания МК метана, должна содержать подробные блоки реакций, связанных с образованием и расходом непредельных соединений C_2 – C_4 .

Так, в [76] представлено сравнение кинетических схем GRI-Mech 3.0, San-Diego с экспериментальными результатами газофазного ПОМ в турбулентном диффузионном пламени. Было показано, что при использовании схемы San-Diego характер полученной зависимости концентрации ацетилена по длине реактора согласуется с экспериментальным. Однако полученные значения

содержания C_2H_2 были занижены. В случае схемы GRI-Mech 3.0 наблюдалось качественное отличие от экспериментальных данных. Наблюдалось завышение концентрации ацетилена по сравнению с экспериментальными результатами. Авторы объясняют это тем, что в оригинальной схеме скорость элементарной стадии расщепления ацетилена



была занижена. Исходя из этого, в работе [76] модифицировали модель GRI-Mech 3.0, изменив на основе литературных данных параметры уравнения Аррениуса, описывающие константу скорости

$$k = 1.326 \times 10^{13} T^{0.11} \exp(-10059 \text{ кал}/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (13)$$

Такая модификация позволила добиться лучшего совпадения расчетных результатов с данными экспериментов. Следует отметить, что все схемы, использованные для расчетов в [76], занижали конверсию метана.

В работе [87] проводилось сравнение механизмов Rasmussen 2008 и GRI-Mech 3.0 с результатами экспериментов ПОМ в разбавленных азотом смесях при температурах 1270–1767 К и отношении $CH_4/O_2 = 1-2$. При проведении кинетического анализа использовался температурный профиль, полученный CFD-моделированием. Было показано, что экспериментальные результаты согласуются с расчетными данными. Для механизма Rasmussen 2008 наблюдается лучшее согласие, чем для GRI-Mech 3.0. Единственным исключением из всех трендов для обеих моделей является температурная зависимость концентрации этилена, который, как это было отмечено выше, является интермедиатом при образовании ацетилена.

Моделирование кинетики парциального окисления метана проводилось в [88] для условий ФГ: коэффициент избытка топлива $\varphi = 2.4 - 2.6$, тепловая мощность $W = 1540 \text{ кВт}/\text{м}^2$. На основе полученных экспериментальных результатов была оценена работоспособность следующих кинетических схем

[88]: модель Konnov, модифицированная в [89], GRI-Mech 3.0, Leeds, San-Diego, USC-Mech-2, USC C1-C3. При использовании схемы [89] было получено наиболее близкое согласие расчетных концентраций целевых компонентов синтез-газа (H_2 и CO) с экспериментальными результатами. Однако в случае концентрации ацетилена модель [89] показала завышение результатов примерно в 2.5 раза. Лучшего соответствия концентрации ацетилена удалось достичь, используя механизм San-Diego (концентрация ацетилена была занижена примерно в 1.5 раза).

В работе [90] моделировали процесс парциального окисления метана в ацетилен, используя схему NUI Galway (2008), которая содержит 1580 элементарных стадий для 289 компонентов [91] и является ранней версией схемы [78]. Авторы [90] показали, что эта модель подходит лучше для моделирования кинетики парциального окисления богатых смесей метана по сравнению с GRI 3.0 и GRI 486. Так, при использовании схемы [91] было получено наиболее точное совпадение расчетных результатов с экспериментальными данными по задержкам воспламенения богатых смесей метана, показано наиболее точное совпадение по концентрациям целевых продуктов синтез-газа. Также авторы [90] отметили, что модель [91] включает в себя подробные и проверенные множеством экспериментов данные по термодинамике парциального окисления богатых смесей метана.

В работах [92–94] представлено подробное обсуждение применения моделей GRI-Mech 3.0 и NUI Galway для кинетического моделирования парциального окисления УВ в синтез-газ и этилен для близких к МК условий (температура, отношение реагентов). Так, в [94] показано, что детальный кинетический механизм Natural Gas III (NUI Galway) демонстрирует наилучшее соответствие экспериментальным результатам по образованию целевых компонентов синтез-газа и расходованию ацетилена.

Качественная модель, которую можно было бы применять для моделирования МК метана, должна также адекватно описывать и все остальные процессы окисления углеводородов в данном диапазоне условий, поэтому ее проверка должна осуществляться с использованием всех достоверных экспериментальных результатов по окислительным процессам в области умеренных температур, включая величину задержки воспламенения различных соединений. Такая комплексная проверка показывает, что на сегодня среди всех рассмотренных моделей наиболее соответствующей экспериментальным результатам, включая воспламенение углеводородов, является NUI Galway.

Расчеты задержек воспламенения ацетилена с использованием детальных кинетических схем были произведены в [95]. Полученные результаты сравнивались с данными экспериментов, проведенными в ударных трубах: в температурном диапазоне 1133–2094 К, коэффициенте избытка топлива 0.06–2, содержании аргона или азота от 89.4 %об до 98.6 %об, давлении 1.2–1.3 бар (в большинстве случаев). Расхождение результатов расчета для схемы NUI Galway относительно экспериментальных данных составило 1.6 %.

Природный попутный нефтяной газы являются композициями УВ, поэтому возможность моделирования процессов, протекающих при окислении богатых смесей гомологов метана, является преимуществом механизма NUI Galway. Так, для этой схемы в работе [96] было показано, что полученные результаты компьютерного моделирования самовоспламенения бинарных и тройных смесей метана с легкими алканами C_2 – C_5 и воздухом при стехиометрическом составе, начальных температурах от 800 до 1000 К и атмосферном начальном давлении удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Для условий МК в [97] проводилось моделирование кинетики газофазного парового риформинга метана с использованием различных моделей: Konnov,

San-Diego и Natural Gas III. Результаты представлены на рисунке 16. Видно, что характер распределения продуктов по длине реактора не зависит от выбранной модели. В настоящее время отсутствуют работы, посвященные паровому риформингу метана в газовой фазе. Поэтому, несмотря на некоторое отличие временных характеристик, необходимо выделить общий тренд расходования ацетилена и конверсий реагентов по длине реактора. Важно, что модель NUI Galway позволяет успешно описывать процессы парового риформинга, который протекает в отсутствие кислорода.

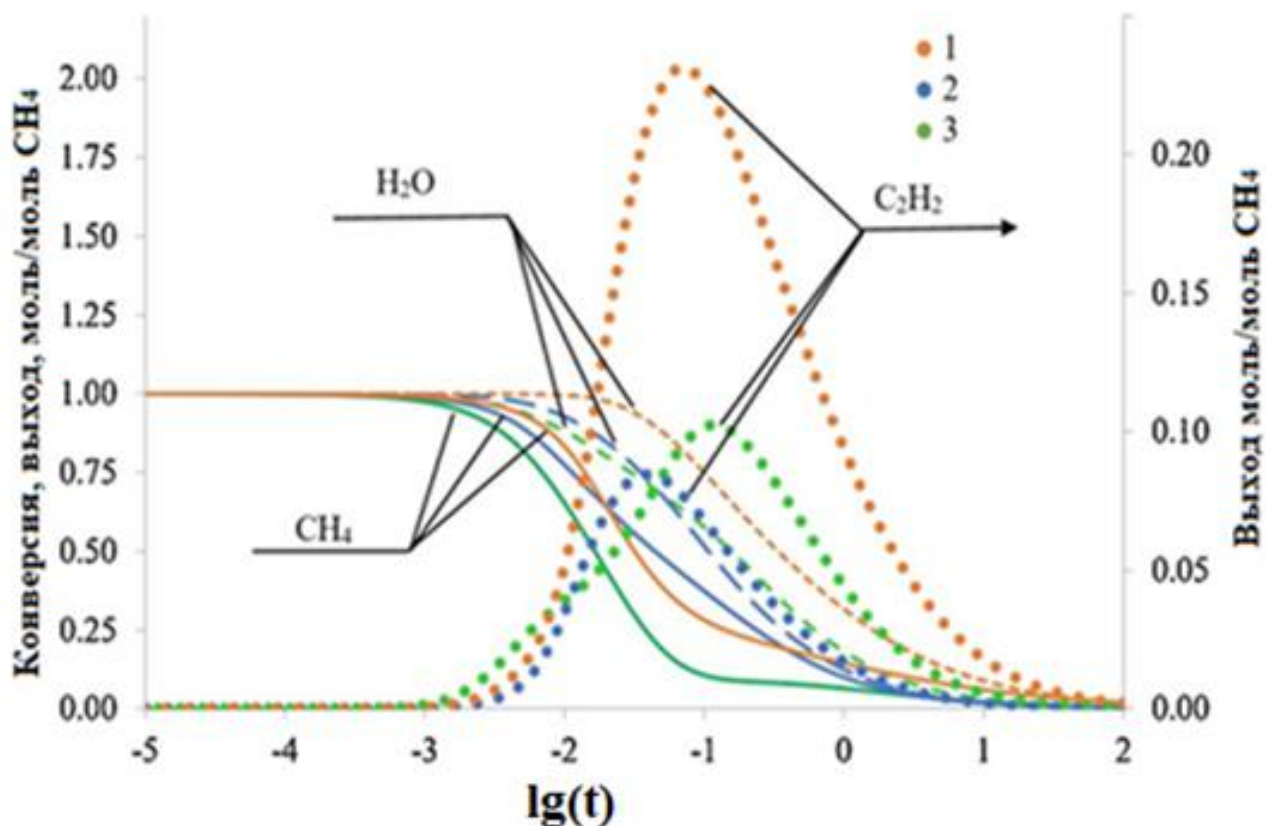


Рисунок 16. Расчет зависимости конверсии реагентов и выхода ацетилена от логарифма времени пребывания реакционной смеси в реакторе [91]: 1 – NUI Galway [77]; 2 – San Diego [81]; 3 – Konnov [80]. Температура 1600 К, отношение $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1:1$

В работе [98] схема NUI Galway была применена для моделирования кинетики некаталитического углекислотного риформинга метана в диапазоне температур, соответствующих МК метана (см. рисунок 17). Видно, что процесс углекислотного риформинга метана начинает протекать с заметной скоростью при температурах свыше 1400 К. Также следует отметить, что характер зависимостей принципиально не изменяется с увеличением температуры.

Таким образом, современная схема Natural Gas III (NUI Galway) позволяет описывать процессы риформинга как углекислотного, так и парового, кинетику образования и расходования ацетилена. В процессе разработки этой кинетической схемы были предложены и усовершенствованы различные варианты, то есть произошла определенная эволюция механизма. В настоящее время механизм содержит блоки окисления УВ вплоть до C_5 , позволяет моделировать протекающие при окислении богатых смесей УВ процессы с

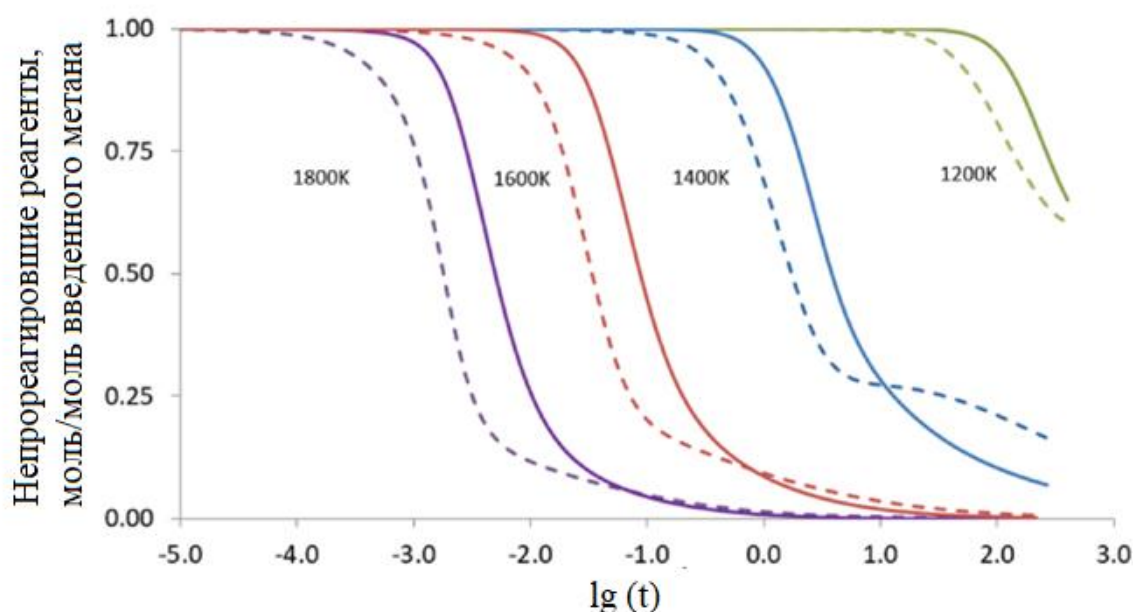


Рисунок 17. Зависимости содержания непрореагировавших реагентов (моль/моль введенного метана) от логарифма времени пребывания реакционной смеси [98]: пунктирные линии – CH_4 , сплошные линии – CO_2 . Отношение $[CH_4]_0/[CO_2]_0 = 1:1$, температура 1200–1800 К

высокой точностью, был проверен экспериментальными данными по окислению легких УВ в ударных трубах и машинах быстрого сжатия для следующих условий: $T = 770\text{--}1580\text{ К}$, $P = 101\text{--}5050\text{ кПа}$, $O_2/CH_4 = 1.0\text{--}4.0$. Сопоставление получаемых с его использованием результатов с экспериментами позволяет сделать вывод, что последние версии Natural Gas III (NUI Galway) являются наиболее приемлемыми из представленных в настоящее время в литературе механизмов для качественного моделирования кинетики окисления УВ в области умеренных температур, в том числе в условиях МК.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Описание установок матричной конверсии углеводородных газов

2.1.1 Демонстрационный стенд

Основная часть экспериментов проводилась на демонстрационном стенде, схема которого представлена на рисунке 18. Использовались два варианта конструкции конвертера (см. рисунок 19): конвертер высокого давления (КВД) и конвертер низкого давления (КНД). В КВД были установлены изготовленные из пресованной фехральной проволоки круглые матрицы диаметром 200 мм и толщиной 8 мм. В КНД использовались

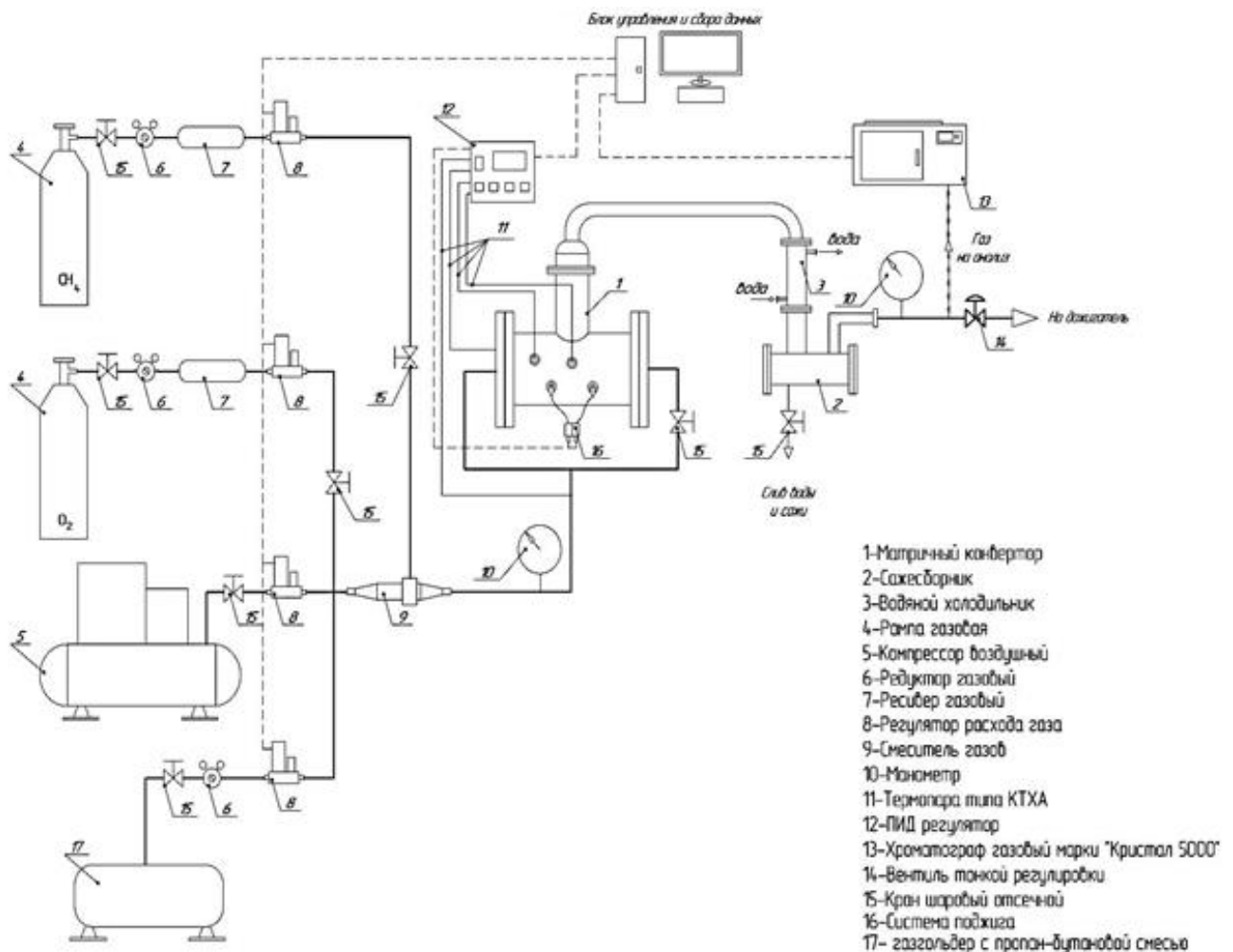


Рисунок 18. Схема экспериментального стенда матричной конверсии УВ высокого давления [99, 100]

квадратные матрицы со стороной 250 мм различной толщины, изготовленные из разных материалов. После нескольких серий испытаний МК метана был сделан вывод о том, что оптимальным материалом для изготовления матриц является подпрессованная фехрелевая проволока (ПФП), которая обладает лучшими эксплуатационными характеристиками. Все экспериментальные результаты, представленные в настоящей работе, были получены с использованием матриц, изготовленных из ПФП. Диаметр проволоки, используемой в ПФП, составлял 0.1–0.2 мм. Толщина матриц в демонстрационных конвертерах была 8 мм, в лабораторном конвертере – 4 мм.

В обоих случаях для снижения краевых эффектов [71], особенно существенных для квадратных матриц, на входной стороне матриц установлены пластины из нержавеющей стали с круглыми отверстиями в центре диаметром 100.0 мм или 150.0 мм. Длина камеры смешения в КВД – 120.0 мм, расстояние от матрицы до экрана – 52.5 мм, а расстояние между экранами двух матричных блоков в КВД – 25.0 мм.

Удельный расход исходной смеси на 1 см² площади: в КВД при конверсии пропан-бутановой смеси воздухом 19.1–54.6 нл/(см²·ч); при окислении метана техническим кислородом 20.7–22.9 нл/(см²·ч); при окислении метана воздухом для КВД и КНД максимальный удельный расход

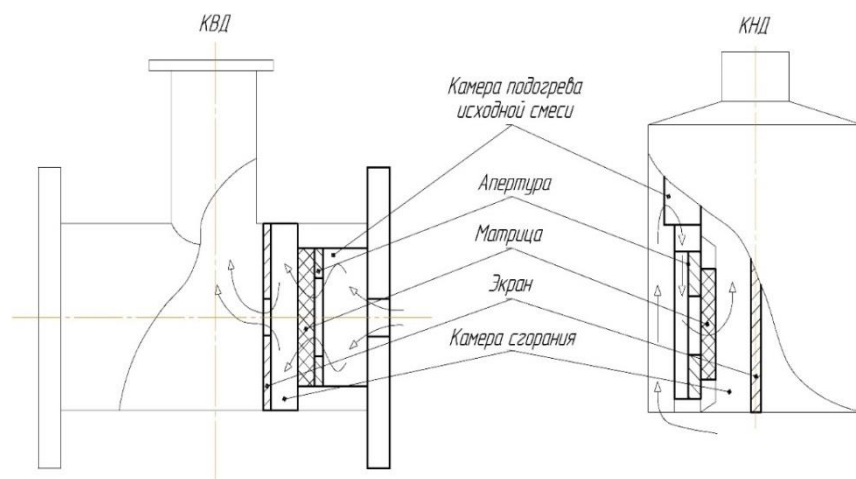


Рисунок 19. Схемы КВД и КНД [75]

исходной смеси примерно равен $100 \text{ нл}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ и $150 \text{ нл}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ соответственно.

Поджиг смеси осуществлялся высоковольтной свечой. Расход воздуха, метана, пропан-бутановой смеси, технического кислорода задавался регуляторами расхода газа 8 (Bronkhorst High-Tech, Руурло, Нидерланды). Регуляторы расхода работали в диапазоне 15–85% от номинальной мощности. На линии подачи исходного сырья был установлен смеситель 9, где за счет тангенциальной подачи окислителя в поток УВ происходила турбулизация потока и последующее эффективное перемешивание реагентов. Полученный синтез-газ охлаждался в водяном холодильнике 3 типа «труба в трубе». В межтрубное пространство холодильника подавалась вода, а в трубное пространство поступал влажный синтез-газ. Смесь сконденсировавшейся воды и сажи собиралась в сажесборнике 2.

В экспериментах, где в исходную смесь подавался водяной пар, расход пара регулировался измерением массового расхода воды, подаваемой насосом. Схема генерации пара и расположение термопар в КВД представлена на рисунке 20.

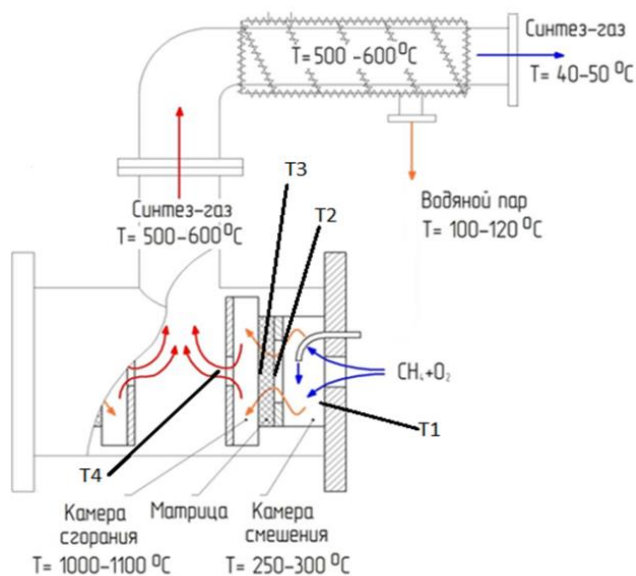


Рисунок 20. Схема газовых потоков, рекуперации тепла, генерации пара и расположения термопар в конвертере высокого давления [99]

Подача пара в КВД осуществлялась через штуцер, расположенный во фланце конвертера. Генерация пара происходила за счет тепла отходящих продуктов конверсии. Температура различных зон реактора измерялась четырьмя высокотемпературными термопарами типа КТХА (ООО «Производственная компания «Тесей», г. Обнинск, РФ) диаметром 1 мм. Регистровалась температура газового потока перед матрицей (T_1), температура входной стороны матрицы (T_2), температура у рабочей поверхности матрицы (T_3) и температура выходящего из матричного блока синтез-газа (T_4).

2.1.2 Лабораторный стенд

Помимо указанного выше демонстрационного стенда, в ходе работы использовалась лабораторная установка МК. Лабораторный конвертер включает в себя два симметрично расположенных друг напротив друга матричных блока. Дизайн данного конвертера подобен КВД. В лабораторном конвертере отсутствовали экраны, термопарами измерялись только температуры рабочей и нерабочей стороны матрицы. Диаметр матриц в лабораторном конвертере был равен 2.54 см. Удельный расход исходной смеси на 1 см² площади в лабораторном конвертере был равен 36.6 нл/(см²·ч)

2.1.3 Совмещенная установка матричной и паровой конверсии углеводородов

В данной установке совмещен демонстрационный стенд (КВД) и каталитический реактор паровой конверсии образующегося СО. Схема совмещенной установки представлена на рисунке 21. Пропан-бутановая смесь подается из газгольдера. Воздух подается компрессором. Продукты МК открытием шарового крана КШ2 подаются на каталитический блок совмещенной установки. Расход газа, проходящего через каталитический блок, задается игольчатым вентилем В2 и измерялся газовыми часами. Давление в блоке МК задается игольчатым вентилем В1. Генерация пара, подаваемого в каталитический реактор паровой конверсии, осуществляется в теплообменнике ТО за счет тепла отходящих продуктов МК. Регулировка

расхода пара осуществляется изменением расхода воды, подаваемой насосом. После дросселирования на игольчатом вентиле В2 водородсодержащий газ отделяется от воды в сепараторе С2.

