

На правах рукописи

ОЗЕРСКИЙ Алексей Валериевич

**Кинетика процесса получения синтез-газа матричной конверсией
газообразных углеводородов**

1.4.14 – кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

- Научный руководитель **Никитин Алексей Витальевич**
кандидат химических наук
Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
старший научный сотрудник
- Официальные оппоненты **Мордкович Владимир Зальманович**
доктор химических наук
Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов
заведующий отделом
- Билера Игорь Васильевич**
кандидат химических наук
Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
ведущий научный сотрудник
- Ведущая организация Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН

Защита состоится 15 февраля 2023 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук по адресу: г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук.

Автореферат разослан 15 декабря 2022 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 30 ноября 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.243.02
кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 воздуха 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлены актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, их научная новизна. Описаны объекты и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор традиционных и альтернативных методов получения синтез-газа, предшествующих работ, посвященных матричной конверсии углеводородов. Рассмотрены работы по кинетическому моделированию парциального окисления богатых смесей углеводородов в газовой фазе с использованием детальных кинетических схем. На основе анализа литературных источников сделан вывод о том, что кинетическая модель NUI Galway является предпочтительной для моделирования газофазной кинетики матричной конверсии углеводородов в синтез-газ.

Во второй главе описаны используемые установки МК углеводородов, приведены методики анализа продуктов и реагентов. Основная часть экспериментов проводилась на демонстрационном стенде, в котором использовались два варианта конструкции конвертера (см. рисунок 1): конвертер высокого давления (КВД) и конвертер низкого давления (КНД). В КВД были установлены плоские круглые матрицы диаметром 200 мм и толщиной 8 мм, изготовленные из пресованной фехральной проволоки. В КНД использовались квадратные матрицы со стороной 250 мм различной толщины, изготовленные из подпресованной фехральной проволоки диаметром 0.1 – 0.2 мм. В обоих случаях для снижения краевых эффектов, особенно существенных для квадратных матриц, на входной стороне матриц

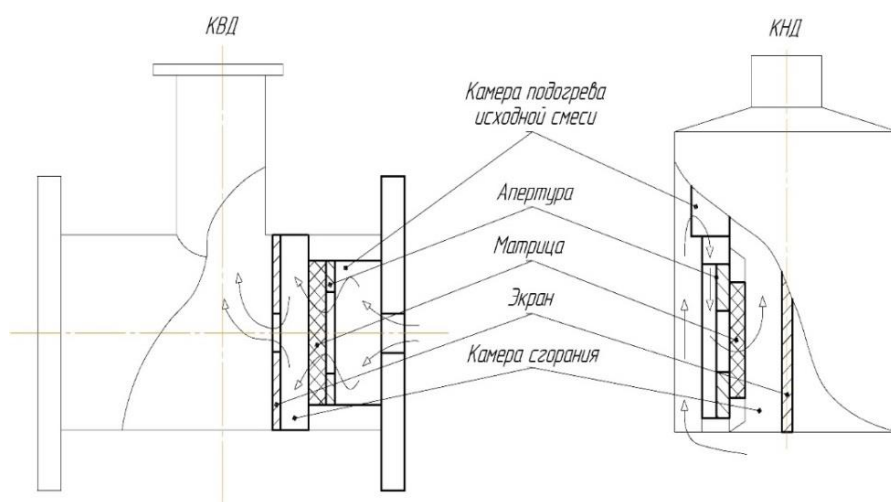


Рисунок 1. Схемы КВД и КНД

устанавливались пластины из нержавеющей стали с круглыми отверстиями в центре диаметром 100.0 мм или 150.0 мм. Для запираия инфракрасного излучения в КВД на расстоянии 52.5 мм от матрицы устанавливался экран из нержавеющей стали с отверстием диаметром 150 мм. Длина камеры смешения в КВД – 120.0 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 исходной смеси примерно равен 100 нл/(см²·ч) и 150 нл/(см²·ч) соответственно.

