

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ В ПОСЛЕПЛАМЕННОЙ ЗОНЕ ПРИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПАРЦИАЛЬНОМ ОКИСЛЕНИИ БОГАТЫХ МЕТАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© В. И. Савченко¹, А. В. Озерский^{2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

* E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

Поступила в Редакцию 2 июля 2024 г.

После доработки 19 ноября 2024 г.

Принята к публикации 19 ноября 2024 г.

Конверсия богатых метан-кислородных смесей в матричном риформере протекает через несколько последовательных стадий. За быстрой стадией окислительных процессов, завершающейся практически полной конверсией кислорода (зона пламени), следует послепламенная стадия высокотемпературных эндотермических процессов, протекающих в отсутствие кислорода. В этой зоне происходит существенное увеличение концентрации H_2 и CO , а также изменение соотношения H_2/CO . Анализ и оптимизация процессов, протекающих в послепламенной зоне, могут позволить существенно повысить выход синтез-газа и соотношение H_2/CO . В работе на базе кинетического моделирования процессов в послепламенной зоне некаталитического парциального окисления богатых метан-кислородных смесей рассматривается их оптимизация и повышение технологических характеристик процесса. Показано, что активным конвертирующим агентом в послепламенной зоне является H_2O ; увеличение температуры, с которой газовая смесь входит в послепламенную зону, приводит к увеличению выхода H_2 и соотношения H_2/CO , а также повышает выход H_2 на моль поданного с исходной смесью CH_4 .

Ключевые слова: некаталитическое парциальное окисление; матричная конверсия; паровой риформинг; синтез-газ; кинетическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044461824060057; EDN: JCDBAU

Каталитические процессы получения синтез-газа паровой или комбинированной конверсией природного газа характеризуются высокой энерго- и капиталоемкостью, на долю которой приходится до 60–70% всех затрат на получение конечных продуктов [1]. При паровой конверсии CH_4 более 40% исходного сырья сжигается для получения высокотемпературного пара [2]. Одно из направлений совершенствования газохимических технологий производства нефтехимических продуктов и синтетических жидких топлив, базирующихся на предварительной конверсии природного газа в синтез-газ, связано с более широким использованием некаталитических технологий получения синтез-газа.

В отличие от каталитических процессов, осуществляемых при температурах около 1200 К [3], в нека-

талитических процессах необходимо поддерживать температуру 1400–1800 К, при которой некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов протекают с приемлемой для реальных технологических процессов скоростью [4]. Однако для получения синтез-газа парциальным окислением легких углеводородов необходимы богатые смеси, которые не попадают в концентрационные пределы распространения пламени. Кроме того, при использовании таких смесей возникает проблема образования сажи.

В связи с этим в настоящее время при разработке альтернативных способов получения синтез-газа и водорода на базе процессов парциального окисления богатых смесей углеводородов предлагаются различные способы решения данных проблем. Например,

в [5, 6] рассматривается получение синтез-газа в реакторах, представляющих собой модифицированные двигатели внутреннего сгорания. В результате расчетов, проведенных в [5], было показано, что с использованием газопоршневого двигателя можно реализовать конверсию CH_4 в метан-воздушных смесях с содержанием углеводорода до 24% при степенях сжатия в диапазоне 10–20 и максимальном давлении процесса, не превосходящем 200 атм. Авторы [6], используя реактор на базе модифицированного жидкостного ракетного двигателя, экспериментально показали, что повышение теплонапряженности камеры сгорания реактора в результате уменьшения ее объема приводит к полной конверсии исходных реагентов и уменьшению сажеобразования. Рассматриваются реакторы с пористой насадкой [7, 8]. Так, в [7] проводили эксперименты по парциальному окислению CH_4 в пористом теле из ZrO_2 . В диапазоне избытка окислителя (коэффициент избытка $\alpha = 0.34\text{--}0.4$) конверсия CH_4 достигала 94%, максимальное отношение H_2/CO составило 1.9. Кроме того, в данной работе было проведено исследование кинетики протекающих газофазных процессов с использованием кинетической схемы Gri-Mech 3.0* в программе CHEMKIN Pro 17.** Для моделирования кинетики реакционных зон смешения, окисления, послепламенных процессов авторы использовали отдельные модели реакторов. В работе [8] исследовали фильтрационное горение метан-воздушных смесей в среде, состоящей из смеси частиц угля и шариков, изготовленных из Al_2O_3 . Максимальный выход водорода составил 48.6% при $\alpha = 0.53$. Работы [9, 10] посвящены совместному получению ацетилена и синтез-газа. Для выявления способов повышения концентрации ацетилена и снижения количества образующейся сажи авторы рассматривали кинетику протекающих газофазных реакций с использованием кинетических механизмов Gri-Mech 3.0 и NUI Galway Natural Gas to/including C5 (2007/08)*** [9, 10].