Производительность каталитического реактора паровой конверсии составляла до 1 $\text{нм}^3/\text{ч}$ по входящему синтез-газу. В качестве исходного УВ сырья использовалась пропан-бутановая смесь марки «СПБТ» по ГОСТ 20448-90. Каталитический реактор паровой конверсии был загружен промышленным катализатором паровой конверсии УВ НИАП-18.

2.2 Методика анализа реагентов и продуктов

Газовые смеси анализировались двумя приборами: газовым хроматографом «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк»,

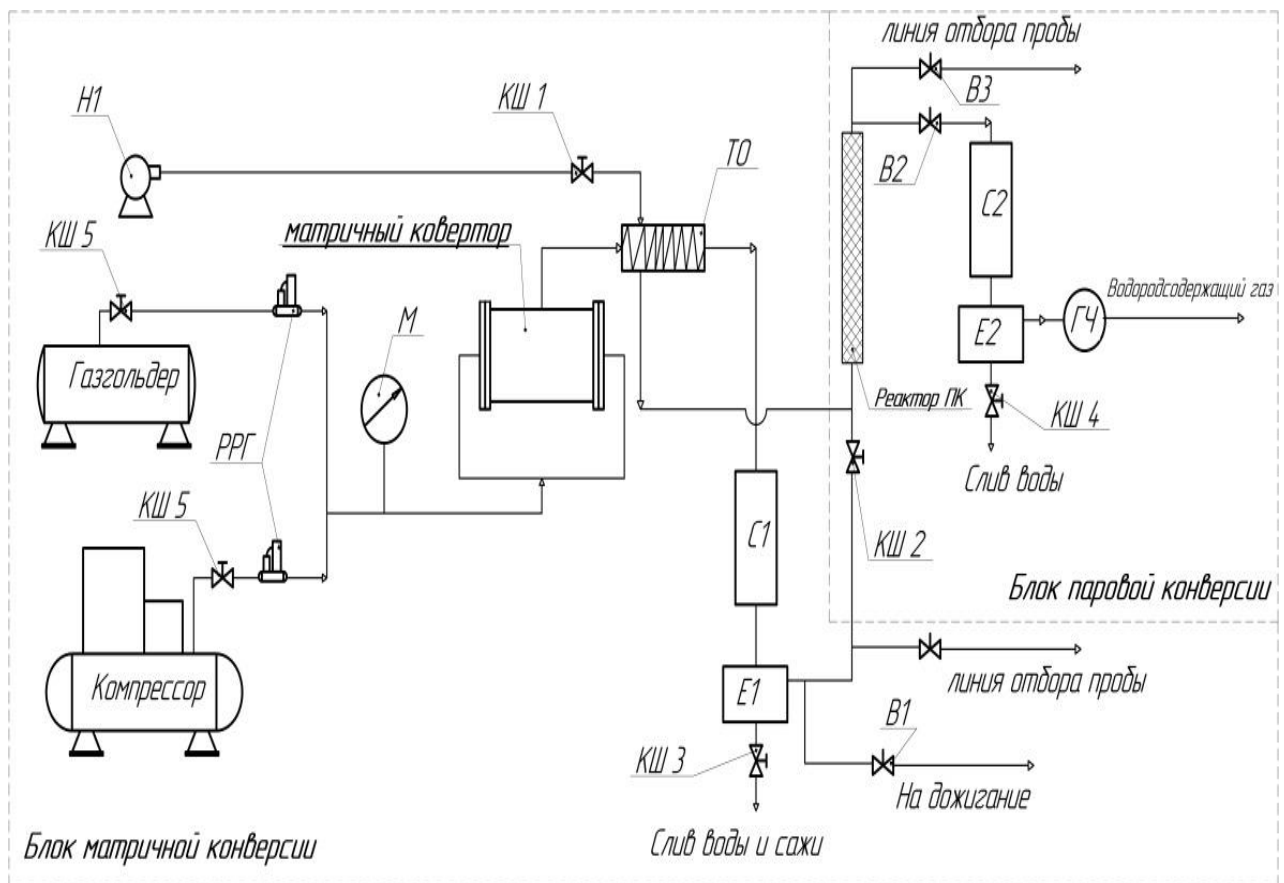


Рисунок 21. Схема совмещенной установки матричной и паровой конверсии легких УВ [100]: М – манометр, РРГ – регулятор расхода газа, Н1 – дозирующий насос, КШ – шаровой кран, В – вентиль тонкой регулировки, ГЧ – газовые часы, С1 и С2 – сепараторы, Е1 и Е2 – емкости для сбора воды

Йошкар-Ола, РФ) и стационарным газоанализатором SWG 200⁻¹ (MRU GmbH, Хайльбронн, Германия).

Оснащенный тремя параллельными аналитическими каналами хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2» позволяет одновременно регистрировать все основные компоненты газовых потоков. В канале с пламенно-ионизационным детектором анализировались УВ C₁₋₅. В двух каналах с детекторами по теплопроводности анализировались CO₂ (ДТП-2) и H₂, O₂, N₂, CH₄, CO (ДТП-1). Для ввода проб применялись автоматические краны-дозаторы. Объем пробы в канале ПИД-1 был равен 0.1 мл, в каналах ДТП-1 и ДТП-2 – 1 мл. Канал ПИД: температура детектора 200 °С; расход водорода 20 мл/мин; расход газа-носителя (гелий) 45 мл/мин; деление потока 1/10; колонка PLOT с пористым слоем сорбента GS-GASPRO, 60 м x 0.32 мм, 113-4362. Канал ДТП-2: расход газа-носителя (гелий) 20 мл/мин; колонка СаХ80/100 меш, длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм; температура детектора 200 °С. Канал ДТП-1: расход газа-носителя (аргон) 20 мл/мин; колонка Nauser R 80/100 меш, длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм; температура детектора 200 °С. Хроматографический анализ проводился при программированном режиме термостата колонок: поддержание температуры 80 °С в течение 10 мин, далее нагрев до 180 °С со скоростью 10 °С/мин. Погрешность измерения составляла 6 отн. %. На рисунке 22 представлены хроматограммы, полученные при калибровке хроматографа.

Стационарный газоанализатор SWG 200⁻¹ (см. рисунок 23) позволяет измерять концентрации основных компонентов получаемого синтез-газа (H₂, CO, CO₂, O₂, CH₄) в режиме online. В газоанализаторе SWG 200⁻¹ используются ИК модули для детектирования H₂, CO, CO₂, CH₄; на электрохимическом модуле определяется O₂.

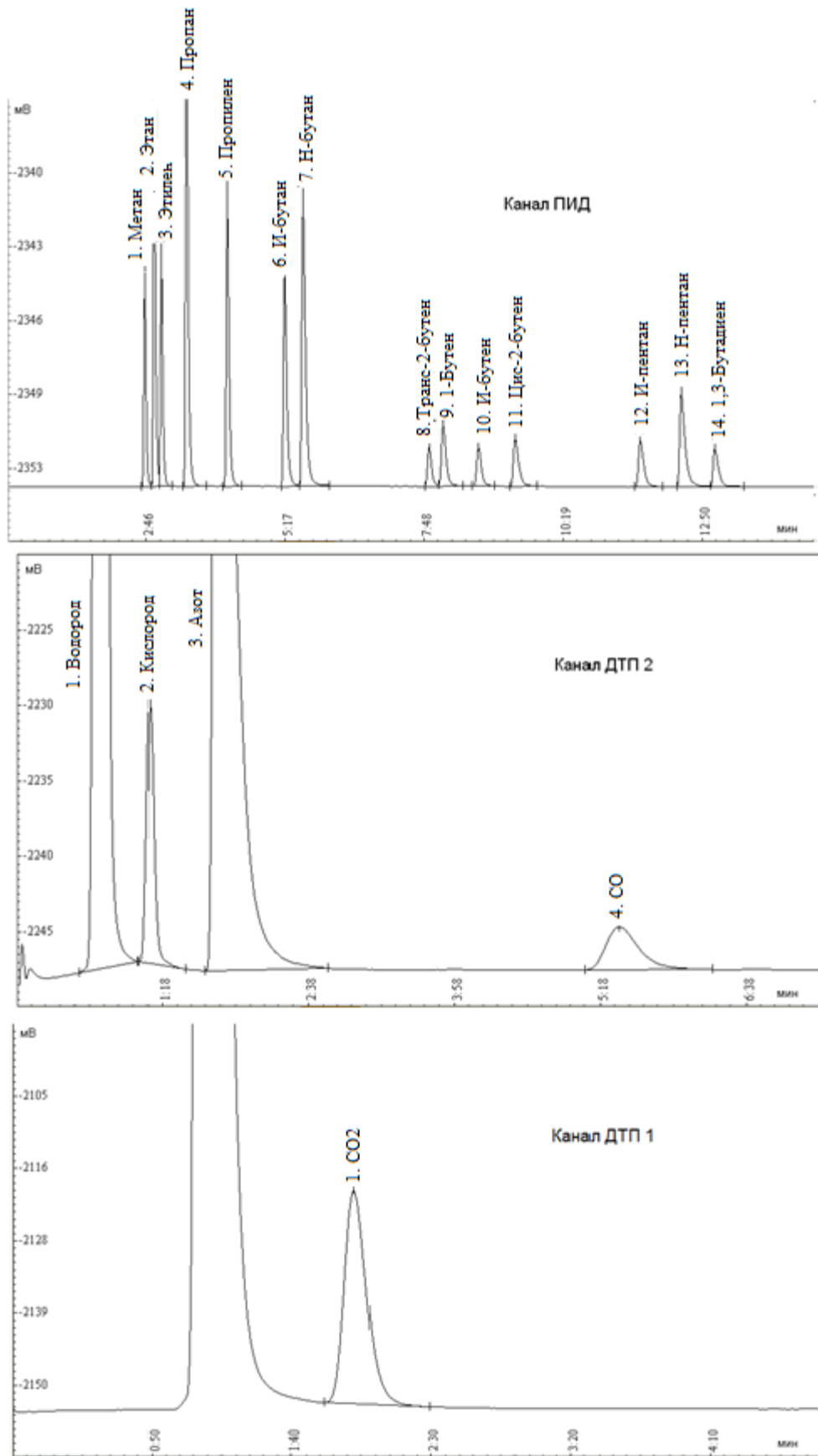


Рисунок 22. Хромотограммы, полученные при калибровке хромотографа: канал ПИД - смесь №1; каналы ДТП-1 и ДТП-2 – смесь №2

Составы используемых калибровочных смесей приведены в таблице 1. Для калибровки ацетилена применялась отдельная газовая смесь состава: 5 %мол C_2H_2 + 95 %мол N_2

Таблица 1. Составы калибровочных газовых смесей в мольных процентах

Смесь №1		Смесь №2	
Компонент	%мол	Компонент	%мол
метан	5.10	H_2	3.05
этан	4.92	O_2	2.13
этилен	2.86	N_2	89.20
пропан	5.14	CO	2.11
пропилен	3.02	CO_2	0.50
и-бутан	1.93	метан	3.01
н-бутан	2.85	-	-
транс-2-бутен	0.42	-	-
1-бутен	0.82	-	-
и-бутен	0.52	-	-
цис-2-бутен	0.64	-	-
и-пентан	0.50	-	-
н-пентан	0.95	-	-
1.3-бутадиен	0.52	-	-



Рисунок 23. Фотография газоанализатора SWG 200⁻¹

2.3 Расчет параметров матричной конверсии

Степень превращения реагентов X рассчитывалась по формуле

$$X = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot \frac{C_1(N_2)}{C_0(N_2)} 100\%, \quad (14)$$

где C_0 — исходная концентрация реагента, C_1 — концентрация реагента на выходе, $C_0(N_2)$ — концентрация азота на входе в конвертер, $C_1(N_2)$ — концентрация азота в выходящем газе МК. Поправка на азот необходима для оценки изменения объема реагирующей смеси. Следует отметить, что азот в этих условиях является инертным газом, так как температура при окислении богатых смесей УВ в условиях МК недостаточна для образования оксидов азота.

В случае МК пропан-бутановой смеси для оценки отклонения исходной смеси от стехиометрии использовалось отношение $[O_2]/\Sigma C$ вместо коэффициента избытка окислителя α . Данное отношение характеризует состав топливовоздушной смеси, подаваемой на вход матричного конвертера, и рассчитывается как отношение концентрации кислорода к сумме атомов углерода. Сумма атомов углерода рассчитывается по формуле

$$\Sigma C = C_{\mu}(CH_4) + 2C_{\mu}(C_2H_6) + 3C_{\mu}(C_3H_8) + 4C_{\mu}(C_4H_{10}), \quad (15)$$

где C_{μ} — мольная концентрация УВ в исходной смеси МК.

2.4 Методика моделирования кинетики

Как уже было указано выше, в общем случае температура продуктов сгорания не равна температуре поверхности матрицы, а превосходит ее [72]. Кроме того, при диаметре термопары 1 мм экспериментально невозможно детектировать температуру пламени. В ходе испытаний получены показания с термопары Т3, упирающейся в рабочую поверхность матрицы, и термопары Т4, расположенной между экранами. Поэтому расчеты проведены для сетки температур 1500, 1600, 1700 К с использованием модели реактора идеального вытеснения (РИВ).

Выбор реактора был сделан на основе диффузионного критерия Пекле, который рассчитывается по формуле

$$Pe_d = \frac{U \cdot l}{D}, \quad (16)$$

где U – линейная скорость, l – длина реактора, D – коэффициент диффузии. Если $Pe > 10$, то реактор описывается как РИВ [101].

При расчете подача исходной смеси была задана как 5 нм³/ч для одного матричного блока (диаметр матрицы 15 см): 2 нм³/ч O₂ и 3 нм³/ч CH₄. Результаты расчета критерия Пекле представлены в таблице 2, в которой для разных температур также указаны расстояния реакционных зон в реакторе (окислительной и зоны риформинга), начальные скорости исходной смеси, коэффициенты диффузии исходной бинарной смеси метана и кислорода, рассчитанные по методике [102]. Длина реактора была выбрана как расстояние от рабочей поверхности матрицы до центра конвертера. Длина окислительной зоны соответствует расстоянию, за которое рассчитанная степень превращения кислорода достигает 98.0 % (см. рисунок 24). Длина зоны риформинга соответствует разнице между длиной реактора и длиной окислительной зоны. Скорость смеси для указанных температур (для нормальных условий $U = 7.86$ см/с) и длина окислительной зоны определялись в программном пакете Chemical Workbench [103] с использованием кинетической схемы Nui Galway [78] (см. рисунок 24).

Видно, что температура принципиально не влияет на характер расходования кислорода, а сказывается только на продолжительности процесса. На основании проведенных расчетов можно сделать допущение (см. таблицу 2), что матричный конвертер в случае температур до 1600 К представляет собой РИВ как для окислительной зоны, так и для зоны риформинга. В случае температуры 1700 К в окислительной зоне наблюдается переходный режим между РИВ и реактором идеального смешения (РИС): при $Pe_d = 6.14$ зону горения в матричном конвертере можно примерно представить как каскад из трех РИС. В тоже время зона риформинга матричного конвертера для 1700 К описывается моделью РИВ.

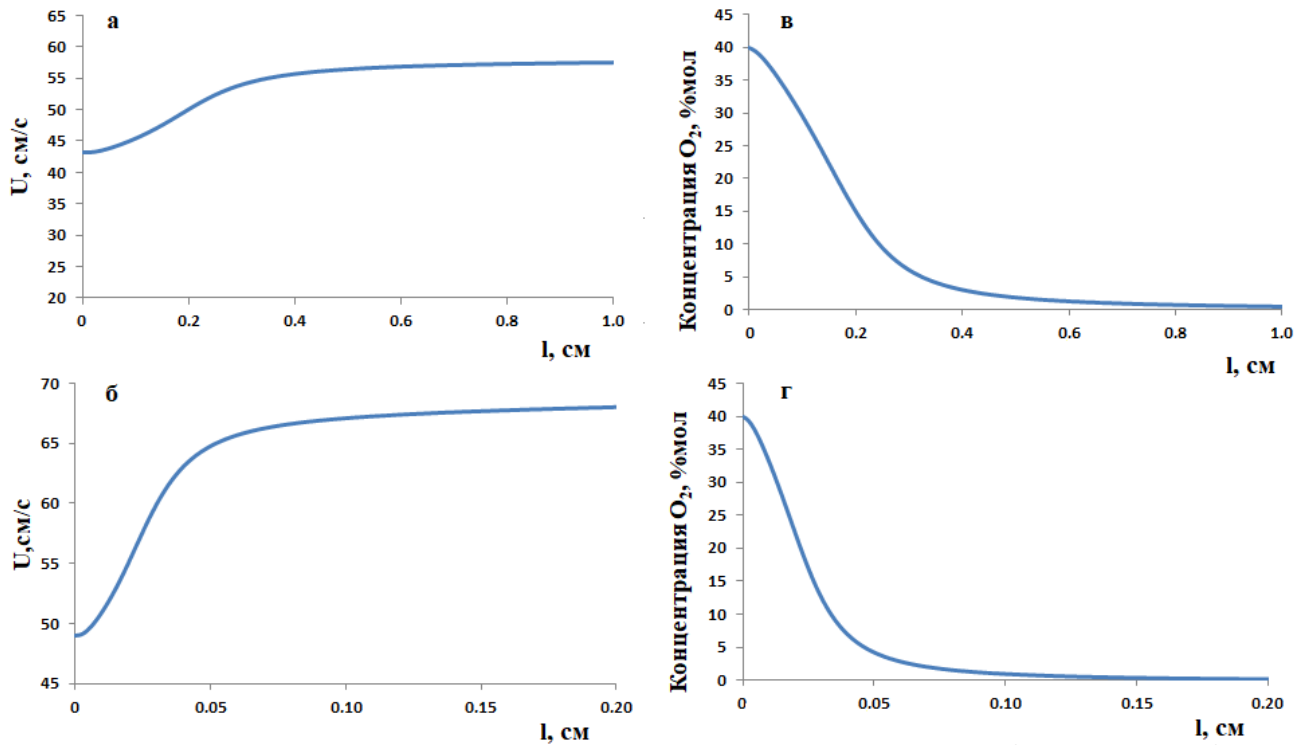


Рисунок 24. Зависимости скорости реагирующей смеси, концентрации кислорода по длине реактора: а – скорость потока реагирующей смеси при 1500 К; б – скорость потока реагирующей смеси при 1700 К; в – концентрация кислорода при 1500 К; г – концентрация кислорода при 1700 К

Таблица 2. Оценка диффузионного критерия Пекле в КВД

Т, К	l, см		D^* , см ² /с	U, см/с	окислительная зона	зона риформинга
	окислительная зона	зона риформинга			Pe	Pe
1500	0.88	5.62	0.86	43.18	43.94	281.60
1600	0.33	6.17	0.93	46.06	16.20	307.34
1700	0.12	6.38	0.98	48.94	6.14	317.39

*) Коэффициент диффузии указан и рассчитан для бинарной смеси метана и кислорода

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

3.1 Матричная конверсия углеводородов воздухом и обогащенным кислородом воздухом

3.1.1 Матричная конверсия метана с использованием воздуха в качестве окислителя

При проведении исследований использовался технический метан. Полученные результаты показывают, что стабильная конверсия природного газа кислородом воздуха возможна при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.3$ и меньше, однако наилучшие результаты достигаются при $\alpha = 0.34-0.38$ (см. рисунок 25). Данное значение α было получено на КНД и потом воспроизведено на КВД.

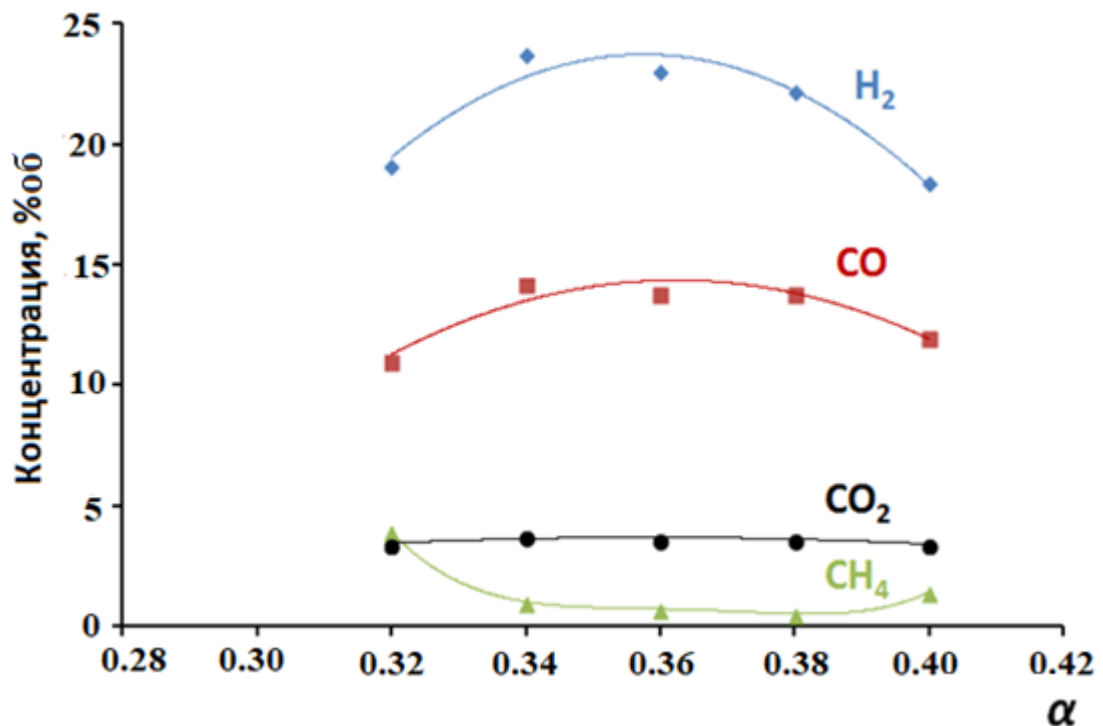


Рисунок 25. Зависимость концентрации продуктов от коэффициента избытка окислителя α при МК метана в КНД с использованием воздуха в качестве окислителя [99]. Расход CH_4 4.0–4.8 м³/ч, расход исходной смеси $Q = 19.3$ нм³/ч

В оптимальном диапазоне значений α при окислении метана воздухом максимальные концентрации H_2 и CO составляют 24% и 14% соответственно (отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ около 1.7). Полученные значения концентраций близки к термодинамически равновесным значениям. Степень превращения метана и кислорода превышает 95% (см. таблицу 3 и рисунок 26).