Кроме того, в этой главе также представлена методика моделирования кинетики матричной конверсии метана. Расчеты проведены для температур 1500 К, 1600 К, 1700 К с использованием модели реактора идеального вытеснения (РИВ). Выбор реактора был сделан на основе диффузионного критерия Пекле. На основании проведенных расчетов сделано допущение, 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). В тоже время зона риформинга матричного конвертера для 1700 К описывается моделью РИВ.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований МК углеводородов C₁-C₄ с использованием в качестве окислителя атмосферного воздуха. Показано, что стабильная конверсия природного газа кислородом воздуха возможна даже при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.3$ и меньше, однако наилучшие результаты достигаются при $\alpha = 0.34$ – 0.38 (см. рисунок 2). При низких значениях α снижается степень превращения метана, что приводит к снижению выхода целевых компонентов получаемого синтез-газа. Повышение α приводит к снижению отношения [H₂]/[CO]. Данное значение α было получено на КНД и

потом воспроизведено на КВД. В оптимальном диапазоне значений α при окислении метана воздухом максимальные концентрации H_2 и CO в получаемом синтез-газе составляют 24% и 14% соответственно (отношение $[H_2]/[CO]$ около 1.7). Полученные значения концентраций близки к термодинамически равновесным значениям. Степень превращения метана и кислорода превышает 95%.

Помимо природного газа 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 $\eta = [O_2]_0/\Sigma C$ из-за переменного состава пропан-бутановой смеси и другого молярного отношения $[H]/[C]$ 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. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа от η представлена на рисунке 3. С увеличением η происходит рост отношения $[H_2]/[CO]$. Концентрация CO_2 снижается с уменьшением доли кислорода в исходной смеси. Полученные результаты показывают, что стабильная МК пропан-

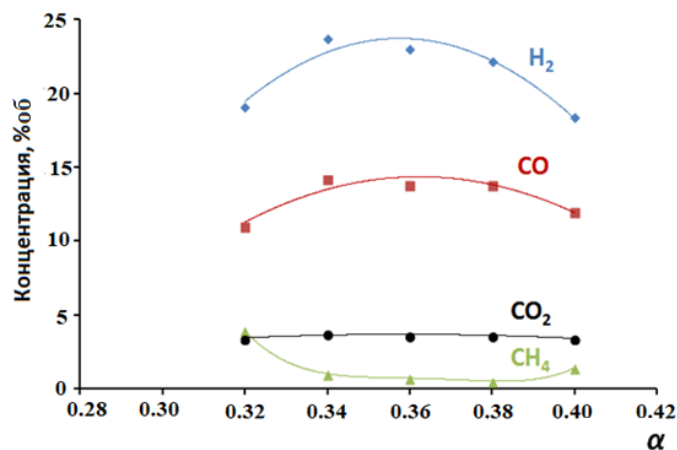


Рисунок 2. Зависимость концентрации продуктов от коэффициента избытка окислителя α при МК метана в КВД с использованием воздуха в качестве окислителя. Расход CH_4 4.0–4.8 м³/ч, расход исходной смеси $Q = 19.3$ нм³/ч

бутановой смеси с 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, поскольку при значениях $\eta < 0.735$ падает степень превращения метана, а в диапазоне $\eta > 0.800$ снижается отношение $[H_2]/[CO]$.

Кроме того, в этой главе представлены экспериментальные результаты по влиянию концентрации кислорода в окислителе на МК. При использовании пропан-бутановой смеси было показано, что с повышением доли кислорода в окислителе растет выход основных компонентов синтез-газа (CO и H_2), а концентрация CO_2 увеличивается незначительно. При этом концентрация азота в получаемом синтез-газе снижается с 70 %об до 50 %об. Однако в случае пропан-бутановой фракции существенно повысить концентрацию кислорода в окислителе не удалось, несмотря на принципиальную возможность снижения содержания балластного азота. 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 продуктов МК пропан-бутановой смеси выше температуры продуктов МК метана.