Одним из наиболее перспективных методов конверсии природного газа в синтез-газ является процесс парциального окисления углеводородных газов с использованием рекуперативных теплообменных матриц. Матричная конверсия отличается от способов, указанных в работах [3–8], простотой организации процесса. В основе матричной конверсии углеводо-

родов лежит принцип предварительного подогрева реагентов за счет частичной рекуперации тепла продуктов конверсии в свежие реагенты. В результате нагрева реагентов и снижения радиационных потерь в замкнутом объеме конвертера происходит существенное расширение концентрационных пределов распространения пламени богатых смесей углеводородов [11, 12]. Это позволяет реализовать устойчивое парциальное окисление очень богатых смесей CH_4 в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого и достаточно теплопроводящего материала. Такими материалами могут служить различные тугоплавкие пенометаллы, подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина), перфорированная керамика и др. [13]. Поскольку матричная конверсия является автотермическим процессом, не требующим расхода топливного газа, промышленное внедрение этого способа позволит существенно снизить эмиссию CO_2 в атмосферу.

Кинетическое моделирование окислительной конверсии богатых метан-кислородных смесей показало, что в матричном риформере можно выделить зону окисления, в которой происходит практически полное исчерпание кислорода (зона пламени). За ней следует послепламенная зона, в которой в отсутствие кислорода протекают высокотемпературные реакции продуктов, полученных в результате горения исходной смеси в зоне пламени, и состав смеси приближается к равновесному [12, 13].

Матричный риформинг гомологов CH_4 протекает аналогично конверсии CH_4 . Различие лишь в том, что пиролиз гомологов CH_4 протекает в предпламенной зоне быстрее последующих реакций парциального окисления [14], а в числе образующихся продуктов пиролиза присутствуют C_3H_6 , C_2H_4 и CH_4 , которые затем уже в зоне пламени окисляются в CO и H_2 или пиролизуются в C_2H_2 [15, 16].

Если процессы парциального окисления углеводородов в зоне пламени исследованы достаточно полно, то анализ и оптимизация процессов, протекающих в послепламенной зоне, требует дополнительных исследований. Ранее [15] нами было показано, что в условиях послепламенной зоны матричного конвертера определяющими процессами являются пиролиз остатков CH_4 и других углеводородов с образованием ацетилена и последующая паровая конверсия ацетилена, в результате чего его концентрация существенно снижается при одновременном повышении выхода H_2 и CO . Таким образом, эффективность процесса может быть повышена, если обеспечить условия для

* <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/>

** <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-pro>

*** <https://www.universityofgalway.ie/combustion-chemistrycentre/mechanismdownloads/>

более интенсивного пиролиза CH_4 и паровой конверсии ацетилена в послепламенной зоне.

Цель работы — оптимизация режимов матричного риформинга и оценка возможности повышения технологических характеристик получаемого синтез-газа на основе кинетического моделирования (в адиабатическом приближении) процессов, протекающих в послепламенной зоне при матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей.

Экспериментальная часть

Для расчетов использовали набор кинетических параметров детального кинетического механизма окисления легких углеводородов NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010). Механизм NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010) является обновленной версией механизма NUI Galway Natural Gas to/including C_5 (2007/08), которая была использована для расчетов в работах [9, 10]. NUI Galway Natural Gas to/including nC_5 (2010) состоит из 293 компонентов и 1588 элементарных стадий, содержит блоки образования и расходования углеводородов, начиная с CH_4 и вплоть до C_5 [17–19]. Ранее было показано хорошее соответствие между экспериментальными результатами по парциальному окислению CH_4 и моделированием процесса по принятым методикам [20, 21].

Расчеты проводили в программной среде Chemical Workbench* для модели реактора идеального вы-

теснения. При моделировании предполагался двухступенчатый процесс конверсии богатой метан-кислородной смеси, на первой ступени которого в изотермическом режиме протекало парциальное окисление CH_4 до степени исчерпания кислорода около 99.5%. Полученная газовая смесь поступала на вторую ступень — в послепламенную зону, в которой протекающие процессы моделировались в адиабатическом приближении (рис. 1).

На первом этапе варьировались начальное мольное соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в пределах от 1:0.6 до 1:0.8 и изотермическая температура на первой ступени окисления от 1600 до 1800 К, которые наиболее характерны для некаталитических процессов парциального окисления CH_4 [13].