Таблица 3. Экспериментальные значения параметров, полученных при МК метана в синтез-газ в КНД с использованием воздуха в качестве окислителя [99]. Расход исходной смеси $19.3 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход CH_4 $4.0\text{--}4.8 \text{ м}^3/\text{ч}$

α	$T_{\text{матрицы}},$ $^{\circ}\text{C}$	Концентрация продуктов в газовой фазе (сухой газ), %об					$[\text{H}_2]/[\text{CO}]$	Степень превращения, %	
		H_2	CO_2	N_2	CH_4	CO		CH_4	O_2
0.38	988	22.2	3.6	47.1	0.5	13.8	1.61	97.0	95.2
0.36	966	23.0	3.6	48.0	0.6	14.4	1.60	96.6	95.3
0.34	955	23.7	3.6	45.1	1.0	14.2	1.67	94.3	95.0

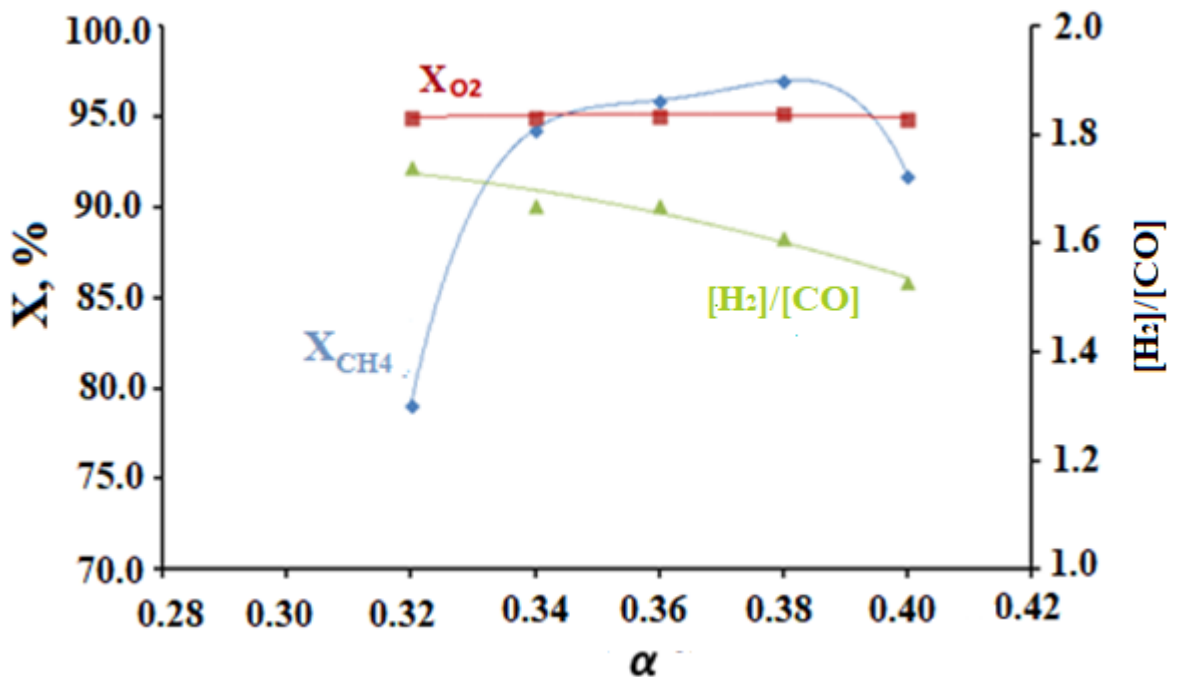


Рисунок 26. Зависимость конверсии реагентов и отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ от коэффициента избытка окислителя α при МК метана в КНД с использованием воздуха в качестве окислителя [99]. Расход исходной смеси $19.3 \text{ м}^3/\text{ч}$, расход CH_4 $4.0\text{--}4.8 \text{ м}^3/\text{ч}$

При низких значениях α убывает степень превращения метана, что приводит к снижению выхода целевых компонентов получаемого синтез-газа. Повышение α приводит к снижению отношения $[H_2]/[CO]$.

Следует отметить, что при конверсии метана воздухом наблюдается стабильный температурный режим процесса, для которого необходимо поддерживать температуру рабочей стороны матрицы и в объеме конвертера в диапазоне 900–1100 °С. Для оптимального значения $\alpha = 0.34–0.38$ и расходов метана от 1.75 м³/ч до 6.00 м³/ч температура рабочей стороны матрицы не превышала 1000 °С. При более низких температурах происходит затухание процесса, а в случае более высоких – перегрев матрицы с возможностью ее повреждения и воспламенения исходной смеси в камере смешения. С ростом расхода исходной смеси для постоянного α состав получаемого синтез-газа практически не меняется. При больших расходах газовой смеси происходит срыв пламени (см. рисунок 27).

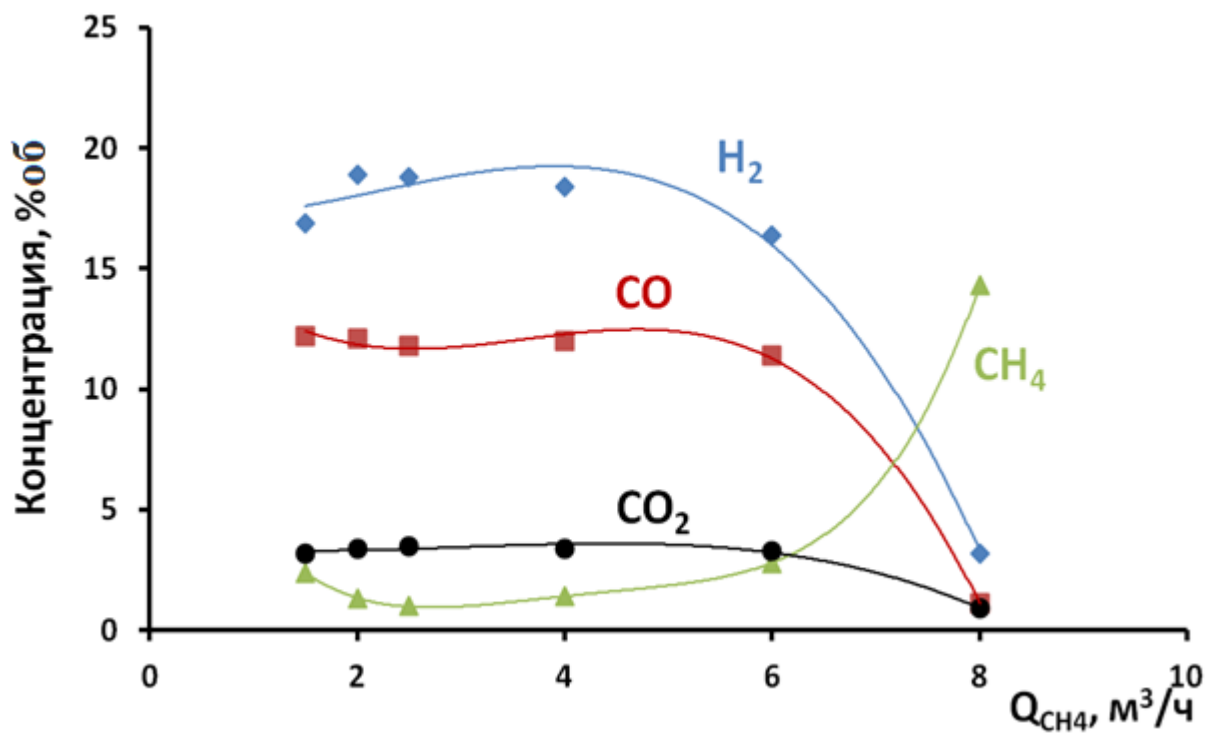


Рисунок 27. Зависимость концентраций продуктов МК в КНД от расхода метана при $\alpha = 0.34–0.38$ [99]

3.1.2 Матричная конверсия пропан-бутановой смеси с использованием воздуха в качестве окислителя

В исследованиях использовалась пропан-бутановая смесь, которая рассматривалась как модель попутных нефтяных газов второй и более высоких ступеней сепарации. Для оценки отклонения от стехиометрии вместо коэффициента α использовалось отношение $\eta = [\text{O}_2]/\Sigma\text{C}$ из-за переменного состава пропан-бутановой смеси и другого молярного отношения $[\text{H}]/[\text{C}]$ по сравнению с метаном. Примерный состав пропан-бутановой смеси: метан – 7.7 %об, этан – 18.7 %об, пропан – 62.7 %об, бутан – 10.9 %об. Эксперименты проводились в КВД. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа от η представлена на рисунке 28. С увеличением η происходит рост отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$. Концентрация CO_2 снижается с уменьшением доли кислорода в исходной смеси. Полученные результаты показывают, что стабильная МК пропан-бутановой смеси с

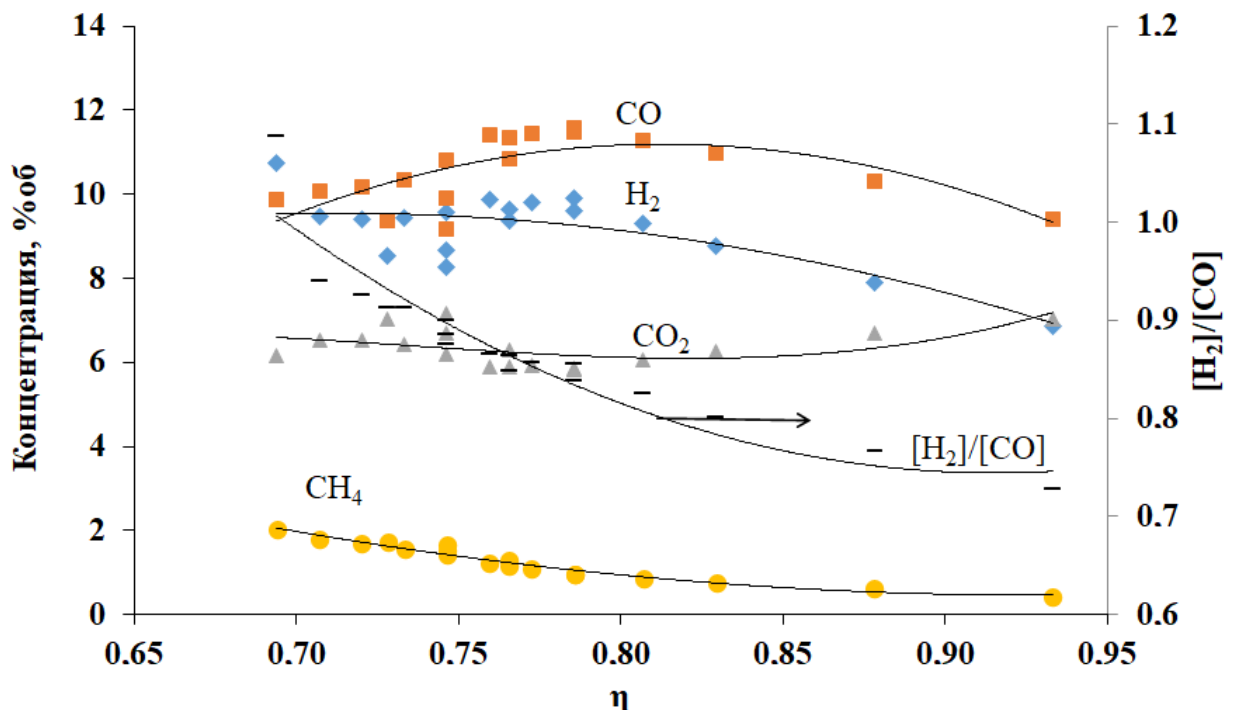


Рисунок 28. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа в КВД при конверсии пропан-бутановой фракции от η . Расход исходной смеси $Q = 15 \text{ нм}^3/\text{ч}$

использованием воздуха в качестве окислителя возможна при $\eta = 0.660$ и ниже. Однако наилучшие результаты достигаются в интервале значений η от 0.735 до 0.800: при значениях $\eta < 0.735$ падает степень превращения метана, а в диапазоне $\eta > 0.800$ снижается отношение $[H_2]/[CO]$. Результаты серии экспериментов для $\eta = 0.800$ представлены на рисунке 29.

По мере увеличения расхода смеси происходит существенный разогрев рабочей стороны матрицы. С достижением $Q = 34.3 \text{ нм}^3/\text{ч}$ ($\eta = 0.800$) ее температура составляет примерно 1100°C , что является максимальным значением, позволяющим реализовать стабильный режим конверсии УВ в условиях МК. Увеличение Q способствовало снижению температуры входной стороны матрицы, что связано с увеличением конвективного уноса тепла с входящим газовым потоком, влияние которого при расходах выше $23 \text{ нм}^3/\text{ч}$ становилось более существенным по сравнению с кондуктивным переносом тепла через тело матрицы и стенки реактора. Так, из-за перегрева конвертера для $\eta = 0.800$ максимальное значение Q составило $34.3 \text{ нм}^3/\text{ч}$. По мере увеличения подачи исходной смеси наблюдается линейный рост концентрации основных компонентов синтез-газа – H_2 и CO . Концентрация CO_2 , наоборот, линейно снижается. Это может свидетельствовать о перераспределении вклада процессов полного и парциального окисления, что объясняется изменением температурного режима МК. Увеличение расхода реагентов, а, следовательно, и увеличение мощности тепловыделения приводит к линейному росту температуры в объеме конвертера и температуры рабочей стороны матрицы (см. рисунок 29 б). Максимальная концентрация ацетилена в этих условиях составляла 0.4–0.6%об.

На основании результатов, полученных для $\eta = 0.800$, был сделан вывод о том, что при $Q > 28 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (для данного расхода измеренная температура в объеме конвертера была равна 1078°C , то есть приближалась к 1100°C) желательно проводить процесс при более низких значениях η (см. рисунок 30).

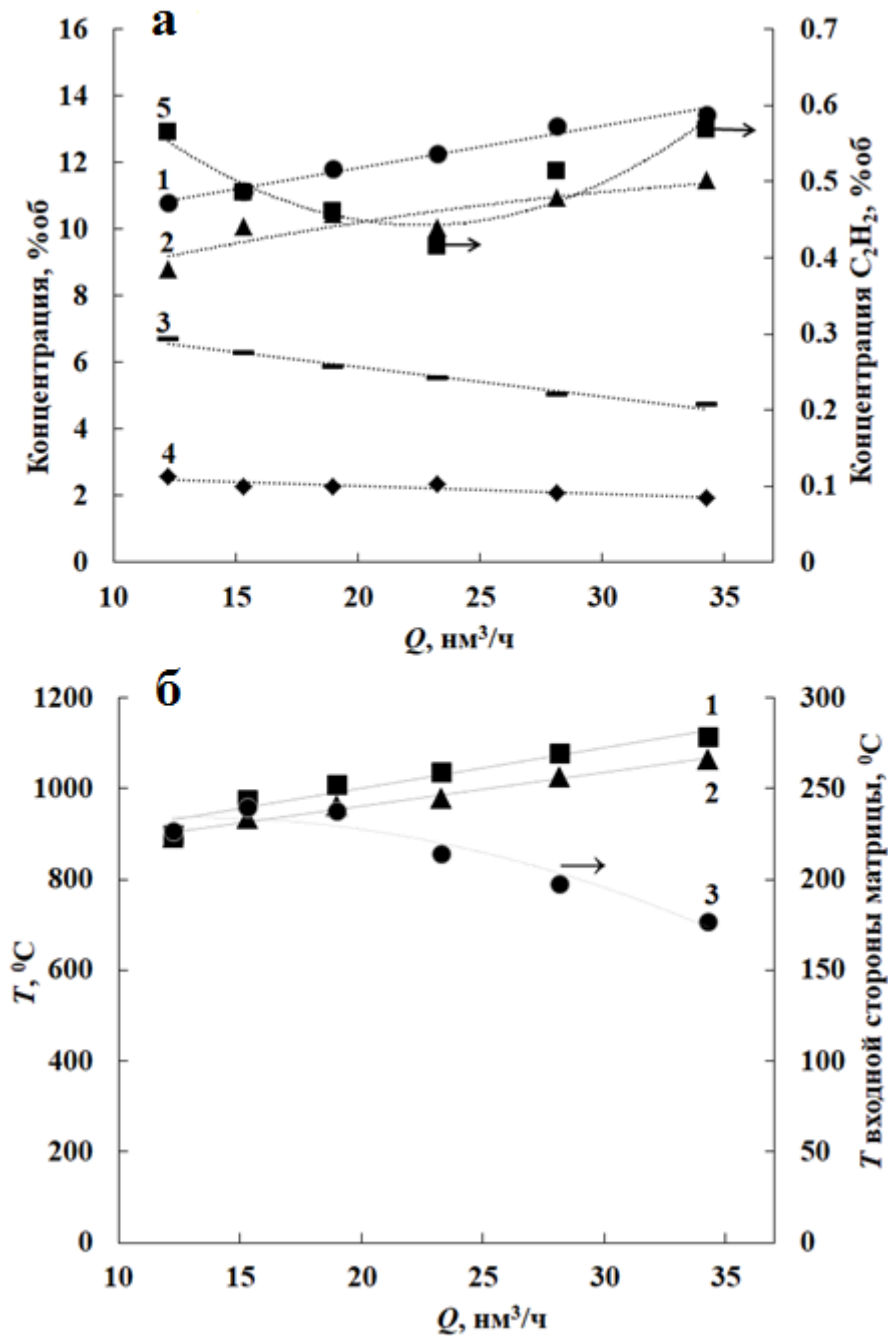


Рисунок 29. Экспериментальные результаты МК пропан-бутановой смеси в КВД при $\eta = 0.800$ [100]: а) зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа при конверсии пропан-бутановой фракции от расхода Q смеси: 1 – CO , 2 – H_2 , 3 – CO_2 , 4 – CH_4 , 5 – C_2H_2 ; б) зависимости температуры в разных точках конвертера от расхода газовой смеси при МК пропан-бутановой фракции: 1 – температура в объеме конвертера, 2 – температура рабочей стороны матрицы, 3 – температура входной стороны матрицы

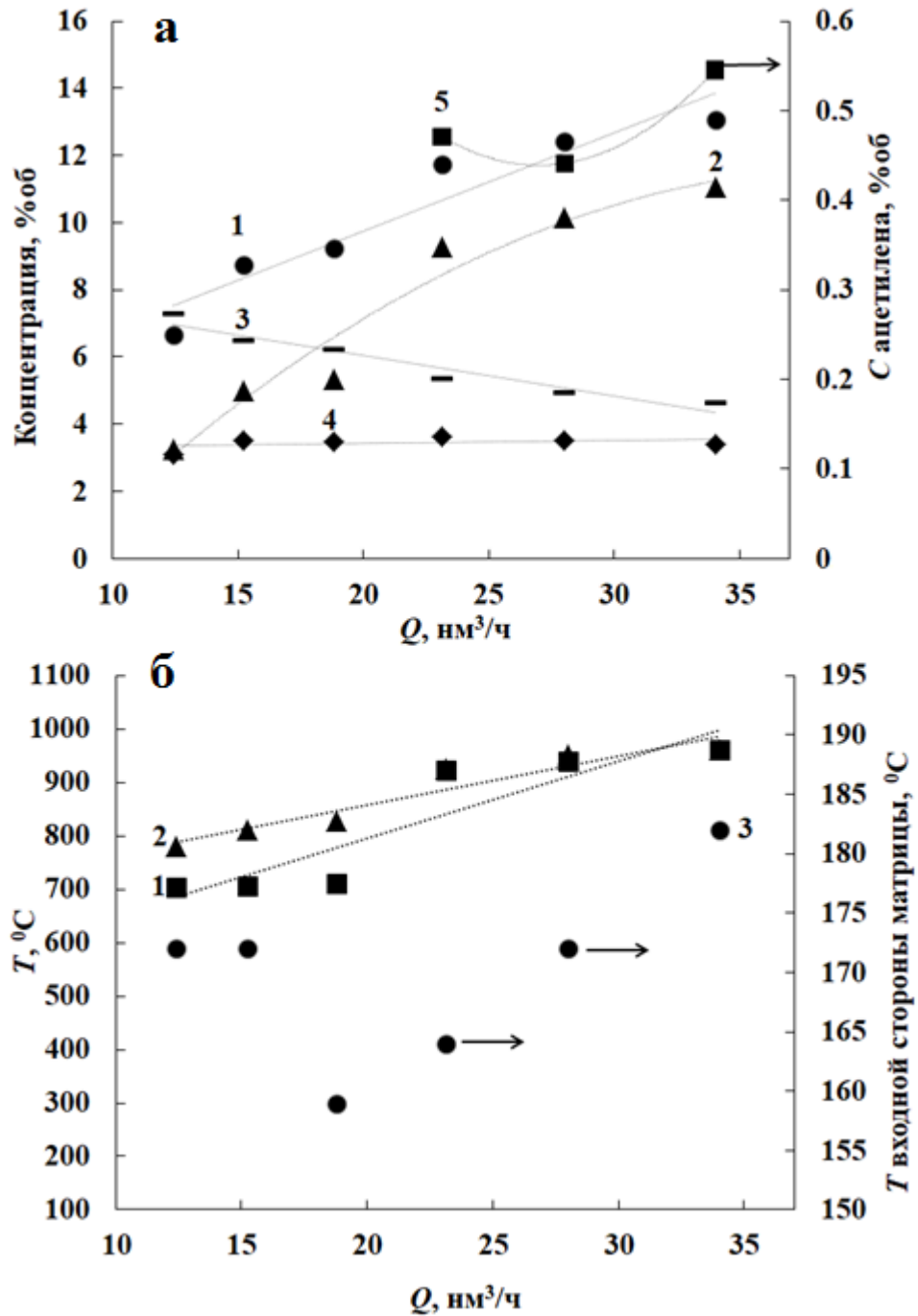


Рисунок 30. Экспериментальные результаты МК пропан-бутановой смеси в КВД при $\eta = 0.735$ [100]: а) зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа при конверсии пропан-бутановой фракции от расхода Q смеси: 1 – CO , 2 – H_2 , 3 – CO_2 , 4 – CH_4 , 5 – C_2H_2 ; б) зависимости температуры в разных точках конвертера от расхода газовой смеси при МК пропан-бутановой фракции: 1 – температура в объеме конвертера, 2 – температура рабочей стороны матрицы, 3 – температура входной стороны матрицы

Для $\eta = 0.735$ перераспределение концентраций продуктов с увеличением расхода исходной смеси свыше $18.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ точно также объясняется изменением температурного режима конверсии, способствующего увеличению вклада реакции парциального окисления по сравнению с полным окислением. Однако до расхода смеси примерно $18.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ концентрация CO_2 в продуктах превышает концентрацию CO , что свидетельствует о нестабильном режиме конверсии при небольших расходах, когда для поддержания температуры процесса значительная часть УВ газа расходуется в реакции полного окисления до CO_2 . Резкое падение температуры входной стороны матрицы при $Q = 18.8 \text{ м}^3/\text{ч}$ объясняется отрывом пламени от поверхности матрицы при росте линейной скорости реакционной смеси. Стабилизация процесса МК при $\eta = 0.735$ происходит при $Q = 20\text{--}25 \text{ м}^3/\text{ч}$. Благодаря снижению η до 0.735 удалось снизить разогрев конвертера и добиться стабильного режима его работы в диапазоне Q от $28 \text{ м}^3/\text{ч}$ до $34 \text{ м}^3/\text{ч}$, то есть практически до максимального расхода, доступного для данной конструкции конвертера.

Таким образом, методом МК с использованием воздуха в качестве окислителя можно с высокой производительностью и энергоэффективностью получать синтез-газ на основе различных источников УВ сырья.

3.2 Получение синтез-газа с низким содержанием азота

Использование в качестве окислителя воздуха позволяет повысить взрыво- и пожаробезопасность МК. Однако высокое содержание балластного азота в получаемом синтез-газе накладывает ограничения на возможность его использования в процессах, протекающих в циркуляционных режимах. Для оценки возможности получения незабалластированного азотом синтез-газа были проведены исследования МК метана и пропан-бутановой смеси с использованием обогащенного кислородом воздуха и технического кислорода в качестве окислителя. Все эксперименты проводились на КВД.