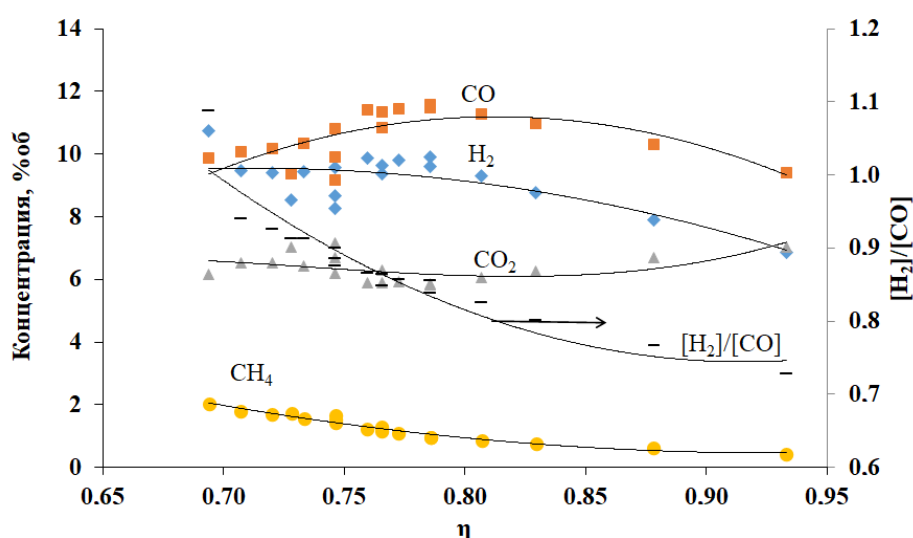


Рисунок 3. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа в КВД при конверсии пропан-бутановой фракции от η . Расход исходной смеси $Q = 15$ нм³/ч

При использовании метана в качестве УВ сырья в определенном 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 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 4). Полученные результаты показывают, что при соответствующем составе окислителя может быть получено практически любое требуемое содержание азота в синтез-газе, получаемом МК метана. Следует отметить, что подобные результаты были получены и на лабораторной установке: при $\alpha = 0.49$ и удельном расходе 36.6 нл/(см·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. 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.

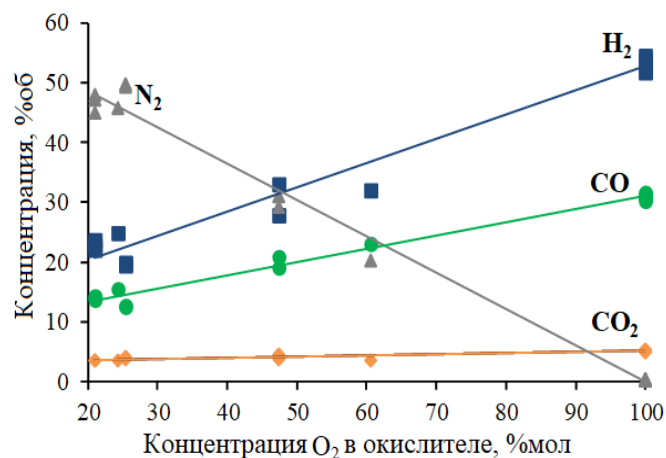


Рисунок 4. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа от концентрации кислорода в окислителе при МК метана в КВД. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$, расход метана $4 \text{ м}^3/\text{ч}$

Следует отметить, что при использовании технического кислорода в качестве окислителя удалось добиться стабильной работы конвертера лишь в узком диапазоне параметров процесса.

В четвертой главе представлен анализ термодинамики и кинетики матричной конверсии метана в отсутствие и с добавками в исходную смесь водяного пара, водорода, монооксида углерода, синтез-газа.

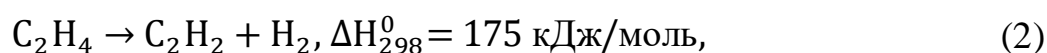
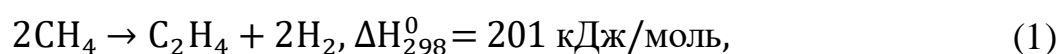
Термодинамический анализ парциального окисления метана кислородом в условиях МК метана был выполнен с использованием стандартной программы расчета термодинамического равновесия TERRA. Было показано, что при достижении термодинамического равновесия для $\psi = 0.72, 1.00$ (в случае метана $\psi = [\text{O}_2]_0/[\text{CH}_4]_0$) и температур 1500 К, 1600 К, 1700 К твердые частицы углерода (в расчете – графит) не образуются, продуктами являются только CO, H₂, CO₂ и H₂O. Введение паров воды в исходную смесь существенно изменяет равновесный выход продуктов, значительно увеличивая значение константы равновесия $K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$. В случае добавки синтез-газа с отношением $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$, близким к получаемому в продуктах при равновесии, эта добавка не влияет на распределение продуктов, так как при одних и тех же значениях 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 увеличивает равновесный выход этого компонента примерно на величину вводимой добавки и мало сказывается на равновесном выходе остальных продуктов, а постоянство величины K_p поддерживается за счет изменения малой по значению концентрации CO₂.