Коэффициент избытка окислителя α , характеризующий отклонение от стехиометрии, рассчитывался по формуле

$$\alpha = \frac{[\text{O}_2]_0}{2[\text{CH}_4]_0}. \quad (1)$$

В результате моделирования были определены составы газовой смеси и изменение температуры при различном времени пребывания в послепламенной зоне, а также рассчитаны такие важнейшие характеристики, как соотношение H_2/CO , выход продуктов на моль поданного углерода, расчет которого проводился по формуле

$$\text{выход} = \frac{c(i\text{-того компонента})u_1 T_1}{u_0 T_0 \sum c[(\text{CH}_4)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_6)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_4)_0 + 2(\text{C}_2\text{H}_2)_0 + (\text{CO}_2)_0 + (\text{CO}_2)_0]}, \quad (2)$$

где c — мольная концентрация i -того компонента, u — линейная скорость реагирующей смеси ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), T — температура реагирующей смеси (К), индекс «0» обозначает точку входа реагирующей смеси в послепламенную зону, индекс «1» соответствует текущему положению реагирующей смеси в реакторе.

Подробно анализировались данные расчетов для трех вариантов времени пребывания в постпламенной зоне, характерных для экспериментальных моделей матричных конвертеров, испытанных в Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН: 1 — 0.15 с, 2 — 0.5 с и 3 — гипотетический вариант с большим временем пребывания (~30 с). Все расчеты были проведены для атмосферного давления. Описание экспериментальной установки матричной конверсии и методики

проведения на ней экспериментальных работ приведено в [13].

Обсуждение результатов

На первой ступени в результате парциального окисления метан-кислородных смесей при температурах 1600–1800 К и соотношениях $\text{CH}_4:\text{O}_2$ от 1:0.6 до 1:0.8 основными продуктами являются H_2 , CO , H_2O , которым сопутствуют C_2H_2 , C_2H_4 , CO_2 и небольшие примеси углеводородов C_3+ (последние в последующих расчетах не учитывались). Состав и характеристики газовой смеси на выходе из реактора парциального окисления (при входе в послепламенную зону) при различных режимах парциального окисления приведены в табл. 1.

Для выбранных интервалов температур и соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в исходной смеси в газовой смеси на выходе из зоны горения содержится еще достаточно

* <http://www.kintechlab.com>

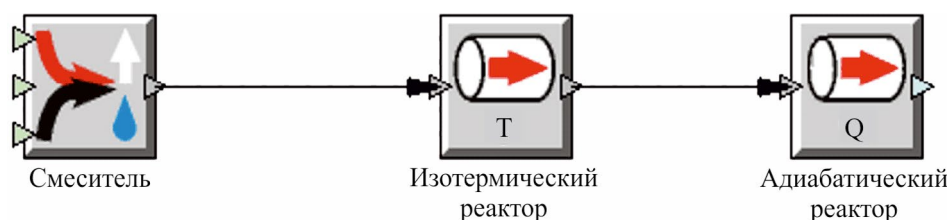
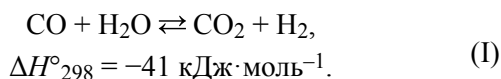


Рис. 1. Скриншот схемы модели парциального окисления CH_4 в программной среде Chemical Workbench.

большая концентрация непрореагировавшего CH_4 от ~6.7 до 13.6 об%, концентрация H_2 составляет ~26–33 об%, CO — ~20–22 об%, C_2H_2 — ~4–5.5 об%. Значительная часть исходного кислорода расходуется на образование H_2O , концентрация которой составляет ~29–36 об%. Образуется также от ~3 до 5 об% CO_2 . Из-за большого расхода CH_4 на образование H_2O наблюдается низкий выход H_2 на моль поданного C (от 0.61 до 0.76 моль $^{-1}$ ·моль $^{-1}$). Отношение H_2/CO составляет от 1.2 до 1.65. Вводимые в исходную смесь добавки H_2O и CO_2 практически не влияют на эти характеристики.