3.2.1 Матричная конверсия пропан-бутановой смеси

На рисунке 31 представлена полученная зависимость концентрации компонентов синтез-газа от содержания кислорода в окислителе при МК пропан-бутановой фракции. С увеличением доли кислорода в окислителе увеличивается выход основных компонентов синтез-газа (CO и H_2), концентрация CO_2 увеличивается незначительно. При этом концентрация азота в получаемом синтез-газе снизилась с 70 %об до 50 %об. Однако, несмотря на принципиальную возможность снижения содержания балластного азота, в случае пропан-бутановой фракции существенно повысить концентрацию кислорода в окислителе не удалось. При содержании кислорода в окислителе выше 35% наблюдались проскоки пламени в камеру смешения и прогорание матрицы. Поэтому от дальнейших экспериментов было решено отказаться. Прогорание матрицы связано с тем, что температура пламени пропан-бутанового пламени выше температуры метанового. Согласно [104], температура горения стехиометрической пропан-бутановой смеси с

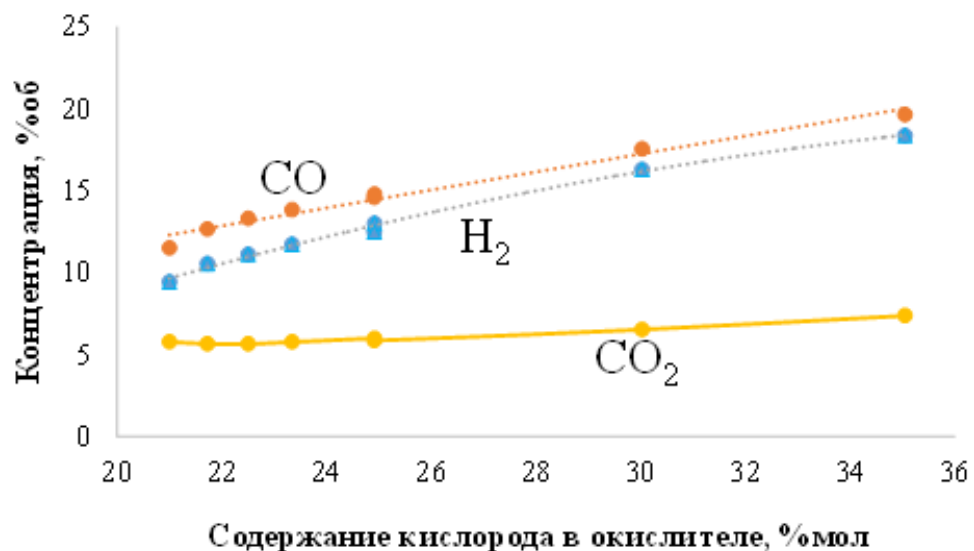


Рисунок 31. Зависимости концентрации компонентов синтез-газа от содержания кислорода в окислителе при МК пропан-бутановой фракции в КВД при $\eta = 0.800$

кислородом равна 2300–2350 °С, а при дополнительном подогреве в мундштуке может достигать 2700 °С. Для пламени природного газа с кислородом эти температуры составляют 2000–2100 °С и 2300 °С соответственно.

3.2.2 Матричная конверсия метана

Результаты испытаний МК метана с использованием воздуха, обогащенного кислородом, представлены в таблице 4. С ростом содержания кислорода в обогащенном воздухе для метана увеличивались интенсивность процесса и температура матрицы. Однако по сравнению с пропан-бутановой смесью, при работе с метаном наблюдался более стабильный режим МК, без проскоков пламени в камеру смешения. При использовании метана в качестве УВ сырья в узком диапазоне входных параметров процесса удалось полностью перейти на технический кислород. По сравнению с окислением воздухом при использовании технического кислорода концентрации H_2 и CO возрастают до 54% и 31% соответственно при незначительном изменении

Таблица 4. Результаты экспериментов МК метана с использованием воздуха, обогащенного кислородом, в качестве окислителя [99]. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34–0.38$

O ₂ , %мол	α	Т _{матрицы} , °С	Концентрация продуктов в газовой фазе (сухой газ), %об					[H ₂]/[CO]	Степень превращения, %	
			H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	CO		CH ₄	O ₂
21.0	0.38	988	22.2	3.6	47.1	0.5	13.8	1.61	97.0	95.2
24.4	0.38	797	25.0	3.6	45.9	1.0	15.6	1.61	97.1	94.9
25.4	0.38	1061	19.9	3.9	49.3	1.9	12.8	1.55	91.4	90.5
25.4	0.36	1031	19.6	4.2	49.8	1.9	12.6	1.56	91.9	92.3
47.3	0.37	1097	27.8	4.7	29.2	9.9	19.2	1.45	74.6	97.8
47.3	0.37	1211	33.0	3.8	31.1	6.2	20.9	1.58	83.9	99.2
60.5	0.34	1209	32.1	3.7	20.4	8.4	23.1	1.39	81.5	98.8

концентрации CO_2 : с 3.6% при окислении воздухом до 5.0% при окислении кислородом. Учитывая снижение концентрации балластного азота, можно сделать вывод, что рост концентраций водорода и монооксида углерода происходит за счет снижения концентрации азота (см. рисунок 32). Полученные результаты показывают, что при соответствующем составе окислителя может быть получено практически любое требуемое содержание азота в синтез-газе МК метана. Следует отметить, что подобные результаты были получены и на лабораторной установке: при $\alpha = 0.49$ и удельном расходе 36.6 нл/(см \cdot ч) концентрации H_2 , CO , CO_2 и C_2H_2 были равны 53.30 %мол, 29.90%мол, 6.22 %мол и 3.11 %мол соответственно.

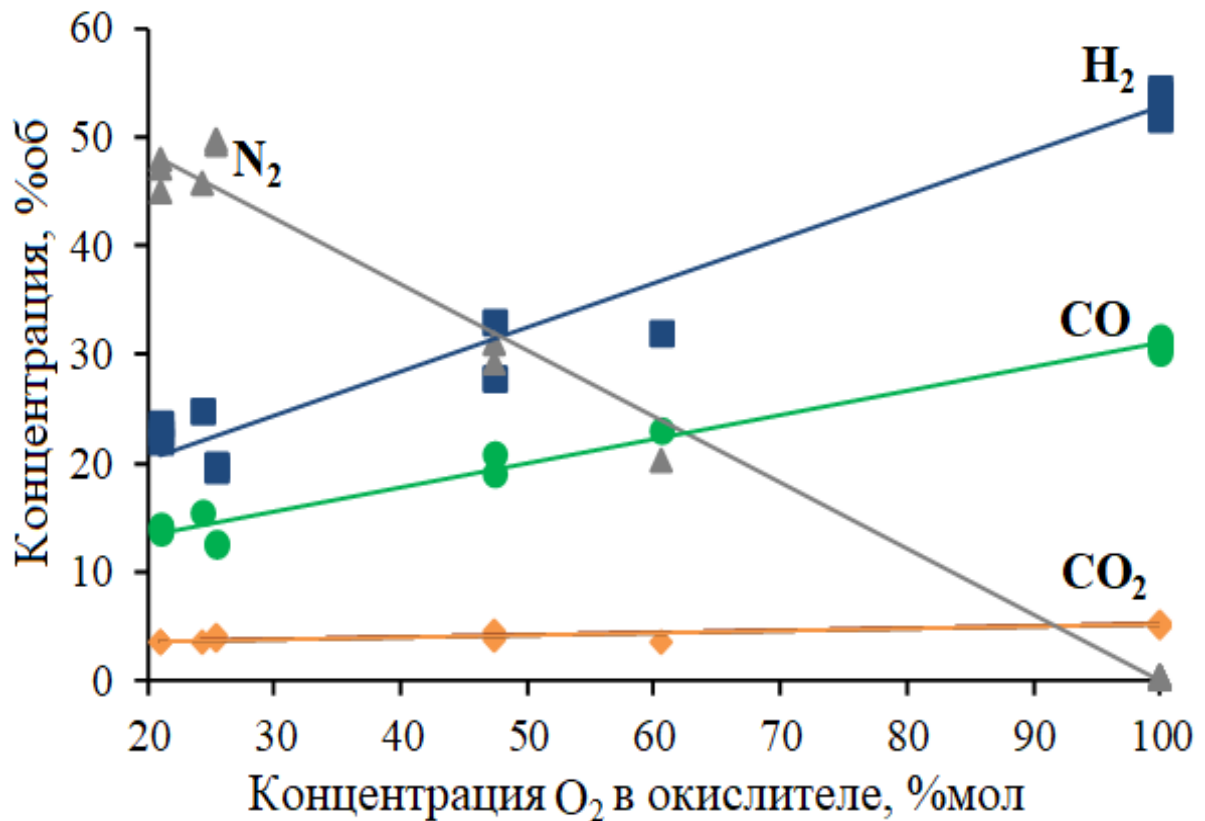


Рисунок 32. Зависимости концентраций основных компонентов синтез-газа от концентрации кислорода в окислителе при МК метана в КВД [99]. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$, расход метана 4 м 3 /ч

При использовании в качестве окислителя технического кислорода наблюдается практически полная конверсия кислорода. Степень превращения метана составляет около 85%, в то время как при окислении воздухом он расходуется практически полностью. Увеличение α позволяет повысить конверсию метана, однако это приводит к перегреву матрицы и нестабильной работе конвертера: наблюдались локальные перегревы матрицы и проскоки пламени в камеру смешения. Отметим, что интенсивность тепловыделения существенно увеличивается при переходе с «воздушного» процесса на «кислородный» (см. таблицу 5). При использовании технического кислорода в качестве окислителя удалось добиться стабильной работы конвертера лишь в узком диапазоне параметров процесса.

Таблица 5. Результаты экспериментов по МК метана в КВД с использованием технического кислорода в качестве окислителя [99]. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$

α	Концентрация продуктов в газовой фазе (без воды), %об					$[\text{H}_2]/[\text{CO}]$	Степень конверсии, %	
	H_2	CO_2	N_2	CH_4	CO		CH_4	O_2
0.34	44.2	6.0	0.3	12.7	25.4	1.74	78.7	99.3
0.35	45.7	5.1	0.6	12.8	26.0	1.76	78.5	98.4
0.35	44.8	5.0	0.3	12.6	26.2	1.71	78.8	99.3
0.36	51.8	5.5	0.2	9.2	30.3	1.71	84.1	99.6
0.36	53.4	5.3	0	7.9	30.6	1.74	86.2	100.0
0.36	54.0	5.2	0	7.2	31.2	1.73	87.0	100.0
0.36	51.9	5.5	0	9.3	30.8	1.68	84.1	99.9
0.36	54.5	5.1	0	6.4	31.4	1.74	88.4	100.0
0.36	53.8	5.1	0	7.2	31.7	1.70	86.7	100.0
0.36	53.0	5.2	0	8.0	30.9	1.72	85.9	100.0

Для этих условий были проведены ресурсные испытания, которые показали стабильность МК метана во времени, что очень важно для ее промышленной реализации. Все целевые компоненты синтез-газа оставались достаточно стабильными в течение всего периода тестирования (см. рисунок 33).

Однако температурный режим конверсии был крайне чувствителен к изменению входных параметров. Несмотря на то, что ресурсные испытания показали в целом хорошую временную стабильность показателей процесса, МК была возможна в узком диапазоне входных параметров процесса. При этом максимальное отношение $[H_2]/[CO]$ составило 1.7, степень превращения метана не превышала 85%, визуально наблюдалось заметное образование сажи.

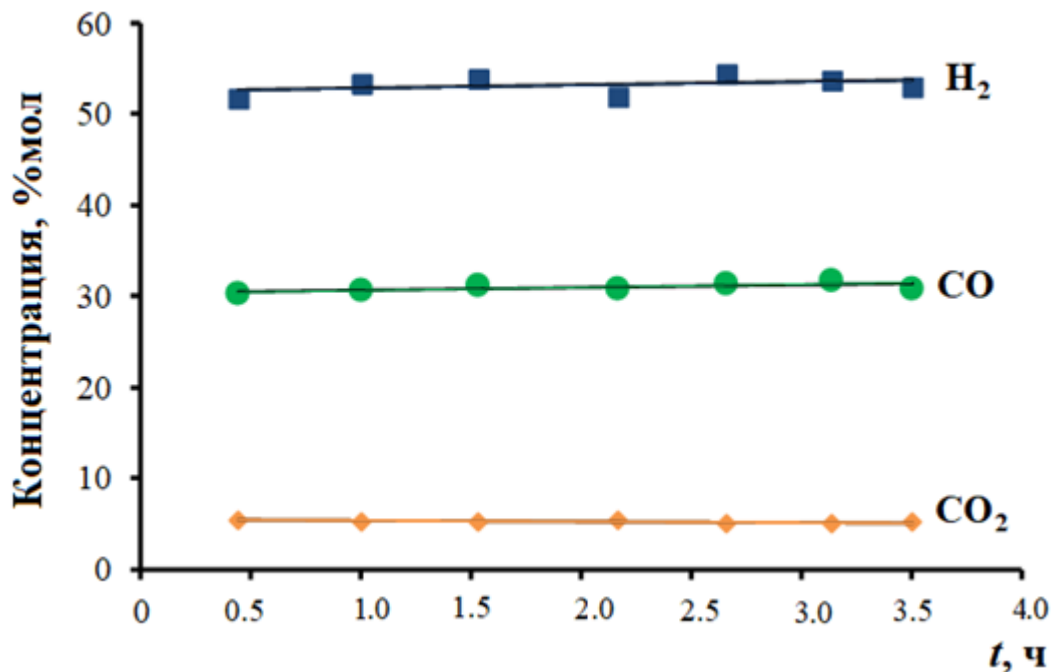


Рисунок 33. Зависимости концентраций основных продуктов от времени работы конвертера при МК метана в КВД техническим кислородом [99]. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.36$, расход метана $4 \text{ м}^3/\text{ч}$

4. АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В ОТСУТСТВИЕ И С ДОБАВКАМИ В ИСХОДНУЮ СМЕСЬ ВОДЯНОГО ПАРА, ВОДОРОДА, МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СИНТЕЗ-ГАЗА

Присутствие ацетилена, продуктов его конденсации и сажи негативно влияет на технологические параметры последующих процессов, в которых используют синтез-газ. Поэтому их концентрацию необходимо минимизировать. Одним из способов решения этой проблемы является введение различных добавок в реагирующую смесь. Например, хорошо известно, что присутствие водяного пара оказывает влияние на температурный режим горения, кинетику термических и окислительных стадий, процессы диффузии [105], а также на эффективность теплового и инфракрасного излучения [106]. Добавки водорода промотируют горение УВ в ДВС. Присадки водорода к топливовоздушным смесям позволяют уменьшить количество выбросов несгоревших УВ и оксидов азота, существенно расширить пределы воспламенения, что обеспечивает снижение расхода основного топлива, особенно на малых нагрузках и в режиме холостого хода. Аналогично действие и синтез-газа. Было показано, что в условиях установки статического типа при воспламенении с помощью пережигаемой проволоки или форкамерном зажигании при давлении 1.5 МПа и начальной температуре 300 °С добавки синтез-газа, H_2 и CO снижают сажеобразование и повышают степень превращения метана до 99.5-99.7% [107].

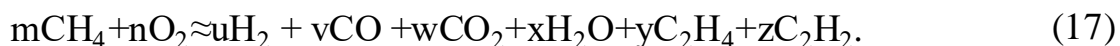
Поэтому была доказана возможность стабилизации теплового режима внутри матричного блока, а также повышения показателей матричной конверсии метана за счет дополнительного вклада паровой конверсии и реакции водяного газа (2) при протекании процесса в присутствии паров воды. Оказалось существенным влияние и других добавок на кинетику МК, в частности, основных продуктов процесса: водорода, CO и самого синтез-газа.

4.1 Моделирование кинетики матричной конверсии метана

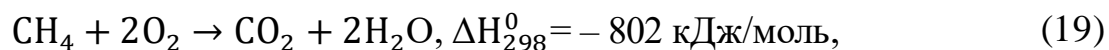
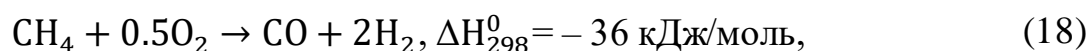
Моделирование кинетики проводилось с использованием кинетической схемы NUI Galway [77]. Несмотря на то, что МК не относится к изотермическим процессам, моделирование проводилось в изотермическом реакторе для упрощения анализа. Использовался стандартный программный пакет Chemical WorkBench [103]. Неизотермический характер окисления метана и процессов, протекающих в постпламенной зоне, существенно не влияет на общую картину, сказываясь в основном на продолжительности процесса. Более значительным параметром является время пребывания реагирующей смеси. Полученные результаты для изотермических условий представлены на рисунке 34.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что при матричной конверсии метана можно выделить три реакционные зоны. Первая стадия протекает за времена примерно 10^{-2} с при 1500 К и 10^{-3} при 1700 К и заканчивается практически полной конверсией кислорода (около 98%). При подаче на один матричный блок КВД 5 нм³/ч смеси состава 40 %мол O₂ и 60 %мол CH₄ такое значение степени превращения кислорода достигается на расстоянии 0.88 см и 0.12 см для 1500 К и 1700 К соответственно (см. таблицу 2). На этом этапе помимо продуктов окисления метана (CO, CO₂, H₂, H₂O) образуются продукты пиролиза. Этан и этилен на первой стадии быстро дегидрируются до ацетиленов со скоростью, примерно равной скорости окислительных стадий.

Балансовое уравнение первой стадии матричной конверсии метана можно представить следующим образом



Это выражение можно быть записано в виде набора простых реакций:



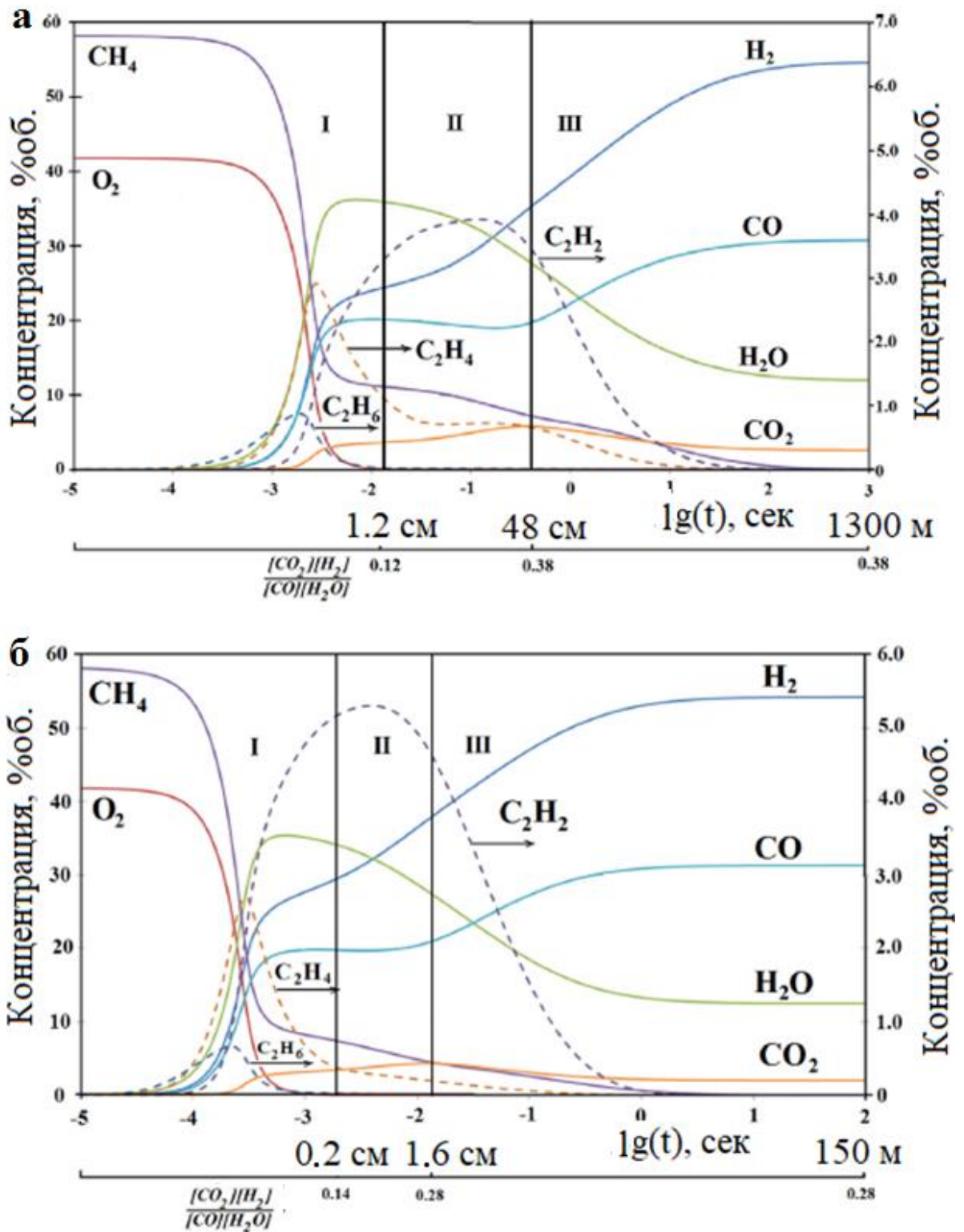
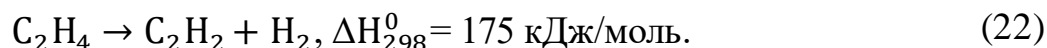
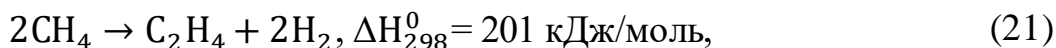
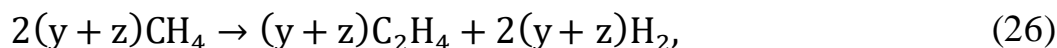
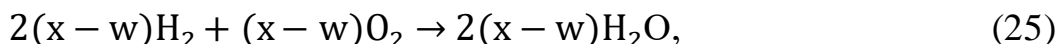
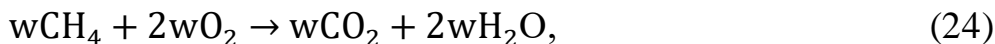
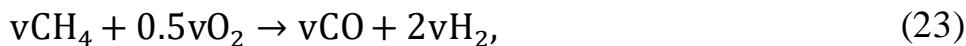


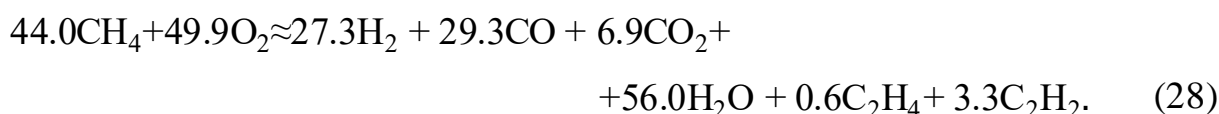
Рисунок 34. Расчетное распределение концентраций реагентов и продуктов по длине реактора при МК метана кислородом [108]: а – температура 1500 К; б – температура 1700 К. Коэффициент $\psi = 0.72$



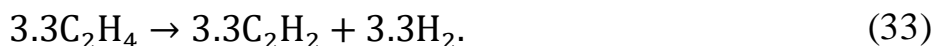
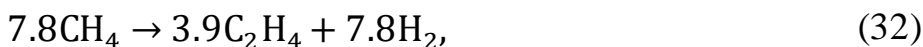
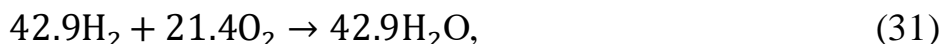
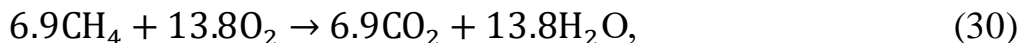
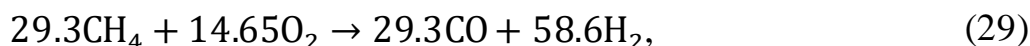
С учетом обозначений коэффициентов в балансовом уравнении (17) реакции (18)–(22) могут быть переписаны как:



Из уравнений (22)–(26) следует, что $m = v + 2(y + z)$; $n = 0.5v + 2w = (x - w)$; $u = 2(v + w + y + z) + z$ и т.д. Используя эти выражения, можно записать, например, для исходной смеси, состоящей из 50.0 % мол метана и 50.0 % мол кислорода, следующее приближенное балансовое уравнение первой стадии процесса



которое может быть разбито на набор простых реакций:



Для каждого момента времени балансовое уравнение получено на основании кинетического расчета.

Такой формальный набор простых реакций показывает общий эффект (материальный баланс) многочисленных реакций, протекающих на различных стадиях радикально-цепного процесса, делая анализ более понятным и простым. Следует отметить, что представленный подход дает достаточно высокую точность за счет выполнения условия соотношения

Хориути–Борескова–Онзагера [109] для термодинамически сопряженных химических реакций.

Данные распределения продуктов и наборы простых реакций для смесей 58.2 %мол метана с 41.8 %мол кислорода ($\psi = 0.72$) и 50.0 %мол метана с 50.0 %мол O_2 ($\psi = 1.00$) при 1500 К, 1600 К и 1700 К представлено в таблицах 6–8.