Моделирование кинетики проводилось с использованием кинетического механизма NUI Galway. Несмотря на то, что МК не является изотермическим процессом, для упрощения анализа моделирование осуществлялось в условиях изотермического реактора. Использовался стандартный программный пакет Chemical WorkBench. Неизотермический характер окисления метана и процессов, протекающих в послепламенной 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 5. 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} с при 1700 К и заканчивается практически полной конверсией кислорода (около 98%). При подаче на один матричный блок КВД $5 \text{ нм}^3/\text{ч}$ смеси состава 40 %мол O_2 и 60 %мол CH_4 такое значение степени превращения кислорода достигается на расстоянии 0.88 см и 0.12 см для 1500 К и 1700 К, соответственно. На этом этапе помимо продуктов окисления метана (CO , CO_2 , H_2 , H_2O) образуются продукты его пиролиза. Этан и этилен еще на первой стадии быстро дегидрируются до ацетилена со скоростью, примерно равной скорости окислительных стадий.

На второй стадии, которая относится к послепламенной зоне, в отсутствие кислорода подвергаются пиролизу еще 5–10% метана и остатки этилена. При этом вода становится основным конвертирующим агентом: ее концентрация на второй стадии снижается на 15–20%. Паровой риформинг ацетилена и реакция водяного газа являются основными процессами, в результате которых концентрация водорода в продуктивном газе увеличивается на второй стадии 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. Возможны несколько маршрутов расходования метана на второй стадии процесса. По одному из вариантов метан пиролизуется с образованием этилена, который дальше конвертируется в ацетилен:



где ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии реакции при стандартных условиях.

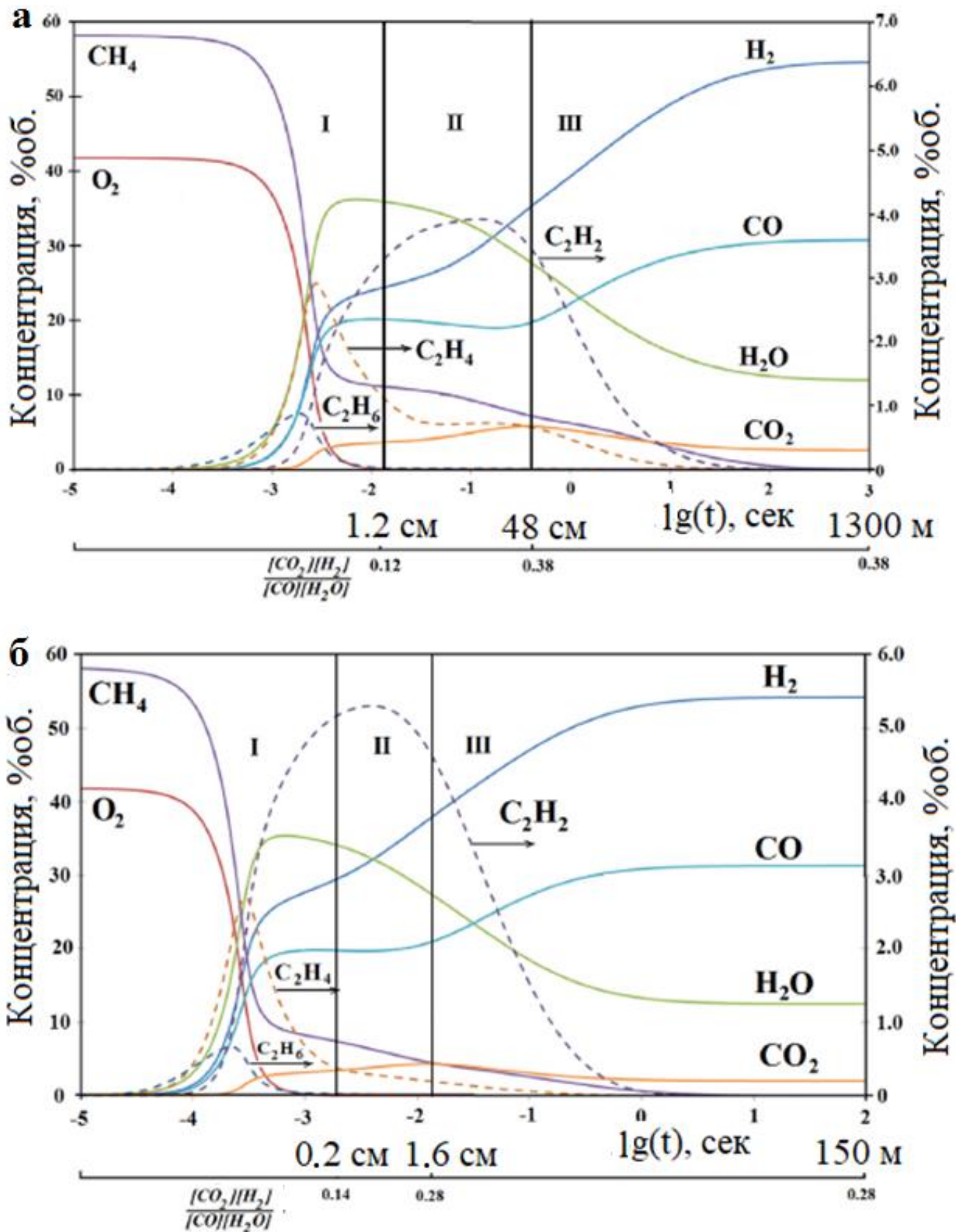
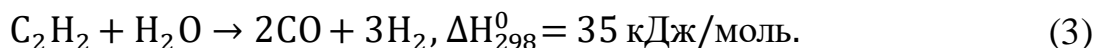