Так как при большом времени контакта и достижении системой равновесия основными конечными продуктами будут CO , H_2 , CO_2 , H_2O , то их распределение при равновесии может быть описано константой равновесия $K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ для реакции водяного газа (I) [21]:



Для указанного интервала температур равновесную K_p можно определять по простой, но достаточно точной формуле [21]

$$K_{\text{eq}} = 0.0305e^{3811/T}. \quad (3)$$

Неравновесное значение константы K реакции (I) на выходе из зоны горения, особенно при проведении процесса при более низких T , существенно меньше величины K_p (табл. 1), что указывает на важную роль для достижения равновесия на последующих стадиях элементарных реакций, характерных для прямой реакции водяного газа. Аналогично может быть достигнут выход на равновесие и при проведении процесса в присутствии добавок H_2O . При проведении парциального окисления CH_4 в присутствии добавок CO_2 значения K существенно выше K_p , что указывает на роль обратной реакции водяного газа.

После первоначальной стадии быстрых реакций с участием кислорода и практически полной его кон-

версии газовая смесь поступает в послепламенную зону, в которой в адиабатическом режиме протекает дальнейшее превращение компонентов смеси. В этой зоне в отсутствие кислорода протекают более медленные, чем окисление, реакции пиролиза, паровой и углекислотной конверсии, реакции водяного газа. Учитывая высокую эндотермичность первых трех реакций, несколько компенсируемую стадиями, характерными для реакции водяного газа, процесс в послепламенной зоне протекает при снижающейся по мере увеличения времени пребывания температуре (рис. 2).

Наибольшее снижение температуры отмечается на начальном участке послепламенной зоны при небольшом времени пребывания (0–0.15 с). При дальнейшем увеличении t температура продолжает снижаться

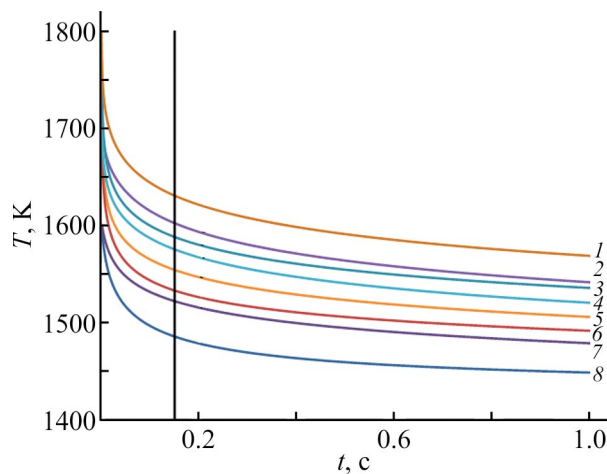


Рис. 2. Изменение температуры газовой смеси в послепламенной зоне при времени пребывания реагирующей газовой смеси t от 0 до 1 с при различных режимах процесса матричной конверсии.

Вертикальная линия характеризует показатели процесса при $t = 0.15$ с.

Условия проведения процесса: 1 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1800$ К; 2 — $\alpha = 0.40$, $T_0 = 1700$ К; 3 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1800$ К; 4 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1700$ К; 5 — $\alpha = 0.33$, $T_0 = 1700$ К; 6 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1700$ К; 7 — $\alpha = 0.36$, $T_0 = 1600$ К; 8 — $\alpha = 0.3$, $T_0 = 1600$ К.

Таблица 1
Характеристики газовых смесей на выходе из реактора парциального окисления CH_4
(при входе в послепламенную зону) при различных режимах парциального окисления

T, K	1800	1800	1700	1700	1700	1600	1600	1600	1800	1600	1800	1600
$\text{CH}_4:\text{O}_2$	1:0.72	1:0.60	1:0.80	1:0.72	1:0.66	1:0.60	1:0.72	1:0.60	1:0.72 + H_2O^*	1:0.60 + H_2O	1:0.72 + CO_2^{**}	1:0.60 + CO_2
Компонент смеси	Концентрация, мол%											
H_2	30.64	32.80	27.20	28.51	29.39	30.17	26.20	27.45	21.65	18.78	21.65	18.78
O_2	0.12	0.12	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12	0.11	0.08	0.08	0.08	0.08
H_2O	33.11	29.24	36.79	34.39	32.50	30.51	35.62	31.72	52.74	53.29	23.40	21.70
CO	21.61	19.87	22.57	21.66	20.89	20.04	21.81	20.26	15.27	13.86	15.27	13.86
CO_2	2.36	1.82	2.62	2.21	1.93	1.68	2.05	1.55	1.67	1.06	31.01	32.65
CH_4	6.70	9.71	6.07	7.95	9.63	11.59	9.36	13.57	4.73	9.28	4.73	9.28
C_2H_6	0.02	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.02	0.03
C_2H_4	0.23	0.31	0.22	0.27	0.31	0.36	0.38	0.46	0.16	0.31	0.16	0.31
C_2H_2	4.72	5.47	4.11	4.53	4.81	5.06	4.16	4.51	3.33	3.09	3.33	3.09
$\text{H}_2/(\text{CH}_4)$	0.76	0.76	0.68	0.69	0.69	0.68	0.62	0.61	0.76	0.61	0.75	0.60
H_2/CO	1.42	1.65	1.21	1.32	1.41	1.51	1.20	1.35	1.42	1.35	1.42	1.35
K	0.101	0.103	0.086	0.085	0.084	0.083	0.069	0.066	0.045	0.027	1.88	2.04
K_p	0.253	0.253	0.287	0.287	0.287	0.287	0.330	0.330	0.253	0.330	0.253	0.330