Из таблицы 6 следует, что в результате первой стадии парциального окисления (стадии горения):

- степень превращения метана повышается от 74% при 1500 К до 81% при 1700 К ($\psi=0.72$) и от 88% при 1500 К до 91.5% при 1700 К ($\psi=1.00$);

- количество расходуемого метана на образование этилена и ацетилена повышается с от 27% при 1500 К до 32% при 1700 К ($\psi=0.72$) и с 18% при 1500 К до 20% при 1700 К ($\psi=1.00$);

- выход водорода, образовавшегося в процессе пиролиза метана, составляет 50% ($\psi=0.72$) и 40% и более при ($\psi=1.00$);

- выходы CO , CO_2 и H_2O изменяются незначительно в температурном диапазоне 1500–1700 К при фиксированном ψ ;

- время реакции на первой стадии уменьшается почти на порядок в диапазоне температур 1500–1700 К;

- отношение $\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ существенно отличается от равновесного значения K_p ;

- отношение $\frac{[H_2]}{[CO]}$ далеко от равновесного значения (1.35 и 1.75 при $\psi = 0.72$; 1.00 и 1.46 при $\psi = 1.00$ для 1600 К);

- эндотермический пиролиз метана поглощает около 20% тепла, выделяемого в результате окисления метана и водорода при $\psi = 0.72$ и 8% — при $\psi = 1.00$.

Таблица 6. Материальный баланс и наборы реакций, описывающих МК метана после первой стадии процесса, для различных значений коэффициента ψ и температуры T [108]

п/п	ψ	T=1500K	T=1600K	T=1700K
Суммарное уравнение реакции	$\psi=0.72$	42.9 CH ₄ + 41.7 O ₂ → 31.8 H ₂ + 26.5 CO + 4.8 CO ₂ + 47.3 H ₂ O + 1.6 C ₂ H ₄ + 4.2 C ₂ H ₂	44.8 CH ₄ + 41.7 O ₂ → 35.8 H ₂ + 26.6 CO + 4.8 CO ₂ + 47.2 H ₂ O + 0.9 C ₂ H ₄ + 5.8 C ₂ H ₂	47.00CH ₄ + 41.70O ₂ → 39.70H ₂ + 27.10CO + 4.65CO ₂ + 47.00H ₂ O + 0.60C ₂ H ₄ + 7.00C ₂ H ₂
	$\psi=1.00$	44.0 CH ₄ + 49.9O ₂ → 27.3H ₂ + 29.3CO + 6.9CO ₂ + 56.7 H ₂ O + 0.6 C ₂ H ₄ + 3.3 C ₂ H ₂	44.7 CH ₄ + 49.9 O ₂ → 28.5 H ₂ + 29.3 CO + 6.8 CO ₂ + 56.8 H ₂ O + 0.4 C ₂ H ₄ + 3.9 C ₂ H ₂	47.0CH ₄ + 41.7O ₂ → 39.7H ₂ + 27.1CO + 4.7CO ₂ + 47.0H ₂ O + 0.6C ₂ H ₄ + 7.0 C ₂ H ₂
Набор простых реакций	$\psi=0.72$	26.5CH ₄ + 13.3O ₂ → 26.5 CO + 53.0H ₂ 4.8CH ₄ + 9.5O ₂ → 4.8CO ₂ + 9.5H ₂ O 37.8H ₂ + 18.9O ₂ → 37.8H ₂ O 11.6CH ₄ → 1.6C ₂ H ₄ + 4.2C ₂ H ₂ + 15.8H ₂	26.6 CH ₄ + 13.3O ₂ → 26.6CO + 53.2H ₂ 4.8 CH ₄ + 9.6O ₂ → 4.8 CO ₂ + 9.6H ₂ O 37.6 H ₂ + 18.8O ₂ → 37.6H ₂ O 13.4CH ₄ → 5.8C ₂ H ₂ + 0.9C ₂ H ₄ + 19.2H ₂	27.10CH ₄ + 13.55O ₂ → 27.10CO + 54.20H ₂ 4.7CH ₄ + 9.3O ₂ → 4.7CO ₂ + 9.3 H ₂ O 37.70H ₂ + 18.85O ₂ → 37.70H ₂ O 15.2 CH ₄ → 0.6C ₂ H ₄ + 7.0C ₂ H ₂ + 22.2H ₂
	$\psi=1.00$	29.30CH ₄ + 14.65O ₂ → 29.30CO + 58.60H ₂ 6.9CH ₄ + 13.8O ₂ → 6.9CO ₂ + 13.8H ₂ O 42.90H ₂ + 21.45O ₂ → 42.90H ₂ O 7.8CH ₄ → 0.6C ₂ H ₄ + 3.3C ₂ H ₂ + 11.1H ₂	29.3CH ₄ + 14.7O ₂ → 29.3CO + 58.6H ₂ 6.8CH ₄ + 13.6O ₂ → 6.8CO ₂ + 13.6H ₂ O 43.2H ₂ + 21.6O ₂ → 43.2H ₂ O 8.6CH ₄ → 0.4C ₂ H ₄ + 3.9C ₂ H ₂ + 12.5H ₂	29.8CH ₄ + 14.9O ₂ → 29.8CO + 59.6H ₂ 6.6CH ₄ + 13.2O ₂ → 6.6CO ₂ + 13.2H ₂ O 43.5H ₂ + 21.8O ₂ → 43.5H ₂ O 8.90CH ₄ → 0.24C ₂ H ₄ + 4.20C ₂ H ₂ + 13.10H ₂
$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$	$\psi=0.72/1.00$	0.12/0.11	0.14/0.13	0.15/0.12
$\frac{[H_2]}{[CO]}$	$\psi=0.72/1.00$	1.20/0.93	1.35/0.97	1.46/1.0
X, см	$\psi=0.72/1.00$	1.2/1.1	0.5/0.32	0.2/0.13
lg(t)	$\psi=0.72/1.00$	-1.88/-1.93	-2.30/-2.48	-2.72/-2.9
Выход H ₂	$\psi=0.72/1.00$	0.55/0.55	0.61/0.57	0.68/0.60
Выход CO, моль/моль CH ₄	$\psi=0.72/1.00$	0.45/0.59	0.46/0.59	0.47/0.60

Таблица 7. Материальный баланс и наборы реакций, описывающих МК метана после второй стадии процесса, для различных значений температуры Т [108]. Коэффициент $\psi=0.72$

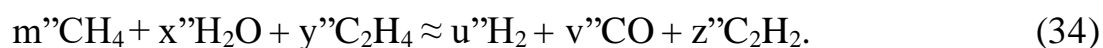
п/п	T=1500K	T=1600K	T=1700K
Суммарное уравнение реакции	$4.6\text{CH}_4 + 8.4\text{H}_2\text{O} + 0.1\text{O}_2 + 0.7\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 18.4\text{H}_2 + 0.6\text{C}_2\text{H}_2 + 1.7\text{CO} + 3.5\text{CO}_2$	$5.2\text{CH}_4 + 0.1\text{O}_2 + 0.4\text{C}_2\text{H}_4 + 8.2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 19.3\text{H}_2 + 0.1\text{C}_2\text{H}_2 + 3.7\text{CO} + 2.3\text{CO}_2$	$4.00\text{CH}_4 + 0.04\text{O}_2 + 0.30\text{C}_2\text{H}_4 + 0.10\text{C}_2\text{H}_2 + 6.50\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15.20\text{H}_2 + 3.20\text{CO} + 1.70\text{CO}_2$
Набор простых реакций	$4.6\text{CH}_4 \rightarrow 4.6\text{H}_2 + 2.3\text{C}_2\text{H}_4$ $3.0\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 3.0\text{H}_2 + 3.0\text{C}_2\text{H}_2$ $2.4\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.2\text{H}_2 + 4.8\text{CO}$ $3.5\text{CO} + 3.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3.5\text{H}_2 + 3.5\text{CO}_2$	$5.2\text{CH}_4 \rightarrow 5.2\text{H}_2 + 2.6\text{C}_2\text{H}_4$ $3.0\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 3.0\text{H}_2 + 3.0\text{C}_2\text{H}_2$ $3.0\text{C}_2\text{H}_2 + 6.0\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9.0\text{H}_2 + 6.0\text{CO}$ $2.3\text{CO} + 2.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2.3\text{H}_2 + 2.3\text{CO}_2$	$4.0\text{CH}_4 \rightarrow 4.0\text{H}_2 + 2.0\text{C}_2\text{H}_4$ $2.3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2.3\text{H}_2 + 2.3\text{C}_2\text{H}_2$ $2.4\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.2\text{H}_2 + 4.8\text{CO}$ $1.7\text{CO} + 1.7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.7\text{H}_2 + 1.7\text{CO}_2$
$\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$	0.38	0.33	0.28
$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$	1.8	1.8	1.8
X, см	47.8	9.4	1.6
lg(t)	-0.30	-1.04	-1.84
Выход H ₂	0.87	0.94	0.94
Выход CO, моль/моль CH ₄	0.48	0.52	0.52

Таблица 8. Материальный баланс и наборы реакций, описывающих МК метана после третьей стадии процесса, для различных значений температуры Т [108]. Коэффициент $\psi=0.72$

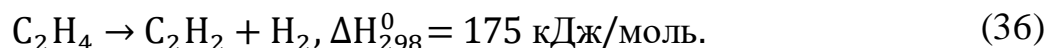
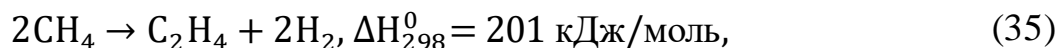
п/п	T=1500K	T=1600K	T=1700K
Суммарное уравнение реакции	$10.0\text{CH}_4 + 18.0\text{H}_2\text{O} + 3.8\text{CO}_2 + 0.9\text{C}_2\text{H}_4 + 4.9\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow 44.9\text{H}_2 + 25.5\text{CO}$	$7.9\text{CH}_4 + 0.5\text{C}_2\text{H}_4 + 5.9\text{C}_2\text{H}_2 + 3.2\text{CO}_2 + 17.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 40.2\text{H}_2 + 24.0\text{CO}$	$7.0\text{CH}_4 + 2.8\text{CO}_2 + 0.3\text{C}_2\text{H}_4 + 6.9\text{C}_2\text{H}_2 + 18.7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 39.9\text{H}_2 + 24.3\text{CO}$
Набор простых реакций	$3.8\text{CO}_2 + 3.8\text{CH}_4 \rightarrow 7.6\text{H}_2 + 7.6\text{CO}$ $6.2\text{CH}_4 \rightarrow 6.2\text{H}_2 + 3.1\text{C}_2\text{H}_4$ $4.0\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 4.0\text{H}_2 + 4.0\text{C}_2\text{H}_2$ $8.9\text{C}_2\text{H}_2 + 17.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 26.7\text{H}_2 + 17.8\text{CO}$	$3.2\text{CO}_2 + 3.2\text{CH}_4 \rightarrow 6.4\text{H}_2 + 6.4\text{CO}$ $4.7\text{CH}_4 \rightarrow 4.7\text{H}_2 + 2.4\text{C}_2\text{H}_4$ $2.9\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2.9\text{H}_2 + 2.9\text{C}_2\text{H}_2$ $8.8\text{C}_2\text{H}_2 + 17.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 26.4\text{H}_2 + 17.6\text{CO}$	$2.8\text{CO}_2 + 2.8\text{CH}_4 \rightarrow 5.6\text{H}_2 + 5.6\text{CO}$ $4.2\text{CH}_4 \rightarrow 4.2\text{H}_2 + 2.1\text{C}_2\text{H}_4$ $2.4\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2.4\text{H}_2 + 2.4\text{C}_2\text{H}_2$ $9.3\text{C}_2\text{H}_2 + 18.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 27.9\text{H}_2 + 18.6\text{CO}$
$\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$	0.38	0.33	0.28
$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$	1.78	1.75	1.73
X, см	130000	37000	15000
lg(t)	3.1	2.5	2.1
Выход H ₂	1.64	1.63	1.63
Выход CO, моль/моль CH ₄	0.92	0.93	0.94

На второй стадии, которая относится к постпламенной зоне, в отсутствие кислорода подвергаются пиролизу дополнительные 5–10% метана и основное количество этилена. При этом вода становится основным конвертирующим агентом: ее количество на второй стадии снижается на 15–20%. Паровой риформинг ацетилена и реакция водяного газа являются основными процессами, в результате которых количество водорода в продуктивном газе увеличивается на 25–30%, а значение отношения $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ становится равным константе K_p . При его достижении вторая стадия МК завершается.

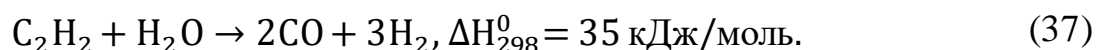
Суммарное уравнение, описывающее процесс на второй стадии, может быть представлено в виде



Возможны несколько маршрутов расходования метана на второй стадии процесса. Один из вариантов предполагает, что метан пиролизуется с образованием этилена, который дальше конвертируется в ацетилен:

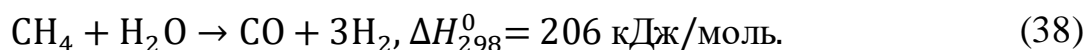


Образовавшийся ацетилен реагирует с водой с образованием СО и H_2



Роль парового риформинга ацетилена (36) заключается в снижении его концентрации, а также увеличении выходов СО и H_2 . Существенное количество водорода формируется на этой стадии при низкой конверсии метана и продуктов реакции C_2 , значительно увеличивая отношение H_2/CO .

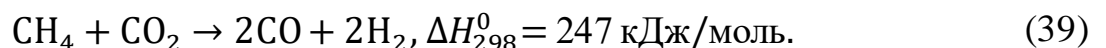
В другом варианте реакции (35)–(37) могут быть заменены паровым риформингом метана



Однако скорость пиролиза метана выше скорости его прямого парового риформинга (38) не только на первой стадии (35), но и в реакции (36).

Представленные данные указывают на значительное влияние второй зоны реакций на конечный состав синтез-газа. Здесь происходит образование C_2H_2 , а также протекает его частичный паровой риформинг. Отметим, что увеличение концентрации CO_2 при одновременном уменьшении концентрации H_2O формально можно описать как простую реакцию водяного газа (2). Таким образом, можно предположить, что время достижения равновесия для реакции (2) лежит в диапазоне продолжительности второго этапа процесса. Достижение квазиравновесия реакции водяного газа происходит из-за значительно более высокой его скорости по сравнению со скоростями процессов риформинга этана и ацетилена. Однако на второй стадии процесса не достигается полная конверсия ацетилена и метана, а концентрации продуктов не достигают равновесных значений. Основные реакции на этой стадии являются эндотермическими, за исключением реакции (2), вклад которой при $\psi = 0.72$ в общий тепловой баланс составляет всего 8-15%.

Полная конверсия ацетилена и метана достигается на третьей стадии, которая является самой продолжительной стадией процесса из-за медленных реакций парового риформинга. Характерная черта этого этапа состоит в том, что процесс происходит при почти постоянном значении отношения $\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$, т.е. при квазиравновесии реакции (2). Все процессы, протекающие на третьей стадии, являются эндотермическими. Содержание CO_2 в выходящем газе на этой стадии снижается. Формально этот процесс может быть описан как реакция углекислотного риформинга метана



Однако без добавок CO_2 в исходную смесь процесс углекислотного риформинга метана не имеет значительного влияния на распределение продуктов МК.

Для лучшего понимания кинетики процесса необходимо установить, на какой стадии заканчивается реальная МК метана в конвертере. Сравнение

экспериментальных результатов с расчетными представлено в таблице 9. Из представленных результатов следует, что экспериментальные концентрации H_2 , CO , CO_2 в выходящем газе согласуются с расчетными данными для температурного диапазона 1600–1700 К, соответствуя началу третьей стадии, когда значение $\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ достигло равновесного значения, однако глубина протекания парового риформинга ацетиленов еще низкая.

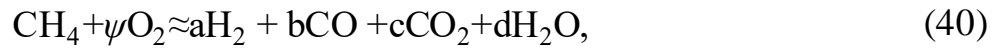
4.2 Термодинамический анализ влияния добавок водяного пара, водорода, монооксида углерода и синтез-газа на матричную конверсию метана

Термодинамический анализ парциального окисления метана кислородом в условиях МК метана был выполнен с использованием стандартной программы расчета термодинамического равновесия TERRA [70]. В результате анализа было показано, что при достижении термодинамического равновесия твердые частицы углерода (графит в расчете)

Таблица 9. Сравнение экспериментальных и расчетных данных МК метана при различных значениях температуры Т [108]. Коэффициент $\psi = 0.72$

п/п	Эксперимент	Расчет		
		T=1500 К	T=1600 К	T=1700 К
X, см		197.9	22.7	4.0
Концентрация, %об				
H_2	41.7	41.7	41.8	41.7
O_2	0	0	0	0
C_2H_6	0	0	0	0
H_2O	22.4	21.8	23	23.7
C_2H_4	–	0.3	0.2	0.1
C_2H_2	1.7	1.7	2.8	3.4
CO	23.9	24.0	23.5	23.3
CO_2	4.2	4.8	4.4	4.0
CH_4	6.2	5.6	4.4	3.7
$\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$	0.33	0.38	0.34	0.30
$\frac{[H_2]}{[CO]}$	1.74	1.74	1.78	1.79
Время, с	0.500	2.000	0.210	0.036

не образуются, продуктами являются CO, H₂, CO₂ и H₂O. Реакция парциального окисления метана при достижении равновесия может быть записана в виде:



где параметры a, b, c и d являются выходами CO, H₂, CO₂ и H₂O, рассчитанными моль/моль CH₄. Данные коэффициенты могут быть рассчитаны с помощью различных программ для вычисления равновесия химических реакций путем определения минимальной свободной энергии системы. При достижении термодинамического равновесия МК метана распределение концентраций полученных продуктов соответствует равновесию реакции (2), константа равновесия которой может быть получена с использованием разнообразных эмпирических уравнений, широко представленных в литературе, например см. [110].

Данные равновесных значений параметров $a = a_p$, $b = b_p$, $c = c_p$, $d = d_p$, k_p (равновесное значение отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$) и константы K_p для $\psi = 0.72$, 1.00 и температур 1500 К, 1600 К и 1700 К с учетом реакции (2) представлены в таблице 10 для двух случаев: с добавками водяного пара в исходную смесь и без них.

В таблице 11 представлены данные термодинамического анализа парциального окисления метана для $\psi = 0.72$ и температуры 1600 К с добавками водорода, монооксида углерода, синтез-газа и без добавок.

Из полученных результатов видно, что без добавки воды выходы CO, H₂ и H₂O изменяются незначительно, несмотря на изменение температуры от 1500 К до 1700 К. Введение паров воды в исходную смесь существенно изменяет равновесный выход продуктов, значительно увеличивая отношение k_p .

Таблица 10. Равновесные значения параметров a_p , b_p , c_p , d_p , K_p и k_p для различных значений температур T и коэффициента ψ [108] с учетом реакции водяного газа (2)

T , К	a_p	b_p	c_p	d_p	K_p	k_p
$\psi = 0.72$, без добавок воды						
1500	0.922	1.638	0.078	0.362	0.385	1.780
1600	0.930	1.630	0.070	0.370	0.331	1.750
1700	0.937	1.623	0.063	0.377	0.291	1.730
$\psi = 0.72$, с добавками воды						
1500	0.778	1.722	0.222	1.278	0.385	2.210
1600	0.798	1.702	0.202	1.298	0.331	2.130
1700	0.815	1.685	0.185	1.315	0.291	2.070
$\psi = 1.00$, без добавок воды						
1500	0.797	1.203	0.203	0.797	0.385	1.510
1600	0.815	1.185	0.185	0.815	0.331	1.460
1700	0.829	1.171	0.171	0.829	0.291	1.410
$\psi = 1.00$, с добавками воды						
1500	0.385	1.327	0.327	1.673	0.385	1.970
1600	0.698	1.302	0.302	1.698	0.331	1.860
1700	0.719	1.281	0.281	1.719	0.291	1.780

Таблица 11. Равновесные значения параметров a_p , b_p , c_p , d_p , K_p и $k_p = [H_2]/[CO]$ [107] для коэффициента $\psi = 0.72$ и температуры $T = 1600$ К с учетом реакции (2)

Равновесный выход компонентов реакции, моль на моль метана	1.0 CH ₄ + 0.72 O ₂ + добавки					
	a_p	b_p	c_p	d_p	K_p	k_p
Без добавок	0.930	1.630	0.070	0.370	0.331	1.750
+0.250CO + 0.425H ₂	1.180	2.055	0.070	0.370	0.331	1.740
+0.25CO	1.166	1.644	0.084	0.356	0.331	1.410
+0.425 H ₂	0.942	2.043	0.058	0.382	0.331	2.170
+1.0H ₂ O	0.798	1.702	0.202	1.298	0.331	2.130

Из полученных результатов видно, что без добавки воды выходы CO , H_2 и H_2O изменяются незначительно, несмотря на изменение температуры от 1500 К до 1700 К. Введение паров воды в исходную смесь существенно изменяет равновесный выход продуктов, значительно увеличивая отношение k_p .

Как видно из таблицы 11, при добавлении к исходным реагентам синтез-газа с отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$, близком к получаемому в продуктах при равновесии, эта добавка не влияет на распределение продуктов. И это достаточно очевидно, так как при одних и тех же K_p и $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ одинаковым должно быть и отношение $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{CO}_2]$. Ввод в виде добавки отдельных компонентов синтез-газа, увеличивающий равновесный выход этого компонента примерно на величину вводимой добавки, мало сказывается на равновесном выходе остальных продуктов, а постоянство величины K_p поддерживается за счет изменения малой по значению величины выхода CO_2 .

Таким образом, добавка водяного пара (1 моль H_2O на 1 моль CH_4) оказывает более существенное влияние на равновесное распределение продуктов по сравнению с добавками монооксида углерода, водорода и синтез-газа, увеличивая выход H_2 и CO_2 и снижая выход CO , что приводит к существенному росту отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$.

4.3 Моделирование кинетики влияния добавок водорода, монооксида углерода и синтез-газа на матричную конверсию метана

Расчетные результаты по влиянию добавок синтез-газа в исходную смесь на МК метана представлены на рисунке 35 и в таблице 12. В таблице содержится материальный баланс МК метана для зоны горения 1 и постпламенной зоны 2 в отсутствие и в присутствии добавки синтез-газа в количестве 25.0% H_2 и 14.7% CO в расчете на 100 моль относительно метана. Рисунок 35 содержит кривые изменения выхода компонентов реакции при парциальном окислении метана (отношение кислород: метан = 0.72:1,

$T = 1600$ К) для модели реактора идеального вытеснения в изотермическом режиме с добавкой синтез-газа и без.

