

СРАВНЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК H_2O И CO_2 НА ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ*

А. Р. Ахуньянов¹, П. А. Власов², В. Н. Смирнов³, А. В. Арутюнов⁴, Д. И. Михайлов⁵,
В. С. Арутюнов⁶

Аннотация: Впервые проведено детальное кинетическое моделирование поведения неразбавленных смесей метана с кислородом с добавками CO_2 и H_2O с учетом образования микрогетерогенных частиц сажи в диапазоне температур 1500–1800 К при давлении $P_{50} = 1$ бар. Появление частиц сажи наблюдалось для богатых смесей, начиная с коэффициента избытка топлива $\phi = 3,33$. На нижнем пределе исследуемого диапазона температур $T_{50} = 1500$ К образуется небольшое количество частиц сажи (менее 1% по массе атомов С), и существенного влияния на остальные параметры реагирующей системы они не оказывают. Заметное влияние частиц сажи при $T_{50} = 1500$ К наблюдается для $\phi = 8$. Наиболее ярко это проявляется в том, что температурный профиль процесса заметно меняется. При добавках воды на нем наблюдаются два максимума на временах порядка 0,01 и 0,1 с. В случае добавок CO_2 второй максимум почти не выражен. Сложный профиль температуры приводит к появлению второго максимума концентрации гидроксильных радикалов OH при $\sim 0,1$ с.

Ключевые слова: конверсия метана; синтез-газ; добавки CO_2 и H_2O ; микрогетерогенные частицы сажи; ударные волны; детальное кинетическое моделирование

DOI: 10.30826/CE23160302

EDN: GYNLCC

Литература

1. Арутюнов В. С., Голубева И. А., Елисеев О. Л., Жагфаров Ф. Г. Технология переработки углеводородных газов. — М.: Юрайт, 2020. 723 с.
2. Арутюнов В. С. Водородная энергетика: Значение, источники, проблемы, перспективы (обзор) // Нефтехимия, 2022. Т. 62. № 4. С. 459–470.
3. 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 // Chem. Eng. J., 2019. Vol. 377. Article No. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
4. Алдошин С. М., Арутюнов В. С., Савченко В. И., Седов И. В., Никитин А. В., Фокин И. Г. Новые некаталитические методы переработки углеводородных газов // Хим. физика, 2021. Т. 40. № 5. С. 46. doi: 10.31857/S0207401X21050034.
5. Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Utilization of CO_2 in non-catalytic dry reforming of C_1 – C_4 hydrocarbons // J. CO_2 Util., 2021. Vol. 47. P. 101490. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101490.
6. Savchenko V. I., Nikitin A. V., Zimin Ya. S., Ozerskii A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in matrix partial oxidation reformer // Chem. Eng. Res. Des., 2021. Vol. 175. P. 250–258. doi: 10.1016/j.cherd.2021.09.009.
7. Савченко В. И., Зимин Я. С., Бузилло Э., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С. О равновесном составе продуктов в некаталитических процессах конверсии углеводородов // Нефтехимия, 2022. Т. 62. № 3. С. 375–386.
8. Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Колбановский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // Кинетика и катализ, 2015. Т. 56. № 1. С. 15–35. doi: 10.7868/S0453881115010013.
9. Ахуньянов А. Р., Арутюнов А. В., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов В. С. Влияние добавок CO_2 на некаталитическую конверсию природного газа в синтез-газ и водород // Кинетика и катализ, 2023. Т. 64. № 2. С. 153–172. doi: 10.31857/S0453881123020016.
10. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-73-00171).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, jkratos69@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», iz@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aarutyunovv@gmail.com

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, mihalych2006@mail.ru

⁶Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

- temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁–C₄ compounds. https://ignis.usc.edu:80/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm.
11. Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Жильцова И. В., Колбановский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М. Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Кинетика и катализ, 2016. Т. 57. № 5. С. 571–587. doi: 10.7868/S0453881116050014. EDN: WLNMLZ.
 12. Skjoth-Rasmussen M. S., Glarborg P., Ostberg M., Johannessen J. T., Livbjerg H., Jensen A. D., Christensen T. S. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // Combust. Flame, 2004. Vol. 136. P. 91–128.
 13. Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // P. Combust. Inst., 2005. Vol. 30. P. 1397–1405.
 14. Frenklach M., Warnatz J. Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame // Combust. Sci. Technol., 1987. Vol. 51. P. 265–283.
 15. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A. A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures. JetSurF Version 2.0, 2010. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>.
 16. Frenklach M., Mebel A. On the mechanism of soot nucleation // Phys. Chem. Chem. Phys., 2020. Vol. 22. P. 5314–5331. doi: 10.1039/D0CP00116C.
 17. Correa C., Niemann H., Schramm B., Warnatz J. 2000. Reaction mechanism reduction for higher hydrocarbons by the ILDM method // P. Combust. Inst., 2000. Vol. 28. P. 1607–1614.
 18. Hansen N., Klippenstein S. J., Westmoreland P. R., Kasper T., Kohse-Hoinghaus K., Wang J., Cool T. A. A combined *ab initio* and photoionization mass spectrometric study of polyynes in fuel-rich flames // Phys. Chem. Chem. Phys., 2008. Vol. 10. P. 366–374.
 19. Agafonov G. L., Mikhailov D. I., Smirnov V. N., Tereza A. M., Vlasov P. A., Zhiltsova I. V. Shock tube and modeling study of chemical ionization in the oxidation of acetylene and methane mixtures // Combust. Sci. Technol., 2016. Vol. 188. No. 11–12. P. 1815–1830. doi: 10.1080/00102202.2016.1211861.
 20. Vlasov P. A., Zhiltsova I. V., Smirnov V. N., Tereza A. M., Agafonov G. L., Mikhailov D. I. Chemical ionization of *n*-hexane, acetylene, and methane behind reflected shock waves // Combust. Sci. Technol., 2018. Vol. 190. No. 1. P. 57–81. doi: 10.1080/00102202.2017.1374954.
 21. Власов П. А., Ахуньянов А. Р., Смирнов В. Н. Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование пиролиза и окисления метана в отраженных ударных волнах с учетом сажеобразования // Кинетика и катализ, 2022. Т. 63. № 2. С. 160–177. doi: 10.31857/S0453881122020149.

Поступила в редакцию 21.12.2022