* Расчет проводился с добавлением паров H_2O в исходную смесь.

** Расчет проводился с добавлением CO_2 в исходную смесь.

ся, но не с такой интенсивностью, как на начальном участке. При указанном времени пребывания при увеличении температуры на входе в послепламенную зону до 1800 К концентрация H_2 в газовой смеси возрастает до 46–48 об% (при 1600 К около 35.5%) и в исследуемом интервале значений соотношения $CH_4:O_2$ в подаваемой на парциальное окисление исходной смеси от 1:0.6 до 1:0.8 практически мало от него зависит (табл. 2). Хотя концентрация CO также выше при 1800 К, отношение H_2/CO возрастает с увеличением начальной температуры, достигая величины около 2.0 при соотношении $CH_4:O_2 = 1.0:0.3$. Тем не менее выход H_2 на моль поданного на процесс CH_4 остается по-прежнему невысоким [на уровне $H_2/(CH_4) = 0.8–1.3$] из-за неполной конверсии CH_4 и C_2H_2 . Добавка H_2O позволяет увеличить этот показатель при 1800 К до ~1.5; добавка CO_2 существенно увеличивает концентрацию CO.

Отметим, что уже при $t = 0.15$ с величина приближается к значениям K_p , соответствующим константе равновесия для реакции водяного газа при данной текущей температуре. Это указывает на то, что на этом этапе активно протекают элементарные реакции, характерные для прямой реакции водяного газа (при добавке CO_2 — для обратной реакции водяного газа).

Увеличение времени пребывания газовой смеси в послепламенной зоне приводит к постепенному увеличению конверсии CH_4 , росту концентрации H_2 и CO, снижению концентрации C_2H_2 (рис. 3), однако не столь интенсивному, как на начальном участке до 0.15 с. Выход $H_2/(CH_4)$ постепенно возрастает во всем рассматриваемом интервале t от 0 до 30 с, приближаясь к величине, характерной для системы при достижении равновесия. Соотношение H_2/CO достигает максимума при 0.1–1.0 с и далее несколько снижается (рис. 4).

По результатам кинетического моделирования паровой конверсии продуктов на послепламенной стадии определен выход компонентов реакции в расчете на моль введенного в процесс исходного CH_4 при различных режимах парциального окисления и временах пребывания газовой смеси в послепламенной зоне (табл. 3). На основании этого был рассчитан материальный баланс процесса (без учета компонентов, образующихся в количестве менее 0.1 моль). Полученные уравнения баланса далее формально описывались и анализировались в виде суммы балансов простых реакций, которые предположительно могли протекать при рассматриваемых режимах конверсии в послепламенной зоне.