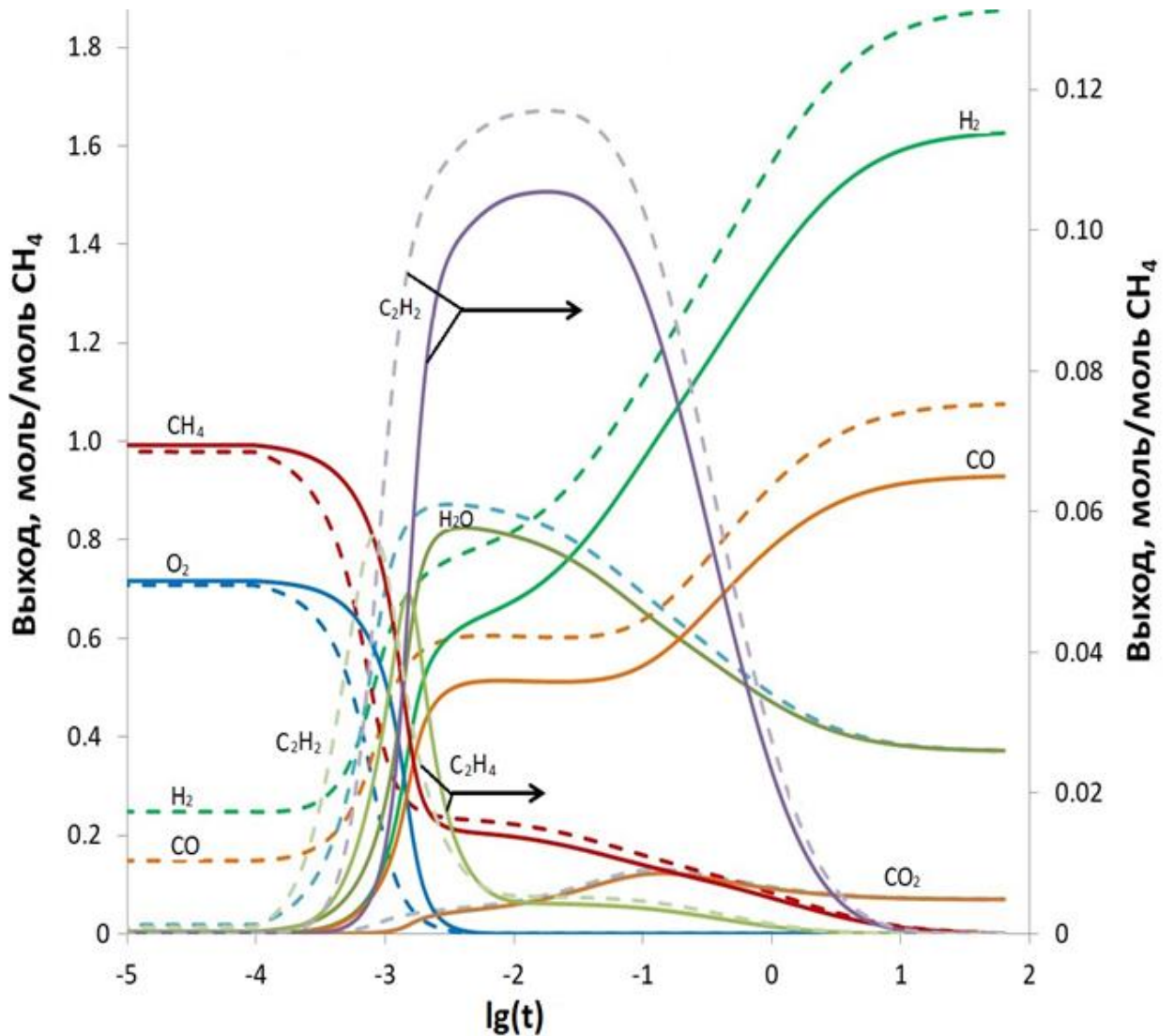
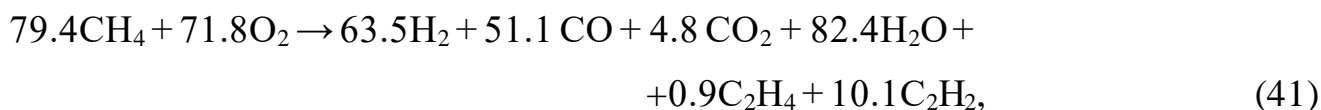


Рисунок 35. Расчетные зависимости от логарифма времени изменения состава газовой смеси МК метана с добавкой 25.0% H_2 + 14.7% CO [107] по отношению к метану (пунктирные кривые) и без добавки (сплошные кривые). Коэффициент $\psi = 0.72$, температура 1600 К

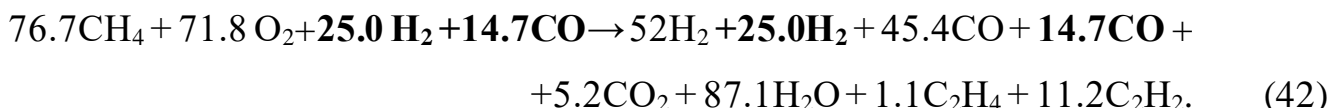
Таблица 12. Материальные балансы компонентов реакции (в расчете на 100 молей метана для процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки синтез-газа (25.0% H₂ + 14.7% CO) для зоны горения 1 и постпламенной зоны 2 [107]. Температура 1600 К, коэффициент $\psi = 0.72$

Выход продуктов, моль	Без добавок синтез-газа					При добавке синтез-газа				
	Вход в зону 1	Выход из зоны 1	Разность для зоны 1	Выход из зоны 2	Разность между зонами 2 и 1	Вход в зону 1	Выход из зоны 1	Разность для зоны 1	Выход из зоны 2	Разность между зонами 2 и 1
H ₂	0.0	63.5	63.5	97.5	34.0	25.0	77.0	52.0	112.3	35.3
O ₂	72.0	0.3	-71.7	0	-0.3	72.1	0.3	-71.7	0	-0.3
H ₂ O	0.0	82.4	82.4	64.9	-17.5	0.0	87.1	87.1	69.1	-18.0
CO	0.0	51.1	51.1	54.9	3.8	14.7	60.2	45.5	63.7	3.5
CO ₂	0.0	4.8	4.8	12.1	7.3	0.0	5.2	5.2	12.9	7.7
CH ₄	100.0	20.6	-79.4	13.8	-6.8	100.0	23.3	-76.7	16.0	-7.3
C ₂ H ₄	0.0	0.8	0.8	0.3	-0.5	0.0	1.0	1.0	0.5	-0.5
C ₂ H ₂	0.0	10.1	10.1	9.0	-1.1	0.0	11.2	11.2	10.3	-0.9
lg(t)	-	-2.3	-2.3	-0.9	1.4	-	-2.4	-2.4	-1.0	1.4

На основании приведенных в таблице 12 данных уравнение баланса для зоны 1 в расчете на прореагировавшие метан и кислород имеет представленный ниже вид. Без добавки это

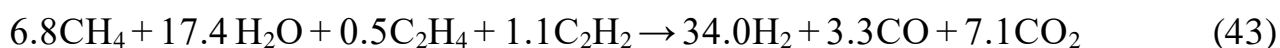


с добавкой 25% H_2 + 14.7% CO по отношению к метану

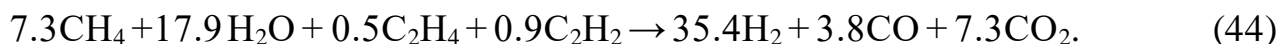


Видно, что при введении добавки синтез-газа часть кислорода в зоне 1 расходуется на окисление дополнительно вводимого водорода, снижая его количество, идущее на окисление метана, что согласуется с данными работы [75]. В результате снижается доля окисленного метана, образование H_2 и CO , но увеличивается образование H_2O . Негативным фактором введения добавки синтез-газа является небольшой рост содержания наиболее нежелательной примеси – ацетилена.

Вводимые добавки, проходя постпламенную зону 2, почти не оказывают влияния на итоговое распределение компонентов, что видно из таблицы 12, и следующих примерных балансов в расчете на прореагировавшие в зоне 2 компоненты без добавок

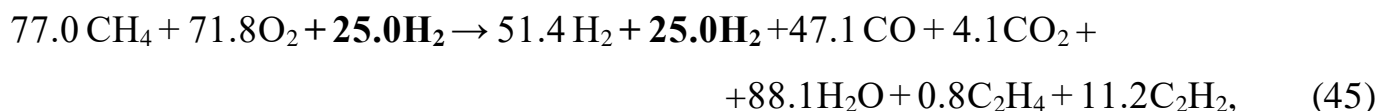


и с добавкой синтез-газа в начало процесса

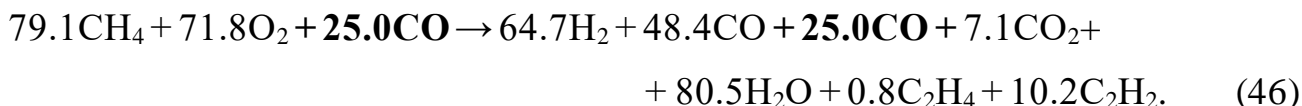


Из компонентов синтез-газа более негативно влияет добавка водорода, приводящая к отмеченному выше дополнительному расходу кислорода на его окисление и увеличению доли H_2O . Добавка CO несколько увеличивает содержание CO_2 , мало влияя на содержание C_2H_2 . Это видно из следующих балансовых уравнений, полученных при анализе данных кинетического моделирования процесса в присутствии отдельно взятых добавок H_2 и CO :

добавка 25% H_2 по отношению к метану



добавка 25% CO по отношению к метану



Таким образом, добавки в исходную смесь синтез-газа и водорода приводят к небольшому увеличению количества ацетилена, то есть предшественника сажи.

Учитывая, что введение синтез-газа и водорода в исходные реагенты приводит к дополнительному расходу кислорода на горение части вводимого водорода, был рассмотрен вариант влияния на распределение компонентов и образование ацетилена прямого ввода этих добавок в постпламенную зону, минуя зону горения. Полученные расчетные данные представлены в таблице 13. Видно, что введение добавок синтез-газа и водорода в начало постпламенной зоны 2 практически не

Таблица 13. Материальные балансы МК метана [107] (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) в присутствии добавки водорода и добавок синтез-газа в начало постпламенной зоны 2

Выход продуктов, моль	При добавке синтез-газа в начало постпламенной зоны 2 (при значении $\lg(t) = -2.01$)					При добавке H_2 в начало постпламенной зоны 2 (при значении $\lg(t) = -1.81$).				
	Вход в зону 1	Выход из зоны 1	Ввод добавки синтез-газа в начало зоны 2	Выход из зоны 2	Разность для зоны 2	Вход в зону 1	Выход из зоны 1	Ввод добавки H_2	Выход из зоны 2	Разность для зоны 2
H_2	0	66.9	39.5	127.2	20.8	0	70.5	39.5	129.9	19.9
O_2	72.0	0.3	–	0	–0.3	72.0	0.3	–	0	–0.3
H_2O	0	1.1	–	68.9	–12.2	0	79.3	–	68.8	–10.5
CO	0	1.4	23.3	74.4	–0.3	0	51.2	–	55.6	4.4
CO_2	0	5.7	–	11.9	6.1	0	6.8	–	9.8	3.0
CH_4	100.0	19.9	–	15.8	–4.1	100.0	19.0	–	15.3	–3.7
C_2H_4	0	0.5	–	0.4	–0.1	0	0.45	–	0.45	0
C_2H_2	0	10.5	–	9.7	–0.8	0	10.5	–	9.0	–1.5
$\lg(t)$	–	–2.01	–2.01	–0.98	1.03	–	–1.81	–1.81	–0.86	0.95

влияет на кинетику образования продуктов реакции. Вводимые добавки следуют через зону 2 как бы «транзитом», практически не изменяя распределение продуктов, особенно на образование и расходование ацетилена, несколько увеличивая время достижения постоянства величины $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$.

4.4 Моделирование кинетики влияния добавок водяного пара на матричную конверсию метана

Расчетные значения распределения продуктов окисления метана в изотермическом режиме при 1600 К, отношении кислорода к метану $\psi = 0.75$ и добавке водяного пара 30 % мол по отношению к исходной смеси представлены на рисунке 36. Для сравнения приведены данные кинетических расчетов в аналогичных условиях, когда пары воды заменены аргоном [107].

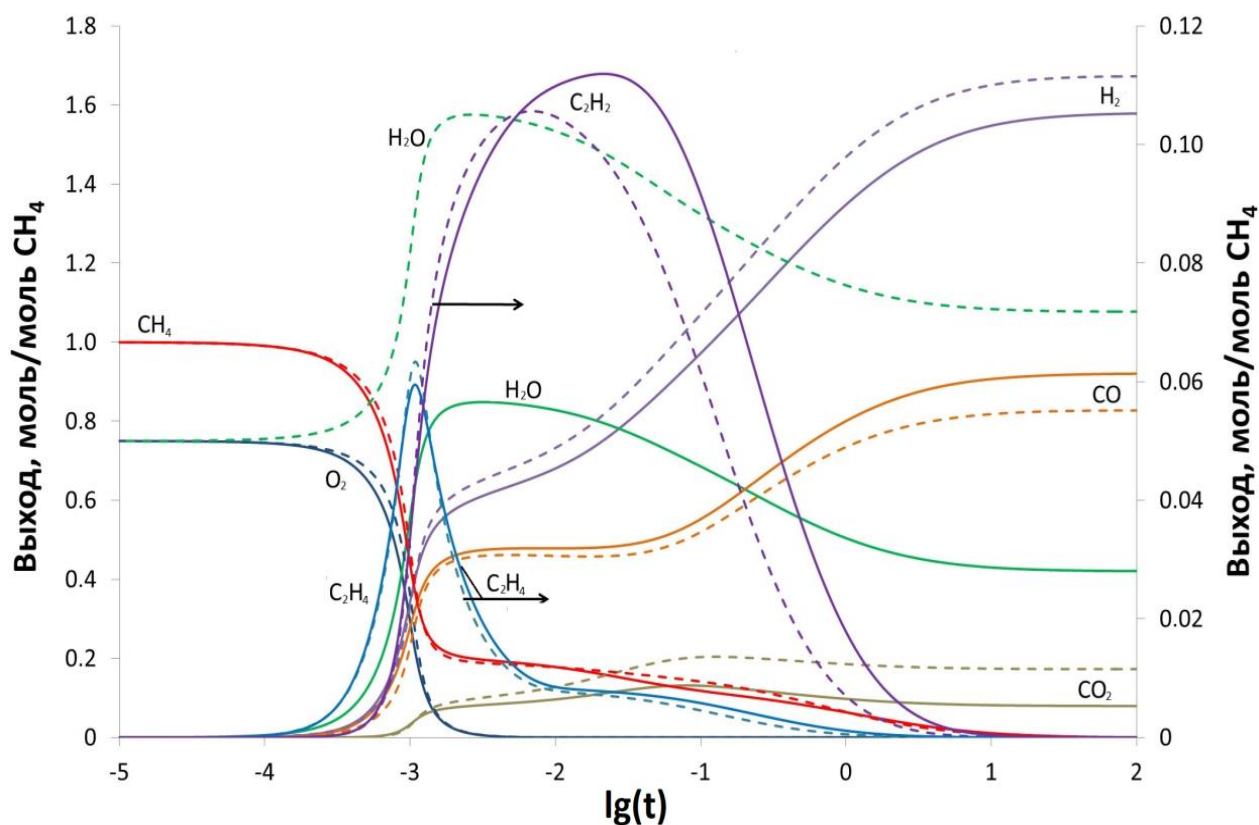
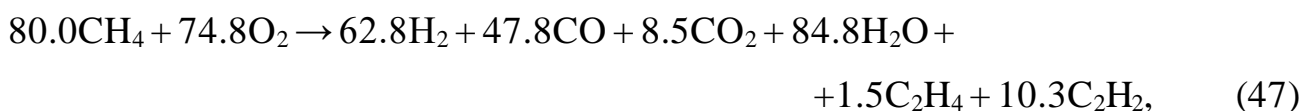


Рисунок 36. Расчетные профили выхода компонентов МК метана с добавкой H_2O 30 % мол (пунктирные линии) и 30 % мол Ar (сплошные линии) [107]. Коэффициент $\psi = 0.75$, температура 1600 К

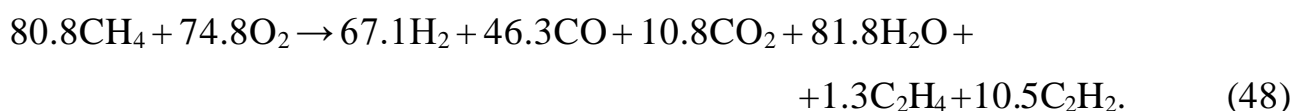
Добавки водяного пара в исходную смесь не изменяют характер распределения продуктов на всех трех стадиях процесса, но приводят к увеличению выхода водорода и незначительному снижению выхода монооксида углерода и ацетилена. Следует отметить, что снижение концентрации ацетилена особенно заметно для времени реакции 0.1–0.5 с, которое характерно для МК. В результате конечное отношение $\frac{[H_2]}{[CO]}$ с добавками водяного пара становится выше, достигая 2. Это значение оптимальное для синтеза метанола.

Материальный баланс для зоны горения (в расчете на 100 молей прореагировавшего метана исходной смеси) может быть представлен следующими выражениями:

без добавки H_2O



при добавке H_2O в исходную смесь (1 моль H_2O на 1 моль CH_4)



Небольшое различие в распределении компонентов при добавке H_2O в пользу H_2 и CO_2 связано с небольшим смещением равновесия реакции (2). При этом добавка H_2O практически не оказывает влияния на выход C_2H_2 в зоне горения.

В случае постпламенной зоны 2 проведение процесса с добавкой воды (в данном случае 1 моль H_2O на моль CH_4 в исходной смеси) приводит к большему расходу воды на паровую конверсию метана и продуктов реакции, и соответственно, к увеличению выхода H_2 и снижению выхода CO и C_2H_2 . Отношение H_2/CO возрастает до 2.06 против 1.75 в отсутствие добавки (см. таблицу 14).

Анализ чувствительности показывает, что в зоне реактора, где степень превращения O_2 меньше 70%, добавки водяного пара повышают скорость образования водорода по реакции

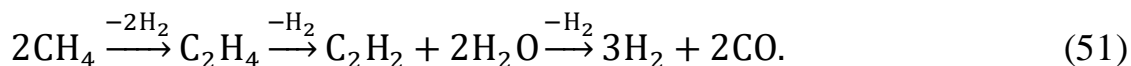


Из-за протекающего процесса (49) возникает конкуренция за атомы $H\cdot$ между водяным паром и метаном, который взаимодействует с атомом водорода по реакции



Согласно представленной схеме, в зоне низкой конверсии кислорода добавки водяного пара ингибируют конверсию метана. При этом из-за уменьшения генерации метильных радикалов по реакции (50) происходит снижение выхода CO , образующегося в цепочке превращений $CH_3 \rightarrow HCO \rightarrow CO$.

Таким образом, в постпламенных зонах при практическом отсутствии кислорода добавка водяного пара позволяет увеличить выход водорода и отношение $[H_2]/[CO]$ по описанному выше маршруту последовательного пиролиза метана и последующего парового риформинга образовавшегося при пиролизе ацетилена



Полученные результаты позволяют сделать важный для технологической организации процесса вывод о том, что введение паров воды наиболее эффективно в постпламенную зону риформера.

Таблица 14. Материальные балансы МК метана [107] (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) в присутствии без и с добавкой водяного пара в начало постпламенной зоны 2. Коэффициент $\psi = 0.75$, температура 1600 К

п/п	Без добавок H_2O			При добавке H_2O		
	Вход в зону 2	Выход	Разность	Вход в зону 2	Выход	Разность
H_2	62.8	101.6	38.8	67.1	112.4	45.3
O_2	0.2	0	-0.2	0.2	0	-0.2
H_2O	84.8	66.4	-18.4	156.9	129.5	-27.4
C_2H_4	1.5	0.5	-1.0	1.3	0.4	-0.9
C_2H_2	10.1	8.3	-1.8	10.4	5.2	-5.2
CO	47.8	58.0	10.2	46.2	54.7	8.5
CO_2	8.5	12.8	4.3	10.7	20.4	9.7
CH_4	19.3	11.3	-8.0	18.6	13.5	-5.1
$lg(t)$	-2.3	-0.8	1.5	-2.3	-0.8	1.5

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ ВОДЯНОГО ПАРА В ИСХОДНУЮ СМЕСЬ

В результате проведенного термодинамического анализа и кинетического моделирования было установлено, что добавки водорода, монооксида углерода и синтез-газа, как при их введении в исходную смесь, так и в постпламенную зону, оказывают незначительное влияние на характеристики процесса, в то время как добавки водяного пара заметно снижают выход ацетилена и увеличивают отношение $[H_2]/[CO]$, существенно улучшая характеристики процесса. Эти результаты необходимо было сопоставить с экспериментальным исследованием влияния добавок водяного пара на МК метана.

При МК метана в синтез-газ в присутствии водяного пара наблюдался стабильный температурный режим внутри матричного блока без локальных перегревов матрицы и проскока пламени в зону смешения. Температура рабочей поверхности матрицы $T_{\text{матрицы}}$ снижалась по мере увеличения отношения подаваемого пара к метану (см. рисунок 37). Дальнейшее увеличение подачи пара в конвертер приводит к затуханию процесса. По мере увеличения количества пара в системе до отношения метан/пар = 1.5 степень превращения метана и концентрация водорода практически не изменялись. При этом наблюдалось небольшое увеличение отношения $[H_2]/[CO]$ (см. рисунок 38). Разбавление исходной метанокислородной смеси водяным паром из-за уменьшения температуры конверсии и времени пребывания реакционной смеси в матричном блоке конвертера приводило к снижению конверсии метана и, соответственно, выхода водорода. При этом имеет место незначительный рост отношения $[H_2]/[CO]$. Стоит отметить, что при добавлении пара в два раза снижается выход ацетилена – с 2.3 % мол до 1.2 %мол. Стабилизация температурного режима МК позволила варьировать параметры проведения процесса в широком диапазоне значений. В случае метана коэффициент избытка окислителя $\alpha = \psi/2$.

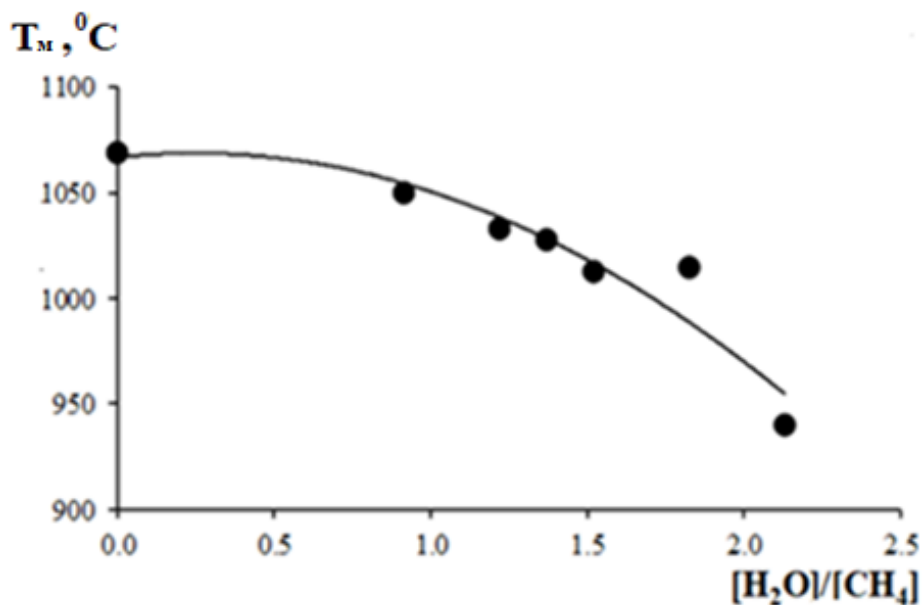


Рисунок 37. Зависимость температуры рабочей стороны матрицы T_m от мольного отношения потоков подаваемого пара к метану [111]. Расход метана $3.4 \text{ нм}^3/\text{час}$, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.36$

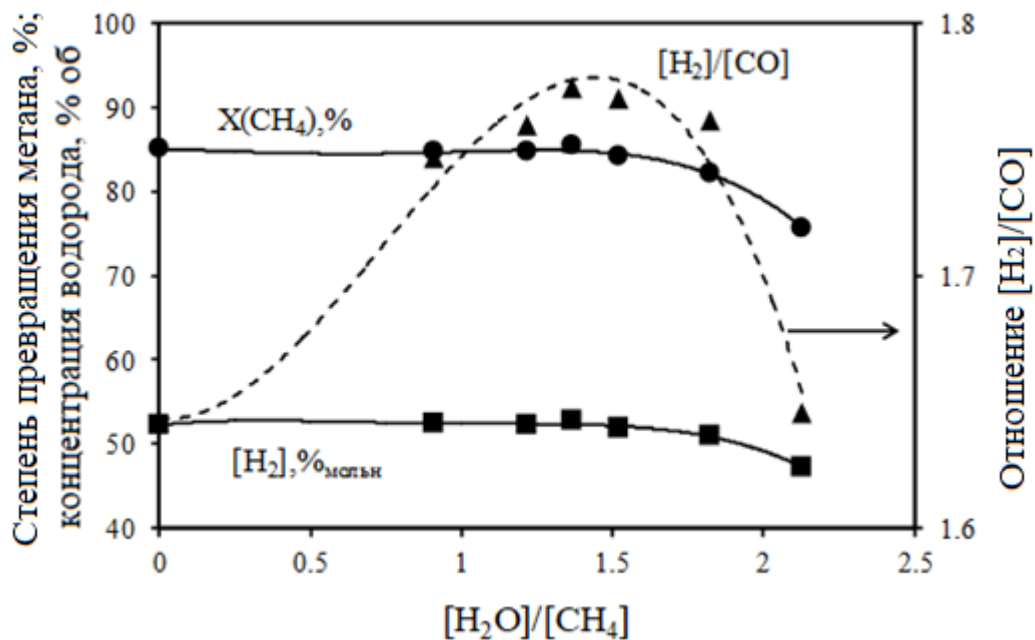


Рисунок 38. Зависимость основных показателей МК от мольного отношения потоков подаваемого пара к метану [111]: ● – степень превращения метана; ■ – концентрация водорода; ▲ – отношение $[H_2]/[CO]$. Расход метана $3.4 \text{ нм}^3/\text{час}$, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.36$

На рисунке 39 представлена зависимость основных показателей процесса: степени превращения метана, концентрации водорода и отношения $[H_2]/[CO]$ от значения α при оптимальном отношении $[H_2O]/[CH_4] = 0.8$. Из представленной зависимости видно, что при постоянном расходе метана его конверсия линейно растет по мере увеличения концентрации окислителя в исходной смеси и достигает 90% при $\alpha = 0.38$. Повышение концентрации кислорода приводит к увеличению интенсивности тепловыделения в ходе конверсии и, как следствие, к повышению температуры процесса. Несмотря на небольшое увеличение концентрации водорода в синтез-газе, зависимость отношения $[H_2]/[CO]$ от α имеет четко выраженный максимум при $\alpha = 0.34$ за счет увеличения конверсии метана.