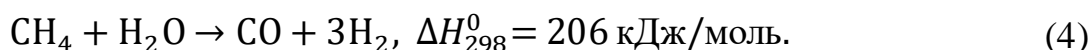
Рисунок 5. Расчетное распределение концентрации реагентов и продуктов по длине реактора при МК метана кислородом: а – температура 1500 К; б – температура 1700 К. Коэффициент $\psi = 0.72$

Образовавшийся ацетилен реагирует с водой с образованием СО и Н₂:



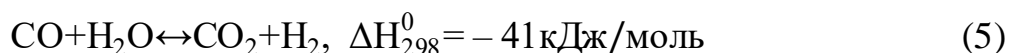
Паровой риформинг ацетилена (3) приводит к снижению его концентрации и увеличению выхода СО и Н₂. При низкой конверсии метана и продуктов реакции С₂ существенное количество водорода образуется именно на этой стадии, значительно увеличивая отношение [Н₂]/[СО].

Формально реакции (1)–(3) могут быть заменены паровым риформингом метана



Однако скорость пиролиза метана заметно выше скорости его прямого парового риформинга (4) не только на первой, но и на второй стадии.

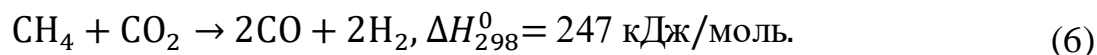
Полученные результаты указывают на значительное влияние второй реакционной зоны на конечный состав получаемого синтез-газа. Здесь происходит образование С₂Н₂, а также протекает его частичный паровой риформинг. Отметим, что увеличение концентрации СО₂ при одновременном уменьшении концентрации Н₂О формально можно описать как простую реакцию водяного газа. Таким образом, можно предположить, что время достижения равновесия для реакции водяного газа



лежит в диапазоне продолжительности второй стадии процесса. Достижение квазиравновесия реакции водяного газа происходит из-за значительно более высокой ее скорости по сравнению со скоростью процессов риформинга этана и ацетилена. Однако на второй стадии процесса не происходит полная конверсия ацетилена и метана, и концентрации продуктов не достигают на этой стадии равновесных значений. Основные реакции на этой стадии являются эндотермическими, за исключением реакции (5), 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 слишком

медленных при этих температурах газофазных реакций парового риформинга. Характерная черта этого этапа состоит в том, что процесс протекает при почти постоянном значении отношения $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$, т.е. при квазиравновесии реакции (5). Все процессы на третьей стадии являются эндотермическими. Содержание CO_2 в выходящем газе на этой стадии снижается. Формально процесс может быть описан как реакция углекислотного риформинга метана



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

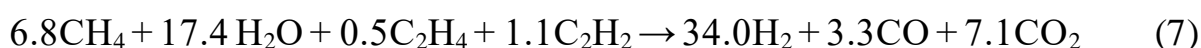
Для более глубокого понимания кинетики процесса необходимо установить, на какой стадии заканчивается реальная МК метана в конвертере. Сравнение экспериментальных результатов с расчетными представлено в таблице 1. Из представленных результатов следует, что экспериментальные концентрации H_2 , CO , CO_2 в выходящем газе согласуются с расчетными

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных данных МК метана при различных значениях температуры Т. Коэффициент $\psi = 0.72$

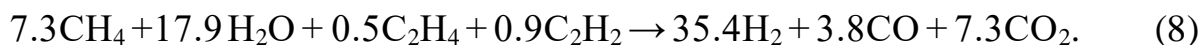
| п/п | Эксперимент | Расчет | | |
|------------------------------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | T=1500 К | T=1600 К | T=1700 К |
| X, см | | 197.9 | 22.7 | 4.0 |
| Концентрация, %об | | | | |
| H_2 | 41.7 | 41.7 | 41.8 | 41.7 |
| O_2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| C_2H_6 | 0 | 0 | 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 |
| K_p | 0.33 | 0.38 | 0.34 | 0.30 |
| $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$ | 1.74 | 1.74 | 1.78 | 1.79 |
| Время, с | 0.500 | 2.000 | 0.210 | 0.036 |

данными для температурного диапазона 1600–1700 К, соответствуя началу третьей стадии, когда значение K_p достигает равновесного значения, однако глубина парового риформинга ацетилена остается низкой.