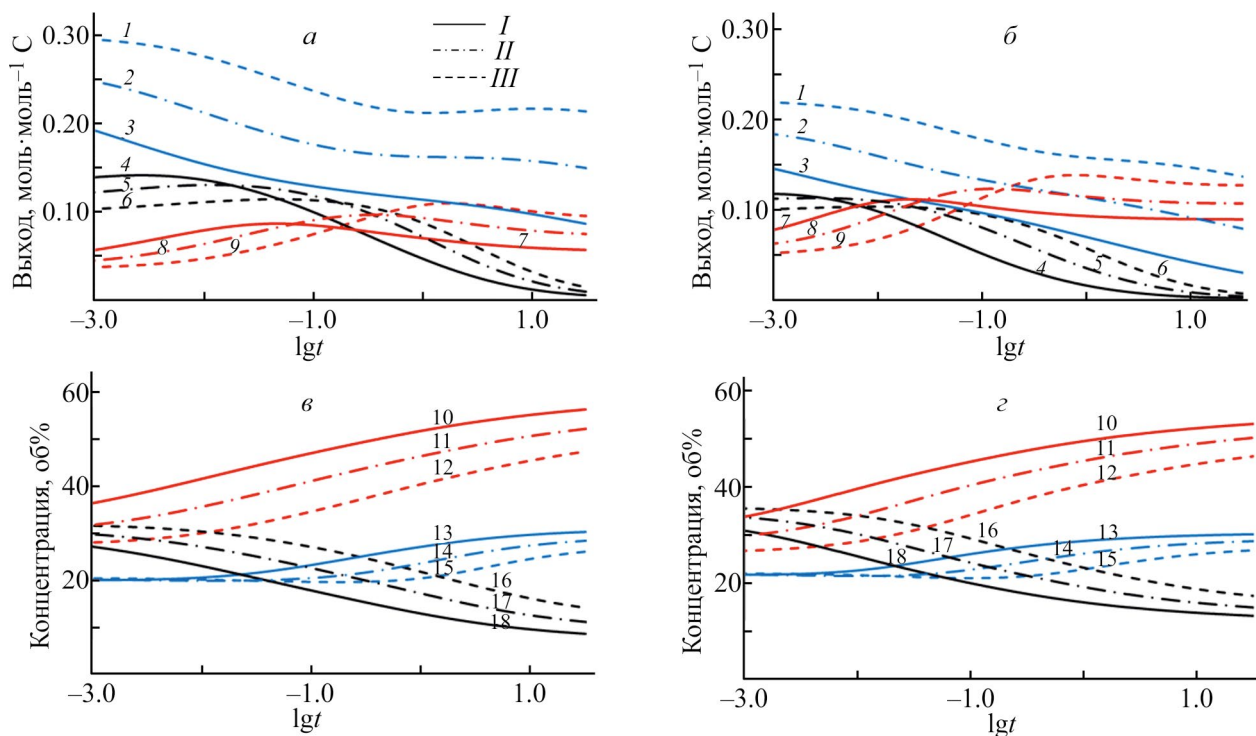


Рис. 3. Зависимости выхода (в случае CH_4 остаточного содержания) и концентраций от длительности пребывания при температурах 1800 (I), 1700 (II) и 1600 К (III): 1–3 — CH_4 , 4–6 — C_2H_2 , 7–9 — CO_2 , 10–12 — H_2 , 13–15 — CO, 16–18 — H_2O .

Коэффициент избытка окислителя α : а, в — 30; б, г — 0.3.

Таблица 2
 Характеристики газовой смеси, полученной в процессе частичного окисления богатой смеси CH_4 и O_2 в синтез-газ, при времени пребывания в послепламенной зоне 0.15 с

T_0 , К	1800	1800	1700	1700	1700	1700	1600	1600	1800	1600	1800	1600	1800	1600	1800	1600
$\text{CH}_4:\text{O}_2$	1:0.72	1:0.60	1:0.80	1:0.72	1:0.66	1:0.60	1:0.72	1:0.60	1:0.72 + H_2O	1:0.60 + H_2O	1:0.72 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.72 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.60 + CO_2	1:0.60 + CO_2
T , К	1630.6	1587.3	1602.0	1574.4	1553.3	1532.3	1521.5	1485.0	1667.1	1518.7	1598.1	1470.6	1598.1	1470.6	1470.6	1470.6
ΔT , К	169.4	212.7	98.0	125.6	146.7	167.7	78.5	115.0	132.9	81.3	201.9	129.4	201.9	129.4	129.4	129.4
Компонент смеси	Концентрация, мол %															
H_2	45.98	47.89	40.10	41.29	41.79	42.05	35.31	35.53	39.06	29.29	20.57	18.32	20.57	18.32	18.32	18.32
O_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H_2O	19.00	16.76	24.55	23.03	22.22	21.53	27.97	26.17	35.08	43.65	26.96	24.84	26.96	24.84	24.84	24.84
CO	26.52	23.86	24.59	23.25	22.00	20.71	20.94	19.51	18.60	13.01	33.77	20.83	33.77	20.83	20.83	20.83
CO_2	3.60	3.09	5.13	4.64	4.24	3.76	4.87	3.45	5.03	4.50	15.44	25.63	15.44	25.63	25.63	25.63
CH_4	3.27	4.74	3.87	4.87	5.80	6.94	6.93	9.90	1.97	6.80	2.45	6.69	2.45	6.69	6.69	6.69
C_2H_6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01
C_2H_4	0.07	0.22	0.09	0.17	0.28	0.42	0.32	0.59	0.01	0.20	0.03	0.27	0.03	0.27	0.27	0.27
C_2H_2	1.52	3.39	1.66	2.69	3.60	4.52	3.59	4.75	0.25	2.49	0.75	3.32	0.75	3.32	3.32	3.32
$\text{H}_2/(\text{CH}_4)$	1.284	1.262	1.10	1.09	1.07	1.04	0.88	0.83	1.53	0.83	0.78	0.62	0.78	0.62	0.62	0.62
H_2/CO	1.73	2.01	1.63	1.78	1.90	2.03	1.69	1.82	2.10	2.25	0.61	0.88	0.61	0.88	0.88	0.88
K	0.328	0.370	0.340	0.358	0.362	0.355	0.294	0.240	0.301	0.232	0.349	0.908	0.232	0.908	0.908	0.908
K_p	0.316	0.337	0.329	0.343	0.355	0.372	0.373	0.397	0.300	0.375	0.331	0.407	0.331	0.407	0.407	0.407