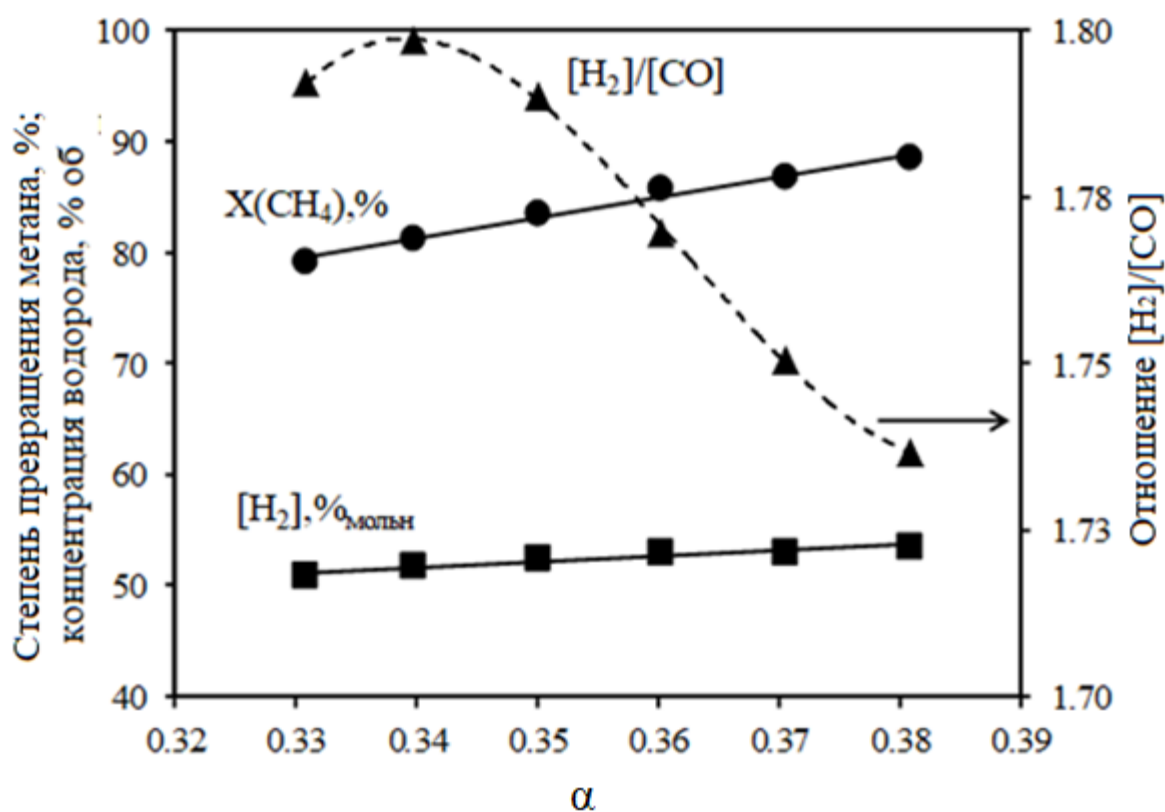


Рисунок 39. Зависимость показателей МК метана от коэффициента избытка окислителя α [111]: ● – степень превращения метана; ■ – концентрация водорода; ▲ – отношение $[H_2]/[CO]$. Расход метана $3.4 \text{ нм}^3/\text{час}$, отношение потоков $[H_2O]/[CH_4] = 0.8$

Добавление водяного пара в исходную смесь позволяет стабилизировать температурный режим конвертера, что дает возможность варьировать условия проведения конверсии метана в динамическом режиме. Благодаря стабилизации температуры матричного блока возможно увеличение производительности по метану на 30%. Вклад газофазных процессов с участием паров воды оказался незначительным, о чем свидетельствует отсутствие сильного изменения отношения $[H_2]/[CO]$.

6. КОРРЕКТИРОВКА СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ СТАДИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ

Непосредственно в процессе МК из-за протекающего параллельно процесса полного окисления УВ, обеспечивающего необходимое тепло для конверсии, в синтез-газе не удастся получить значения отношения $[H_2]/[CO]$ выше 1.8. Для повышения концентрации водорода в синтез-газе, получаемом методом МК, предложено дополнить этот процесс стадией каталитической паровой конверсии СО и непрореагировавших УВ. При этом энергию для получения пара и проведения стадии паровой конверсии можно получать за счет использования тепла, выделяемого на стадии матричной конверсии УВ.

Паровой риформинг полученного МК синтез-газа проводился при мольном отношении потоков пар/входящий газ около 3.2. Расход синтез-газа МК был равен 0.75 м³/ч. Загрузка катализатора – 142 г. Состав синтез-газа на входе в каталитический блок: H₂ – 10.50 об. %, СО – 12.90 %об, СО₂ – 4.10 %об, СН₄ – 2.10 %об, С₂Н₂ – 0.56 %об, С₂Н₄ – 0.40 %об, азот – остальное. Состав синтез-газа несколько отличался от оптимального, так как одной из целей каталитических испытаний была оценка паровой конверсии непрореагировавшего метана в составе синтез-газа. Температурные зависимости концентраций основных компонентов на выходе из блока каталитической паровой конверсии представлены на рисунке 40 (отношение мольных потоков пар/синтез-газ около 3.2).

Каталитическая конверсия СО начинается при температуре в слое катализатора $T = 380$ °С. Далее в диапазоне температур 380–500°С происходит приближение к равновесию в реакции паровой конверсии монооксида углерода. При этом отношение $[H_2]/[CO]$ в получаемом синтез-газе увеличивается от 0.90 до 1.73. Более высокие температуры способствуют сдвигу равновесия реакции (2) влево. Как было отмечено выше, при повышении температуры с 426 °С до 704 °С константа равновесия

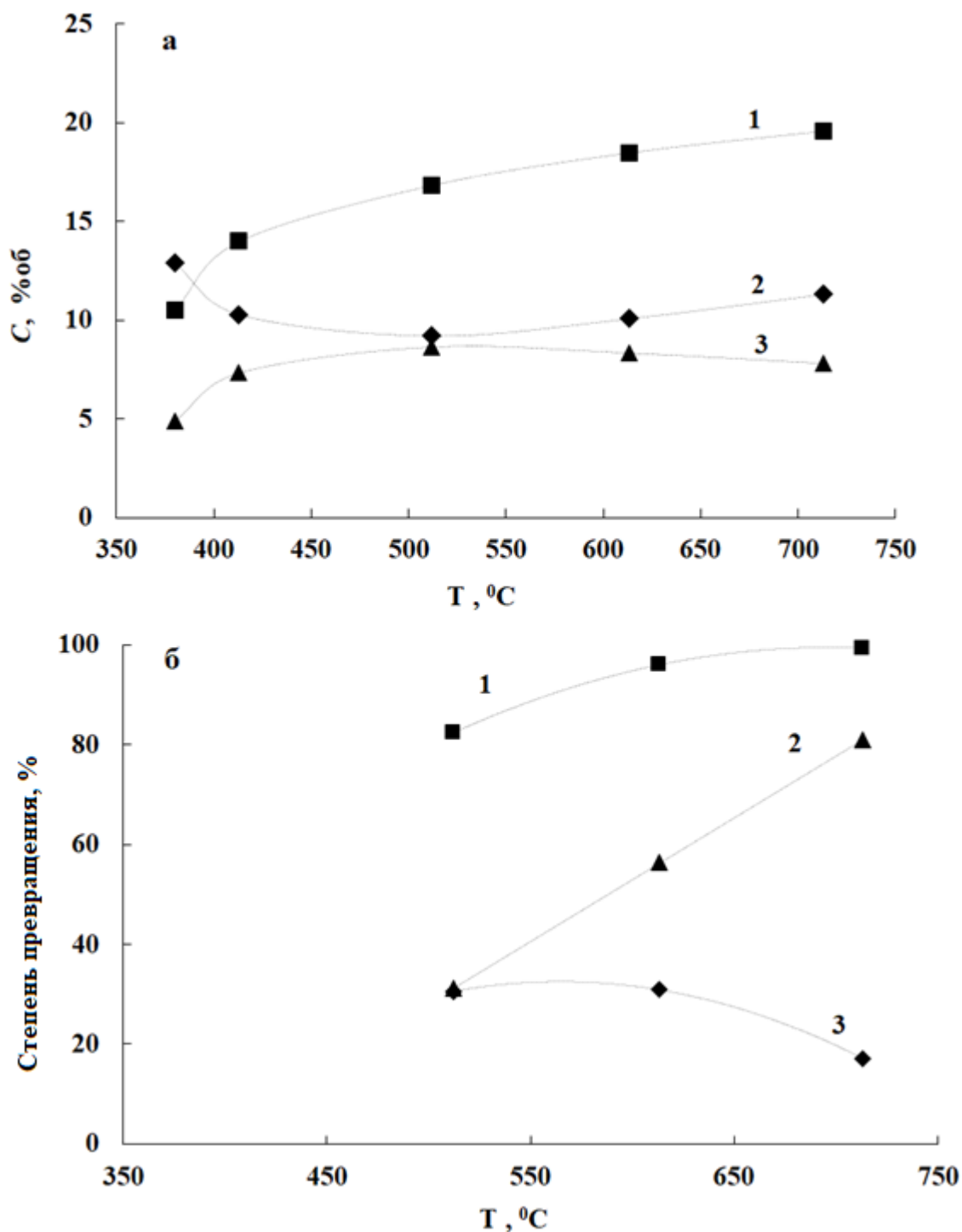


Рисунок 40. Зависимости основных параметров процесса парового риформинга синтез-газа от температуры [100]: а) концентрации основных компонентов водородсодержащего газа на выходе из блока каталитической паровой конверсии синтез-газа: 1 – H₂, 2 – CO, 3 – CO₂; б) степень превращения углеродсодержащих реагентов: 1 – C₂H₂, 2 – CH₄, 3 – CO

реакции (2) влево. Как было отмечено выше, при повышении температуры с 426 °С до 704 °С константа равновесия реакции водяного газа снижается с 9.03 до 1.52.

Максимальная концентрация CO_2 наблюдается при температуре около 515 °С. Увеличение концентрации CO в диапазоне 510–720 °С помимо указанного выше сдвига равновесия реакции (2) также обусловлено увеличением вклада парового риформинга метана.

Концентрация водорода увеличивается во всем диапазоне температур. Водород образуется по реакциям (2) и парового риформинга метана, а также в незначительной степени за счет парового риформинга УВ C_2+ , концентрация которых в исходном синтез-газе составляла около 1 %об. Согласно [112], каталитическая паровая конверсия этана, пропана и бутана протекает в области температур 400–500 °С, а превращение метана требует более высоких температур. Полученные результаты соответствуют литературным данным: основная часть УВ C_2+ предсказуемо прореагировала при температурах ниже 500 °С. При температуре слоя катализатора 713 °С конверсия C_2H_2 составила 99.3%. Степень превращения метана для этой температуры – 80.9%. Таким образом, помимо корректировки отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ добавление каталитического блока позволяет очистить синтез-газ, получаемый МК, от ацетилена и других УВ (см. рисунок 40 б).

7. ПРИМЕНЕНИЕ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

7.1 Получение водородсодержащего газа

Как было отмечено выше, синтез-газ, получаемый методом МК, можно отправлять на последующую стадию каталитической паровой конверсии для получения водородсодержащего газа (см. рисунок 41). В таблице 15 приведен материальный баланс совмещенного процесса матричной и паровой конверсии. Данные для паровой конверсии экстраполированы на основе экспериментов,

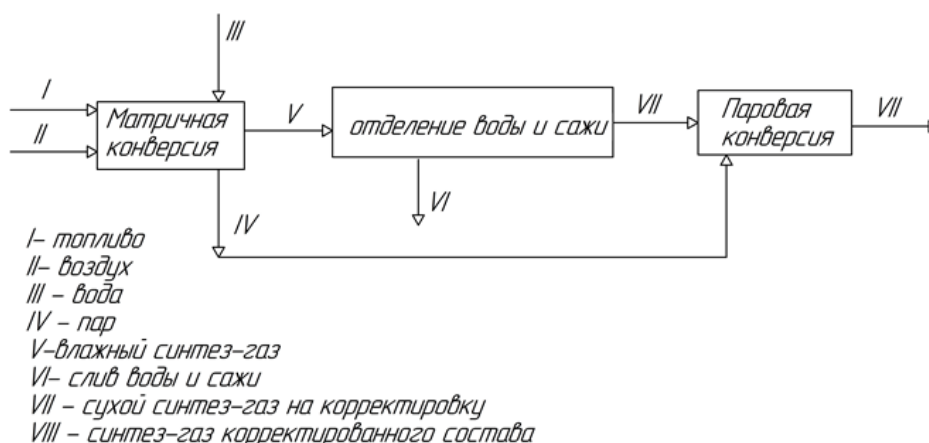


Рисунок 41. Схема потоков совмещенной установки матричной и паровой конверсии УВ газов [100]

Таблица 15. Материальный баланс совмещенного процесса [100]. Расход пропан бутановой смеси 1.55 нм³/ч, расход воздуха 17.4 нм³/ч

Компонент	I+ II - исходная смесь			VII - сухой синтез-газ			VII - скорректированный газ		
	%об	V, м ³ /ч	V, кг/ч	%об	V, м ³ /ч	V, кг/ч	%об	V, м ³ /ч	V, кг/ч
CH ₄	0.12	0.02	0.0	1.9	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1
C ₂ H ₆	1.3	0.25	0.3	–	–	–	–	–	–
C ₃ H ₈	5.6	1.07	2.1	–	–	–	–	–	–
C ₄ H ₁₀	1.02	0.19	0.5	–	–	–	–	–	–
O ₂	19.3	3.7	5.2	–	–	–	–	–	–
N ₂	72.5	13.7	17.2	67.8	13.7	17.2	62.8	13.7	17.2
H ₂	–	–	–	10.0	2.0	0.18	17.2	3.8	0.34
CO	–	–	–	14.4	2.9	3.7	13.3	2.9	3.6
CO ₂	0.07	0.01	0.0	4.8	1.0	1.9	6.2	1.4	2.7
C ₂ H ₄	–	–	–	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
C ₂ H ₂	–	–	–	0.6	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Сумма	100	18.95	25.4	100.0	20.3	23.5	100.0	21.9	23.9

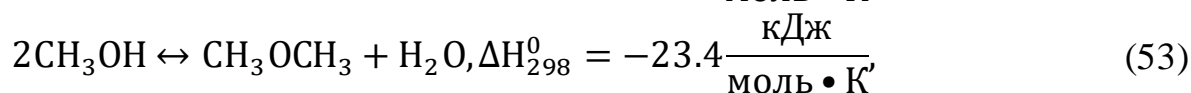
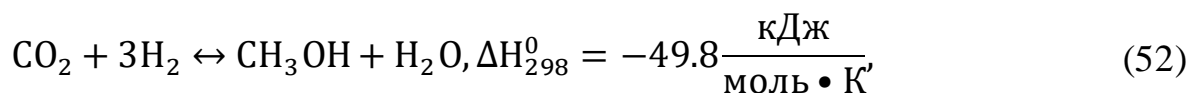
которые проводились при подаче $0.75 \text{ м}^3/\text{ч}$ выходящего газа МК на стадию паровой конверсии. Из таблицы 15 видно, что добавление каталитического блока после матричного конвертера позволяет увеличить выход водорода практически в два раза. В ходе каталитической конверсии значительно снижается содержание ацетилена, который является предшественником сажеобразования и каталитическим ядом.

7.2 Применение забалластированного азотом синтез-газа матричной конверсии в процессе Фишера-Тропша

Несмотря на высокое содержание балластного азота в синтез-газе, получаемом при матричной конверсии УВ газов атмосферным воздухом, за счет энергоэффективности и простоты организации такой процесс может быть использован для создания малотоннажных блочно-модульных установок получения жидких продуктов синтезом Фишера-Тропша или для синтеза диметилового эфира. Использование азотсодержащего синтез-газа позволяет значительно снизить капитальные затраты за счет исключения установки разделения воздуха, а также отказа от рециркуляции продуктов. Отсутствие рециркуляции продуктов существенно упрощает процесс и исключает из схемы дорогостоящий циркуляционный компрессор. В случае процесса Фишера-Тропша присутствие азота в синтез-газе облегчает отвод тепла [113]. В работе [114] проводились испытания процесса Фишера-Тропша на пилотной установке с использованием железных катализаторов. Использовался забалластированный азотом синтез-газ состава: H_2 – 27 %об, CO – 14 %об, CO_2 – 2 %об, CH_4 – 1 %об, N_2 – 51%об, близкий к составу синтез-газа, получаемого МК метана с использованием воздуха в качестве окислителя. Для увеличения выхода нефтехимических продуктов процесс проводился по каскадной схеме с двумя реакторами синтеза Фишера-Тропша. Конверсия CO на выходе из первого реактора была равной 36%, на выходе из двух реакторов – 63%. Выход УВ (дизельная фракция и твердые парафины) составил $191 \text{ г}/\text{м}^3$ и $164 \text{ г}/\text{м}^3$ для первой и второй секций соответственно [114].

7.3 Применение забалластированного азотом синтез-газа матричной конверсии в прямом синтезе диметилового эфира

Альтернативой получению синтетической нефти является прямой синтез диметилового эфира. Диметиловый эфир (ДМЭ) является перспективным дизельным топливом и исходным сырьем/конечным продуктом переработки различного УВ сырья. ДМЭ может быть получен в одном реакторе на так называемом бифункциональном катализаторе, в котором одна компонента отвечает за синтез метанола, а другая способствует дегидратации метанола в диметиловый эфир. Основные макроскопические реакции процесса включают в себя: непосредственно синтез метанола, его дегидратацию и реакцию (2), за счет параллельного протекания которой равновесие процесса сдвинуто вправо, что позволяет обойти термодинамические ограничения [115]:



Такое сочетание двух процессов в одном реакторе (синтеза метанола и его дегидратации) позволяет использовать синтез-газ с отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}] = 1$. Авторами [116] экспериментально был показан высокий выход диметилового эфира за один проход с использованием забалластированного азотом синтез-газа состава: $\text{H}_2 - 21.9 \%$ об, $\text{CO} - 18.1 \%$ об, $\text{CO}_2 - 3.4 \%$ об, $\text{N}_2 - 56.6 \%$ об. В проведенных экспериментах степень превращения CO составила 47.3% , селективности образования ДМЭ и метанола были равны 66.3% и 2.2% соответственно.

7.4 Получение метанола

Синтез метанола протекает в циркуляционном режиме. Оптимальным отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ для синтеза метанола является 2.05 , которое нельзя достичь только МК. При отправке части потока МК (около 15%) на стадию паровой конверсии (см. рисунок 42) возможна корректировка отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ до 2.05 в суммарном потоке синтез-газа. На схеме присутствует поток добавляемого водяного пара в исходную смесь для стабилизации температурного режима,

каталитический блок корректировки состава синтез-газа, а также поток рециркуляции, который возможен за счет перехода при МК метана на технический кислород в качестве окислителя.

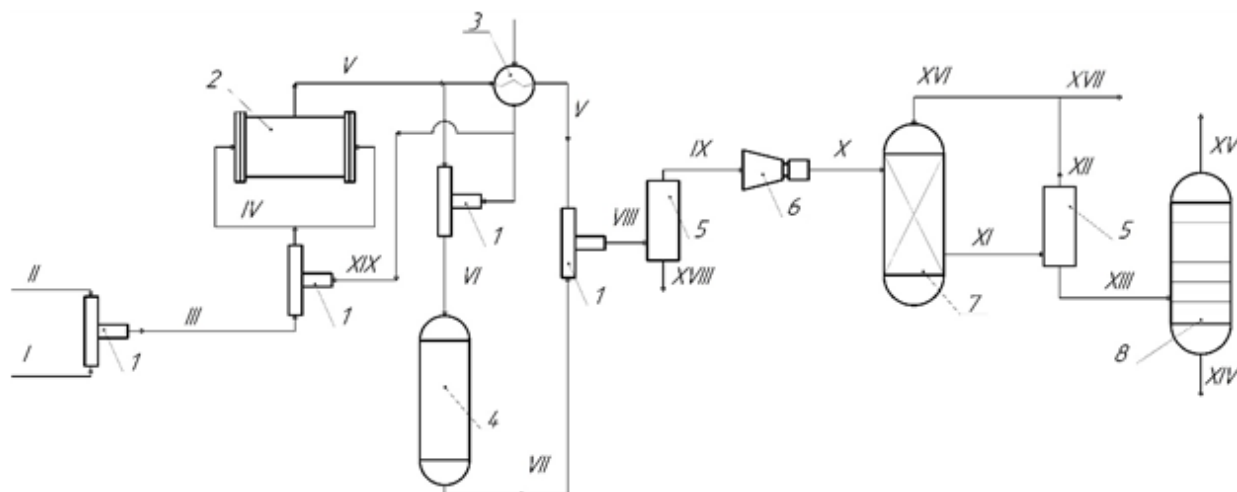


Рисунок 42. Технологическая схема процесса метанола с получением синтез-газа матричной конверсией и паровой конверсией: 1 – смеситель; 2 – конвертер; 3 – теплообменный аппарат; 4 – реактор паровой конверсии; 5 – сепараторы; 6 – компрессор; 7 – реактор синтеза метанола; 8 – ректификационная колонна. Поток: I – природный газ; II – кислород; III – исходная смесь; IV – исходная смесь с водяным паром; V – продукты МК; VI – смесь продуктов МК с водяным паром; VII – водородсодержащий газ; VIII – синтез-газ с скорректированным составом; IX – осушенный синтез-газ; X – компримированный синтез-газ; XI – продукты синтеза метанола; XII – выходящий газ из реактора синтеза метанола; XIII – метанол сырец; XIV – кубовый остаток; XV – метанол; XVI – рециркулирующий поток газа; XVII – сдувка; XVIII – вода; XIX – водяной пар

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Экспериментально реализована матричная конверсия углеводородных газов с высоким содержанием гомологов метана атмосферным воздухом и природного газа в широком диапазоне концентраций кислорода в окислителе вплоть до технического кислорода. Полученные результаты являются фундаментальной основой для разработки технологий ряда малотоннажных газохимических процессов: получения водорода, метанола, диметилового эфира и углеводородов по методу Фишера-Тропша.

2. На основе моделирования кинетики матричной конверсии метана выявлены три пространственно–временные реакционные зоны процесса, установлены маршруты расходования реагентов и образования продуктов в них. Теоретически показано, что процесс матричной конверсии может быть оптимизирован введением водяного пара в соответствующие зоны реакции.