Данная глава содержит также результаты моделирования кинетики матричной конверсии метана с добавками водорода, монооксида углерода и синтез-газа в различные реакционные зоны. В таблице 2 приведен материальный баланс МК метана для зоны окислительной конверсии 1 и послепламенной 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. При введении добавки синтез-газа часть кислорода в зоне 1 расходуется на окисление дополнительно вводимого водорода, снижая его количество, идущее на окисление метана. В результате снижаются доля окисленного метана, образование H_2 и CO , но увеличивается образование H_2O . Негативным результатом введения добавки синтез-газа является небольшой рост наиболее нежелательной примеси – ацетилена. Вводимые добавки, проходя послепламенную зону 2, почти не оказывают влияния на итоговое распределение компонентов, что видно из таблицы 2, и следующих примерных балансов в расчете на прореагировавшие в зоне 2 компоненты:



и с добавкой синтез-газа в начало процесса



Из компонентов синтез-газа наиболее 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 .

Также был рассмотрен вариант влияния на кинетику МК прямого ввода синтез-газа и водорода в послепламенную зону, минуя зону окислительной конверсии. Полученные расчетные данные представлены в таблице 3.

Таблица 2. Материальный баланс компонентов реакции (в расчете на 100 молей метана для процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки синтез-газа (25.0% H_2 + 14.7% CO) для зоны окислительной конверсии 1 и послепламенной зоны 2. 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_2O | 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_2H_4 | 0.0 | 0.8 | 0.8 | 0.3 | -0.5 | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.5 | -0.5 |
| C_2H_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 |

Введение добавок синтез-газа и водорода в начало постпламенной зоны 2 практически не влияет на кинетику образования продуктов процесса. Вводимые добавки следуют через зону 2 «транзитом», практически не изменяя распределение продуктов, особенно на образование и расходование ацетилена, несколько увеличивая время достижения постоянства величины $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$.

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 6. Для сравнения приведены данные кинетических расчетов в аналогичных условиях, когда пары воды заменены аргоном. 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,

Таблица 3. Материальные балансы МК метана (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) в присутствии добавки водорода и добавок синтез-газа в начало послепламенной зоны 2

| Выход продуктов, моль | При добавке синтез-газа в начало послепламенной зоны 2 (при значении $\lg(t) = -2.01$) | | | | | При добавке водорода в начало послепламенной 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 ₂ O | 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 ₂ H ₄ | 0 | 0.5 | – | 0.4 | –0.1 | 0 | 0.45 | – | 0.45 | 0 |
| C ₂ H 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 |

которое характерно для МК. В результате конечное отношение $\frac{[H_2]}{[CO]}$ с добавками водяного пара становится выше, достигая 2. Это значение оптимально для синтеза метанола.

В случае послепламенной 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 4).

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 (9) возникает конкуренция за атомы $H \cdot$ между водяным паром и метаном, который взаимодействует с атомом водорода по реакции

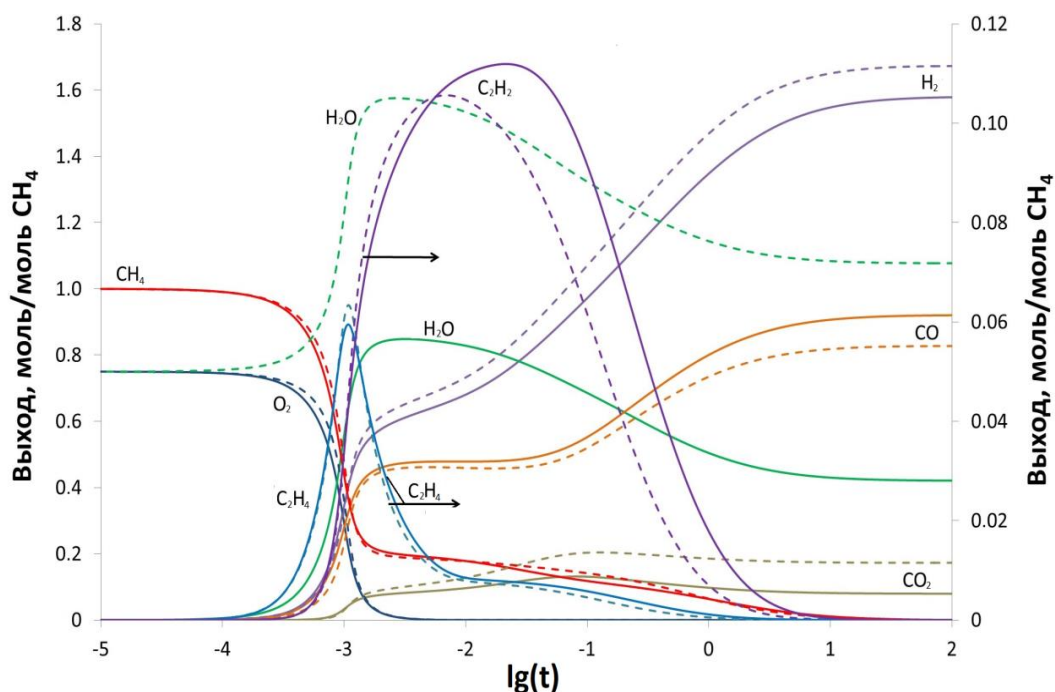
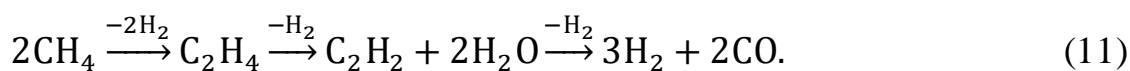


Рисунок 6. Расчетные профили выхода компонентов МК метана с добавкой H_2O 30 %мол (пунктирные линии) и 30 %мол Ar (сплошные линии). Коэффициент $\psi = 0.75$, температура 1600 К



Согласно используемому механизму, в зоне низкой конверсии кислорода добавки водяного пара ингибируют конверсию метана. При этом из-за уменьшения генерации метильных радикалов по реакции (10) происходит снижение выхода CO, образующегося в цепочке превращений $\text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{HCO} \rightarrow \text{CO}$.

Таким образом, в послепламенных зонах при практическом отсутствии кислорода добавка водяного пара позволяет увеличить выход водорода и отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ 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 послепламенную зону риформера.

В главе 5 была экспериментально доказана возможность стабилизации теплового режима внутри конвертера, а также повышения показателей матричной конверсии метана за счет дополнительного вклада паровой конверсии и реакции водяного газа при протекании процесса в присутствии паров воды. При МК метана в синтез-газ в присутствии водяного пара наблюдался стабильный температурный

Таблица 4. Материальные балансы МК метана (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) в присутствии и без добавки водяного пара в начало послепламенной зоны 2. Коэффициент $\psi = 0.75$, температура 1600 К

| п/п | Без добавок H ₂ O | | | При добавке H ₂ O | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------|----------|------------------------------|-------|----------|
| | 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 ₂ O | 84.8 | 66.4 | -18.4 | 156.9 | 129.5 | -27.4 |
| C ₂ H ₄ | 1.5 | 0.5 | -1.0 | 1.3 | 0.4 | -0.9 |
| C ₂ H 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 |

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 7). 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 8).

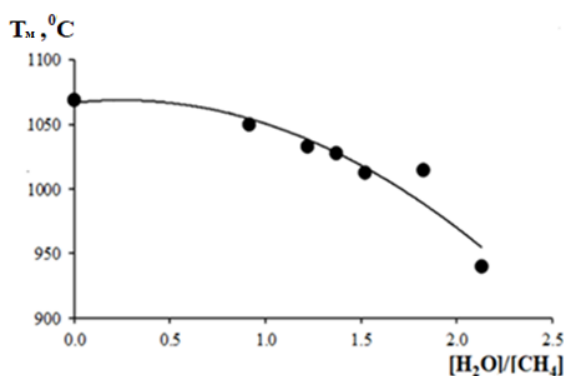


Рисунок 7. Зависимость температуры рабочей стороны матрицы T_m от мольного отношения потоков подаваемого пара к метану. Расход метана $3.4 \text{ нм}^3/\text{час}$, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.36$