3. Введение водяного пара при матричной конверсии метана техническим кислородом позволило увеличить степень превращения метана до 88%. Показано, что добавка водяного пара в исходные реагенты стабилизирует температурный режим внутри конвертера, снижает выход ацетилена, повышает отношение $[H_2]/[CO]$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

CFD: Computational fluid dynamics, перевод: вычислительная гидродинамика

АТР – автотермический риформинг

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

ДМЭ – диметиловый эфир

ЖРД – жидкостной ракетный двигатель

ИК – инфракрасное излучение

КВД – конвертер высокого давления

КНД – конвертер низкого давления

КР – комбинированный риформинг

МК – матричная конверсия

НММ – неразрабатываемые малодебитные месторождения

ПНГ – попутный нефтяной газ

ПОМ – парциальное окисление метана

ПРМ – паровой риформинг метана

ПФП – подпрессованная фехралева проволока

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия

РИВ – реактор идеального вытеснения

РИС – реактор идеального смешения

РРГ – регулятор расхода газа

РФА – рентгенофазовый анализ

ТПВ – температурно-программируемое восстановление

УВ – углеводород

УКМ – углекислотная конверсия метана

ФГ – фильтрационное горение

ХРС – химический реактор сжатия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аверьянов В.К., Толмачев В.Н., Карасевич В.А., Челазнов А.А., Журавский М.А. Особенности формирования инфраструктуры и рынка сбыта энергоресурсов на основе малых неразрабатываемых месторождений природного газа // Наука и образование. — 2012. — № 3. — С. 3–20.
2. Васильев Г.Ф., Габуня Г.Б., Игнатьев А.В., Кучеров Г.Г., Урумян А.А. Эффективное вовлечение в хозяйственный оборот мелких месторождений природного газа // Газохимия. — 2009. — № 6. — С. 72–76.
3. Захаров И.В. Технология утилизации попутного нефтяного газа с использованием отводящих факельных газов // Газовая промышленность. — 2018. — Т. 765, № 3. — С. 60–66.
4. Кириллов В.А., Амосов Ю.И., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Пармон В.Н., Аристович Ю.В., Грицай М.А., Светов А.А. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработки попутного нефтяного газа в нормализованный газ посредством мягкого парового риформинга // Теоретические основы химической технологии. — 2017. — Т. 51, №1. — С. 15–30.
5. Pantaleo G., La Parola V., Deganello F., Sigha R.K., Bal R., Venezia A.M. Ni/CeO₂ catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects // Applied Catalysis B: Environmental. — 2016. — V. 189. — P. 233–241.
6. Dybkjaer I., Aasberg-Petersen K. Synthesis gas technology large-scale applications // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 2016. — V. 94, № 4. — P. 607–612.
7. Adris A.M., Pruden B.B., Lim C. J., Grace J. R. On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor // The Canadian Journal of Chemical Engineering. — 1996. — V. 74, № 2. — P. 177–186.

8. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. — Москва: Красанд, 2011. — 640 с.

9. Константинов Г.И., Курдюмов С.С., Максимов Ю.В., Бухтенко О.В., Цодиков М.В. Бифункциональный катализатор парового риформинга метана, устойчивый к H_2S : активность и структурная эволюция // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. — 2017. — № 3. — С. 201–209.

10. Шпинель Е., Винтер М.С. Технологии и катализаторы Топсе для производства водорода // Газохимия. — 2010. — № 11. — С. 56–59.

11. Ильин В.Б., Яковенко Р.Е., Белашов Д.М., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П. Термодинамическое исследование конверсии попутных нефтяных газов в метан // Нефтехимия. — 2019. — Т. 57, № 7. — С. 815–824.

12. Тарасова А.Л., Кустова А.Л., Каленчук А.Н., Соколовский П.В., Богданов В.Н., Гилядов И.Г. Паровая конверсия метана на фехрале // Журнал физической химии. — 2020. — Т. 94, № 9. — С. 1437–1440.

13. Kagyrmanova A.P., Zolotarskii I.A., Smirnov E.I., Vernikovskaya N.V. Optimum dimensions of shaped steam reforming catalysts // Chemical Engineering Journal. — 2007. — V. 134, № 1–3. — P. 228–234.

14. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В. Тенденции развития формы катализаторов конверсии углеводородов // Башкирский химический журнал. — 2012. — Т. 19, № 5. — С. 20–24.

15. Закиров А.Н., Митричев И.И. Оптимизация параметров насыпного слоя катализатора для реактора парового риформинга // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. 33, № 11. — С. 35–37.

16. Ferreira-Aparicio P., Benito M. J., Sanz J. L. New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multifuel microreformers // Catalysis Reviews: Science and Engineering. — 2007. — V. 47, № 4. — P. 491–588.

17. Пат. 2615768 РФ. Реактор для каталитической паровой и пароуглекислотной конверсии углеводородов / Е.С. Тимошин, Л.Н. Морозов, А.В. Дульнев; заявл. 27.05.2016; опубл. 04.11.2017.

18. Kolos G., Gritsch A., Morillo A., Tuttlies U., Bernnat J., Opferkuch F., Eigenberger G. Heat-integrated reactor concepts for catalytic reforming and automotive exhaust purification // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2007. — V. 70, № 1–4. — P. 16–30.

19. Масгутова В.А., Потемкин Д.И., Курочкин А.В., Снытников П.В., Амосов Ю.И., Кириллов В.А., Собянин В.А. Синтез метанола из промышленных факельных газов при одинаковом давлении стадий получения синтез-газа и метанола // *Теоретические основы химической технологии*. — 2018. — Т. 52, № 6. — С. 606–613.

20. Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Современные подходы к получению современных подходов к получению водорода из углеводородного сырья // *Научный журнал российского газового общества*. — 2020. — V. 25, № 1. — С. 50–68.

21. Кульчаковский П.И., Митберг Э.Б., Ермолаев И.С., Ермолаев В.С., Соломник И.Г., Мордкович В.З. Исследование процесса некаталитического высокотемпературного парциального окисления метана для получения синтез-газа // *Тепловые процессы в технике*. — 2016. — Т. 8, № 3. — С. 117–125.

22. Алдошин С.М., Алымов М.И., Арутюнов В.С., Максимов А.Л., Менсуров З.А, Санин В.Н., Седов И.В. Технологическое горение. — Москва: Российская академия наук, 2018. — 611 с.

23. Tindall B.M., Crews M.A. Alternative technologies to steam-methane reforming // *Hydrocarbon Processing*. — 1995. — V.74, № 11. — P 75–82.

24. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного газа // *Перспективные технологии*. — 2010. — № 3. — С. 6–17.

25. Hiller H., Brejc M., Liebner W. Gas Production / Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. — Ed. by F. Ullmann // Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006. — P. 42–51. — 169 p.

26. Махлин В.А. Сажеобразование и сажеочистка — проблемы технологии парциального окисления углеводородов // Химическая промышленность сегодня. — 2006. — № 8. — С. 13–19.

27. Дедов А.Г., Локтев А.С., Данилов В.П., Краснобаева О.Н., Носова Т.А., Мухин И.Е., Баранчиков А.Е., Еров Х.Э., Быков М.А., Моисеев И.И. Каталитические материалы на основе гидроталькитоподобных гидроксидов Al, Mg, Ni, Co. Влияние соотношения никель:кобальт на результаты кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. — 2020. — Т. 60, № 2. — С. 214–224.

28. Тарасов А.Л., Кустов Л.М. Парциальное окисление метана в синтез-газ на основе ячеистых носителей // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. — 2012. — № 6. — С. 7–13.

29. Schmidt L.D. Modeling millisecond reactors // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2001. — V. 136. — P. 1–12.

30. Goetsch D.A., Schmidt L.D. Microsecond catalytic partial oxidation of alkanes // Science. — 1996. — V. 271. — P. 1560–1562.

31. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C₁–C₄ alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments // Advances in Chemical Engineering. — 2007. — V. 32. — P. 167–258.

32. Beretta A., Forzatti P. Partial oxidation of light paraffins to synthesis gas in short contact-time reactors // Chemical Engineering Journal. — 2004. — V. 99, № 3. — P. 219–226.

33. Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) //

International Journal of Hydrogen Energy. — 2018. — V. 43, № 32. — P. 15030–15054.

34. Lavoie J.M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation // *Frontiers in Chemistry*. — 2014. — V. 2. — 81: 1–17.

35. Chena W.H., Chena C.Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // *Applied Energy*. — 2020. — V. 258. — 114078: 1–25.

36. de Araújo Moreira T.G., de Carvalho Filho J.F.S., Carvalho Y., de Almeida J.M.A.R., Romano P.N., Sousa-Aguiar E.F. Highly stable low noble metal content rhodium-based catalyst for the dry reforming of methane // *Fuel*. — 2021. — V. 287. — 119536: 1–10.

37. Li L., Chena J., Zhang Q., Yang Z., Sun Y., Zou G. Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis // *Journal of Cleaner Production*. — 2020. — V. 274. — 122256: 1–21.

38. Mota N., Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2016. — V. 42, № 9. — P.19373–19381.

39. Матус Е.В., Нефедова Д.В., Кузнецов В.В., Ушаков В.А., Стонкус О.А., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Влияние состава носителя на физико-химические свойства $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$ катализаторов и их активность в реакции автотермического риформинга метана // *Кинетика и катализ*. — 2017. — Т. 58, № 5. — С. 623–633.

40. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Нефедова Д.В., Кузнецов В.В., Яшник С.А., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Влияние модифицирования носителя на физико-химические свойства $\text{NiPd/Al}_2\text{O}_3$ катализатора

автотермического риформинга метана // Кинетика и катализ. — 2015. — Т. 56, № 3. — С. 397–406.

41. Wang Y., Peng J., Zhou C., Lim Z.Y., Wu C., Ye S., Wang W.G. Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al₂O₃ catalysts with an application in the autothermal reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. — 2014. — V. 39, № 2. — P. 778–787.

42. Пат. 2664138 РФ. Компактный реактор для получения синтез-газа из природного/попутного газа в процессе автотермического риформинга / М.Н. Михайлов, Д.А. Григорьев, Н.А. Мамонов, О.Н. Протасов, А.Э. Бессуднов, А.В. Сандин, П.М. Ступаков; заявл. 08.08.2017; опубл. 15.08.2018.

43. Михайлов М.Н., Демидов Д.В., Логинова А.Н., Кустов Л.М. Оптимизация параметров процесса пароуглекислотной конверсии метана методом минимизации энергии Гиббса // Журнал физической химии. — 2011. — Т. 85, № 2. — С. 251–259.

44. Демидов Д.В., Сахаровский Ю.А., Розенкевич М.Б. Никель-циркониевые катализаторы для получения синтез-газа методом пароуглекислотной конверсии метана // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26, № 7 (136). — С. 63–68.

45. Mhadeshwar A.V., Vlachos D.G. A catalytic reaction mechanism for methane partial oxidation at short contact times, reforming, and combustion, and for oxygenate decomposition and oxidation on platinum // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2007. — V. 46, № 16. — P. 5310–5324.

46. Пат. 2096313 РФ. Способ получения синтез-газа / В.Р. Грунвальд, Ю.Л. Долинский, С.Е. Пискунов, Л.С. Толчинский, Н.А. Платэ, Ю.А. Колбановский; заявл. 13.08.1996; опубл. 20.11.1997.

47. Пат. 2129462 РФ. Химический реактор сжатия для получения синтез-газа / Н.Н. Буравцев, Ю.А. Колбановский, К.И. Павлов, Н.А. Платэ, Ю.В. Аверкиев, А.М. Александров, В.Н. Генкин, М.В. Генкин; заявл. 31.08.1998. опубл. 27.04.1999.

48. Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. Энергетические установки в химической технологии // *Нефтехимия*. — 2000. — Т. 40, № 5. — С. 323–333.

49. Пат. 2320531 РФ. Способ получения синтез-газа при горении и устройство для его осуществления / И.В. Билера, Ю.А. Колбановский, С.К. Петров, Н.А. Платэ, И.В. Россихин; заявл. 04.05.2006; опубл. 27.03.2008.

50. Пат. 2412109 РФ. Способ одностадийного получения синтез-газа при горении и устройство для его осуществления / И.В. Билера, Ю.А. Колбановский, И.В. Россихин, А.А. Борисов, К.Я. Трошин; заявл. 04.08.2009; опубл. 20.02.2011.

51. Babkin V.S., Vierzba I., Karim G.A. Energy-concentration phenomenon in combustion waves // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. — 2002. — V. 38, № 1. — P. 1–8.

52. Глазов С.В., Кислов В.М., Салганский Е.А. Скорость горения твердых топлив в сверхадиабатическом режиме // *Журнал прикладной химии*. — 2018. — Т. 10, № 10. — С. 1396–1403.

53. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А., Кислов В.М., Подлесный Д.Н., Жаворонков А.И., Салганская М.В. Фильтрационное горение вязких углеводородных жидкостей // *Теоретические основы химической технологии*. — 2017. — Т. 51, № 5. — С. 525–531.

54. Toledo M., Ripoll N., Céspedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A. Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // *Energy*. — 2018. — V. 172. — P. 381–390.

55. Gonzalez H., Caro S., Toledo M., Olguin H. Syngas production from polyethylene and biogas in porous media combustion // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2018. — V. 43, № 9. — P. 4294–4304.

56. Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor //

International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 8. — P. 4079–4089.

57. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 57. — P. 30039–30052.

58. Nourbakhsh H., Rahbar S.J., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Reza J.N.M. Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor // International Journal of Hydrogen Energy. — 2019. — V. 44, № 60. — P. 31757–31771.

59. Toledo M., Bubnovich V., Saveliev A., Kennedy L. Hydrogen production in ultra-rich combustion of hydrocarbon fuels in porous media // International Journal of Hydrogen Energy. — 2009. — V. 34, № 4. — P. 1818–1827.

60. Nourbakhsh H., Rahbar S.J., Ebrahimi H., Zamaniyan A. Experimental study of ultra-rich thermal partial oxidation of methane using a reticulated porous structure // International Journal of Hydrogen Energy. — 2020. — V. 45, № 22. — P. 12298–12307.

61. Schoeg I., Ellzey J.L. Superadiabatic combustion in conducting tubes and heat exchangers of finite length // Combustion and Flame. — 2007. — V. 151. — P. 142–159.

62. Schoeg I., Ellzey J.L. A mesoscale fuel reformer to produce syngas in portable power systems // Proceedings of the Combustion Institute. — 2009. — V. 32, № 2. — P. 3223–3230.

63. Schoeg I., Newcomb S.R., Ellzey J.L. Ultra-rich combustion in parallel channels to produce hydrogen-rich syngas from propane // International journal of hydrogen energy. — 2009. — V. 34, № 12. — P. 5152–5163.

64. Шаповалова О.В., Арутюнов В.С., Синев М.Ю. Окислительная конверсия пропан-бутановой смеси в синтез-газ и водород в объемной матричной горелке // Горение и взрыв. — 2011. — № 4. — С. 34–37.

65. Тарасов А.И., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А., Шиянова К.А., Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Антонюк С.Н. Матричная конверсия обогащенной метановоздушной смеси при повышенном давлении // Горение и взрыв. — 2016. — Т. 9, № 4. — С. 4–11.

66. Патент. 2644869 РФ. Способ получения синтез-газа. / В.С. Арутюнов, О.В. Шаповалова, В.М. Шмелев, А.В. Никитин, В.И. Савченко, И.В. Седов, К.А. Тимофеев; заявл. 21.07.2016; опубл. 14.02.2018.

67. Шаповалова О.В., Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Захаров А.А., Арутюнов В.С. Окислительная конверсия углеводородных газов в синтез-газ на основе горелочных устройств с объемными проницаемыми матрицами // Горение и взрыв. — 2014. — № 7. — С. 53–58.

68. Шаповалова О.В., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Оценка влияния катализатора на выход синтез-газа в объемной матричной горелке // Горение и взрыв. — 2010. — № 3. — С. 49–53.

69. Шаповалова О.В., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Конверсия биогаза в синтез-газ в объемных матричных конвертерах // Горение и взрыв. — 2012. — № 5. — С. 111–115.

70. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C_1-C_4 // Нефтехимия. — 2021. — Т. 61, № 4. — С. 520–531.

71. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота // Горение и взрыв. — 2017. — Т. 10, № 1. — С. 28–33.

72. Шмелев В.М. Предельные условия горения богатой газовой смеси на поверхности проницаемой матрицы // Химическая физика. — 2013. — Т. 32, № 2. — С. 38–50.

73. Марголин А.Д. Критические условия горения газовой смеси на поверхности плоской и объемных сотовых матриц // Химическая физика. — 2008. — Т. 27, № 1. — С. 94–96.

74. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. Экспериментальное и теоретическое исследование состава продуктов окисления метана в конвертерах матричного типа // Горение и взрыв. — 2017. — Т. 10, № 2. — С. 9–13.

75. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. Анализ закономерностей окисления богатых метановых смесей в конвертерах матричного типа // Журнал прикладной химии. — 2018. — Т. 91, № 9. — С. 1332–1345.

76. Zhang Q., Liu Y., Chen T., Yu X., Wang J., Wang T. Simulations of methane partial oxidation by CFD coupled with detailed chemistry at industrial operating conditions // Chemical Engineering Science. — 2016. — V. 142. — P. 126–136.

77. URL: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html> (дата обращения: 10.11.2021)

78. Healy D., Kalitan, D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C₁–C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuels. — 2010. — V. 24, № 3. — P. 1521–1528.

79. Rasmussen C.L., Jakobsen J.G., Glarborg P. Experimental measurements and kinetic modeling of CH₄/O₂ and CH₄/C₂H₆/O₂ conversion at high pressure // International Journal of Chemical Kinetics. — 2008. — V. 40, № 12. — P. 778–807.

80. Fomin A., Zavleva T., Vladimir A., Rahinov I., Cheskis S., Konnov A. Experimental and modelling study of ¹CH₂ in premixed very rich methane flames // Combustion and Flame. — 2016. — V. 171. — P. 198–210.

81. Zheng W., Pang L., Liu Y., Xie F., Zeng W. Effects of initial condition and fuel composition on laminar burning velocities of blast furnace gas with low heat value // Fuel. — 2021. — V. 289. — 119775: 1–8.

82. URL: http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm (дата обращения: 10.11.2021)
83. Qin Z., Lissianski V.V., Yang H., William C.G., Scott G.D. Combustion chemistry of propane: A case study of detailed reaction mechanism optimization // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2000 — V. 28. — P. 1663–1669.
84. Quiceno R., Perez-Ramirez J., Warnatz J., Deutschmann O. Modeling the high-temperature catalytic partial oxidation of methane over platinum gauze: Detailed gas-phase and surface chemistries coupled with 3D flow field simulations // *Applied Catalysis A: General*. — 2006. — V. 303, № 2. — P. 166–176.
85. Ruiz M.P., Callejas A., Millera A., Alzueta M.U., Bilbao R. Soot formation from C_2H_2 and C_2H_4 pyrolysis at different temperatures // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2007. — V. 79. — P. 244–251.
86. Graff M.J., Albright L.F. Coke deposition from acetylene, butadiene and benzene decompositions at 500–900°C on solid surfaces // *Carbon*. — 1982. — V. 20, № 4. — P. 319–330.
87. Li C., Kuan B., Lee W.J., Burke N., Patel J. The non-catalytic partial oxidation of methane in a flow tube reactor using indirect induction heating: An experimental and kinetic modelling study // *Chemical Engineering Science*. — 2018. — V. 187. — P. 189–199.
88. Fotovat F., Rahimpour M. Comparison and reduction of the chemical kinetic mechanisms proposed for thermal partial oxidation of methane (TPOX) in porous media // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2021. — V. 46, № 37. — P. 19312–19322.
89. Capriolo C., Vladimir A.A., Konnov A.A. An experimental and kinetic study of propanal oxidation // *Combustion and Flame*. — 2018. — V. 197. — P. 11–21.

90. Cao S., Wang D., Wang T. Simulation of partial oxidation of natural gas with detailed chemistry: Influence of addition of H₂, C₂H₆ and C₃H₈ // *Chemical Engineering Science*. — 2010. — V. 65. — P. 2608–2618.

91. Healy D., Curran H.J., Dooley S., Simmie J.M., Kalitan D.M., Petersen E.L., Bourque G. Methane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures // *Combustion and Flame*. — 2008. — V. 155. — P. 451–461.

92. Zhang Q., Wang J., Wang T. Enhancing the acetylene yield from methane by decoupling oxidation and pyrolysis reactions: a comparison with the partial oxidation process // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 2016. — V. 55. — P. 8383–8394.

93. Wang T., Liu Y., Wang D. Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames // *Chemical Engineering Journal*. — 2012. — V. 207–208. — P. 235–244.

94. Liu Y., Zhang Q., Wang T. Detailed chemistry modeling of partial combustion of natural gas for coproducing acetylene and syngas // *Combustion Science and Technology*. — 2017. — V. 189, № 5. — P. 908–922.

95. Jacha A., Rudyk W., Pekalski A., Teodorczyk A. Assessment of detailed reaction mechanisms for reproduction of ignition delay times of C₂–C₆ alkenes and acetylene // *Combustion and flame*. — 2017. — V. 206. — P. 37–50.

96. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Никитин А.В., Трошин К.Я., Арутюнов В.С. Моделирование задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками легких алканов // *Горение и взрыв*. — 2019. — Т. 12, № 3. — С. 14–20.

97. Savchenko V.I., Nikitin A.N., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // *Chemical Engineering Research and Design*. — 2021. — V. 175. — P. 250–258.

98. Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // Journal of CO₂ Utilization. — 2021. — V. 47. — 101490: 1–9.

99. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. — 2019. — V. 377. — 120883: 1–7.

100. Озерский А.В., Никитин А.В., Зимин Я.С., Савченко В.И., Седов И.В., Арутюнов В.С. Получение водорода из пропан-бутановой смеси в совмещенном процессе матричной и паровой конверсии // Журнал прикладной химии. — 2021. — Т. 64, № 7. — С. 874–881.

101. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. Т. 1 // Под ред. В.Г. Айнштейна / Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 1758 с.

102. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей // Под ред. Е.В. Ступонченко / Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. — 931 с.

103. URL: <https://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench> (дата обращения: 15.12.2021).

104. Овчинников В.В. Оборудование, техника и технология сварки и резки металлов. — Москва: Издательский центр «Академия», 2016. — 240 с.

105. Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J. Physical and chemical effects of CO₂ and H₂O additives on counter flow diffusion flame burning methane // Energy and Fuels. — 2003. — V. 27, № 12. — P. 7602–7611.

106. Liu F., Consalvi J.L., Fuentes A. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene-air diffusion flame // Combust and Flame. — 2014. — V. 161. — P. 1724–1734.

107. Савченко В.И., Никитин А.В., Озерский А.В., Зимин Я.С., Седов И.В., Арутюнов В.С. Влияние добавок водорода, монооксида углерода, синтез-газа и водяного пара на характеристики матричной конверсии богатых метан–кислородных смесей // Нефтехимия. — 2020. — Т. 60, № 4. — С. 538–547.

108. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.V., Arutyunov V.S. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // Chemical Engineering Science. — 2019. — V. 207. — P. 744–751.

109. Пармон В.Н. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии: Учебное пособие. — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2015. — 472 с.

110. Smith B., Muruganandam L., Murthy S.S. A review of the water gas shift reaction kinetics // International Journal of Chemical Reactor Engineering. — 2010. — V. 8. — P. 1–34.

111. Никитин А.В., Озерский А.В., Тимофеев К.А., Комаров И.К., Зимин Я.С., Седов И.В., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Влияние добавок водяного пара на процесс матричной конверсии метана в синтез-газ // Горение и взрыв. — 2018. — Т. 11, № 2. — С. 18–23.

112. Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В. Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из сплава Pd–Ru // Нефтехимия. — 2019. — Т. 59, № 3. — С. 271–281.

113. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. О перспективах промышленных газохимических технологий на основе азотсодержащего синтез-газа // Нефтегазохимия. — 2016. — № 4. — С. 14–23.

114. Jess A., Popp R., Hedden K. Fischer-Tropsch synthesis with nitrogen-rich syngas Fundamentals and reactor design aspects // Applied Catalysis A: General. — 1999. — V. 186, № 1–2. — P. 321–342.

115. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал — 2003. — Т. 47, № 6. — С. 53–61.

116. Лин Г.И., Кипнис М.А. Производство диметилового эфира из азотсодержащего синтез-газа // Нефтехимия. — 2021. — Т. 61, № 1. — С. 113–118.