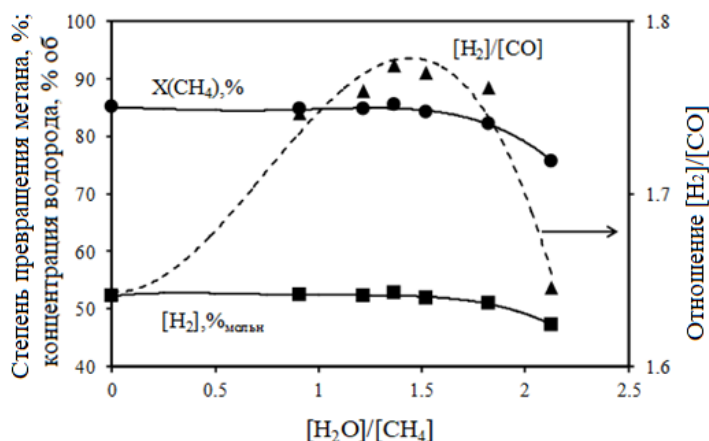


Рисунок 8. Зависимость основных показателей МК от мольного отношения потоков подаваемого пара к метану: ● – степень превращения метана; ■ – концентрация водорода; ▲ – отношение $[H_2]/[CO]$. Расход метана $3.4 \text{ нм}^3/\text{час}$, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.36$

Разбавление исходной метаноокислородной 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. На рисунке 9 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.

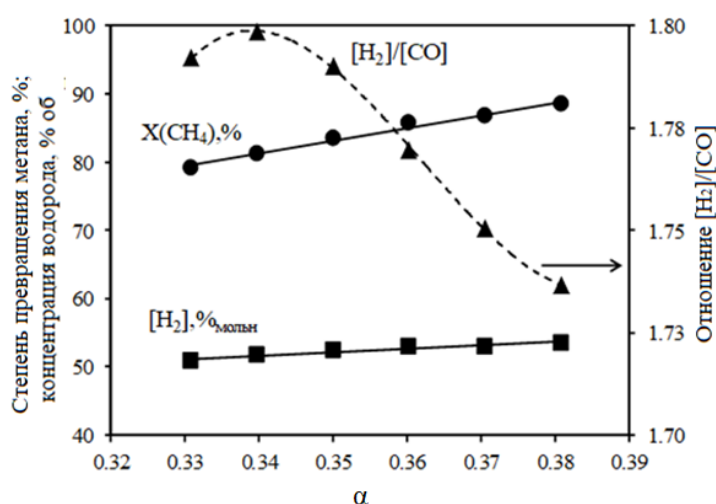


Рисунок 9. Зависимость показателей МК метана от коэффициента избытка окислителя α : ● – степень превращения метана; ■ – концентрация водорода; ▲ – отношение $[H_2]/[CO]$. Расход метана 3.4 нм³/час, отношение потоков $[H_2O]/[CH_4] = 0.8$

В шестой главе представлены результаты корректировки 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. Концентрация водорода увеличивается во всем диапазоне температур. Паровой риформинг полученного МК синтез-газа проводился при мольном отношении потоков пар/входящий газ около 3.2. Расход синтез-газа МК был равен $0.75 \text{ м}^3/\text{ч}$. Загрузка катализатора – 142 г. Состав синтез-газа на входе в каталитический блок: H_2 – 10.50 об. %, СО – 12.90 %об, CO_2 – 4.10 %об, CH_4 – 2.10 %об, C_2H_2 – 0.56 %об, C_2H_4 – 0.40 %об, азот – остальное. Состав синтез-газа МК несколько отличался от оптимального, так как одной из целей каталитических испытаний была оценка паровой конверсии непрореагировавшего метана в составе синтез-газа. Было получено увеличение концентрации водорода во всем исследуемом диапазоне температур в слое катализатора (до 1023 К). Основная часть УВ C_{2+} предсказуемо прореагировала при температурах ниже 773 К. Так, при температуре слоя катализатора 986 К конверсия C_2H_2 составила 99.3 %. Степень превращения метана для этой температуры – 80.9%. Таким образом, помимо корректировки отношения $[H_2]/[CO]$ добавление каталитического блока позволяет очистить синтез-газ, получаемый МК, от ацетилена и других УВ

На основании полученных экспериментальных и расчетных результатов в главе 7 предложены способы практического применения МК углеводородов: получение водородсодержащего газа, процесс Фишера-Тропша и синтеза некоторых оксигенатов (диметилового эфира и метанола).

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 работ, опубликованных по теме диссертации

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.