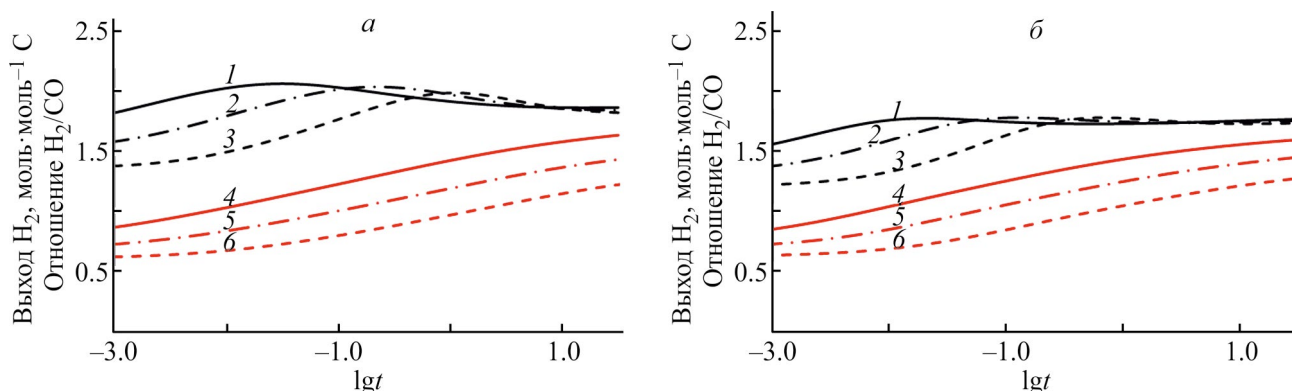


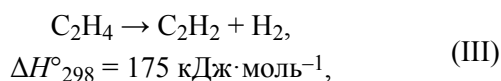
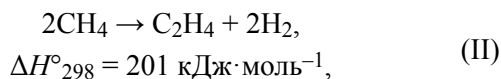
Рис. 4. Зависимости отношения H_2/CO (1–3), выхода H_2 (4–6) от длительности пребывания реагирующей смеси в послепламенной зоне.

$T_0 = 1800$ (1, 4), 1700 (2, 5), $1600^\circ C$ (3, 6).

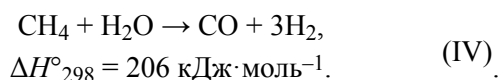
Коэффициент избытка окислителя α : a — 0.30 , b — 0.36 .

Простые реакции. Кроме реакции водяного газа (I) можно рассмотреть следующие простые реакции.

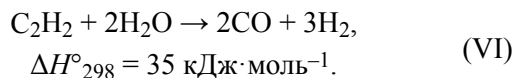
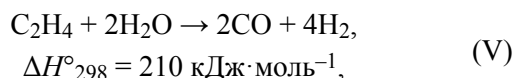
CH_4 может расходоваться за счет пиролиза с образованием этилена, превращающегося далее в ацетилен:



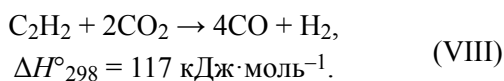
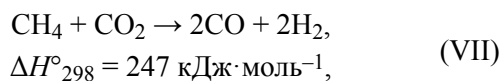
а также за счет паровой конверсии:



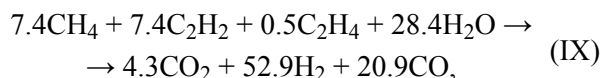
Этилен и ацетилен — также за счет паровой конверсии:



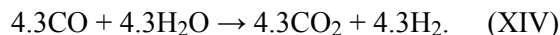
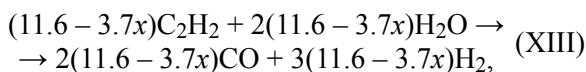
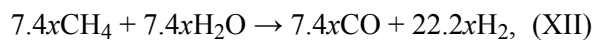
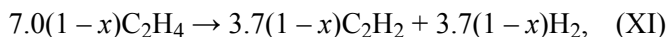
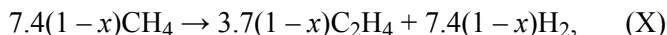
Возможен расход CH_4 и C_2H_2 за счет углекислотной конверсии:



Так, при температуре на входе в послепламенной зоне 1800 K при $CH_4:O_2 = 1:0.72$ и времени пребывания 0.15 с материальный баланс может быть представлен следующим приближенным выражением:



которое указывает на важную роль на этом этапе паров H_2O . При этом образование CO_2 возможно только за счет элементарных реакций, характерных для реакции водяного газа (I), в результате чего достигается быстрое приближение K к значению K_p , соответствующему константе равновесия K_p для реакции водяного газа при установившейся при данном времени пребывания температуре. Формально уравнение (IX) можно приближенно представить следующими выражениями:



Так как ранее было показано [15], что при паровой конверсии CH_4 расходуется преимущественно за счет пиролиза с образованием C_2 -углеводородов, а конверсия H_2O связана с паровой конверсией образовавшегося ацетилена, то в указанных выражениях $x \approx 0$, и уравнение баланса (IX) может быть прибли-

Таблица 3

Выходы продуктов на моль CN_4 в поданной на парциальное окисление исходной смеси и материальные балансы (на 100 моль CN_4 в исходной смеси парциального газозного окисления CN_4)

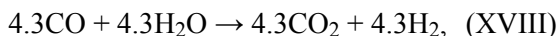
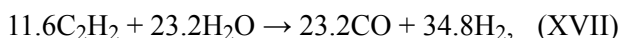
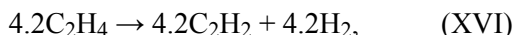
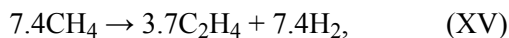
Начальные условия		CH ₄ :O ₂ = 1:0.72 (α = 0.36), T = 1800 K							CH ₄ :O ₂ = 1:0.72 (α = 0.36), T = 1600 K						
t	0	0.15 с	разность выходов	0.50 с	30.0 с	разность выходов	0	0.15 с	разность выходов	0.48 с	30.0 с	разность выходов			
T, K	1800	1630.5	—	1591.5	1477.9	—	1600	1521.5	—	1494.9	1395.4	—			
H ₂	0.755	1.284	0.529	1.380	1.592	0.212	0.618	0.879	0.261	0.982	1.269	0.287			
O ₂	0.003	0.000	-0.003	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	-0.003	0.000	0.000	0.000			
H ₂ O	0.815	0.531	-0.284	0.483	0.393	-0.090	0.841	0.696	-0.145	0.633	0.475	-0.158			
CO	0.532	0.741	0.209	0.800	0.903	0.103	0.515	0.521	0.006	0.554	0.733	0.179			
CO ₂	0.058	0.101	0.043	0.095	0.089	-0.006	0.048	0.121	0.073	0.137	0.127	-0.010			
CH ₄	0.165	0.091	-0.074	0.078	0.030	-0.048	0.221	0.172	-0.049	0.161	0.137	-0.024			
C ₂ H ₆	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	-0.001	0.000	0.000	0.000			
C ₂ H ₄	0.006	0.002	-0.004	0.001	0.000	-0.001	0.009	0.008	-0.001	0.009	0.003	-0.006			
C ₂ H ₂	0.116	0.042	-0.074	0.023	0.001	-0.022	0.098	0.089	-0.009	0.071	0.006	-0.065			
H ₂ /(CH ₄)	0.75	1.28	—	1.38	1.59	—	0.62	0.88	—	0.99	1.27	—			
H ₂ /CO	1.42	1.73	—	1.72	1.76	—	1.20	1.69	—	1.77	1.73	—			
K	0.101	0.328	—	0.338	0.397	—	0.069	0.294	—	0.382	0.462	—			
K _p	0.253	0.316	—	0.334	0.402	—	0.330	0.373	—	0.391	0.468	—			

Набор реакций

$t = 0.15 \text{ с}$	$T = 1800 \rightarrow 1630.5 \text{ K}$ $7.4\text{CN}_4 + 7.4\text{C}_2\text{H}_2 + 0.5\text{C}_2\text{H}_4 + 28.4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4.3\text{CO}_2 + 52.9\text{H}_2 + 20.9\text{CO}$ $7.4(1-x)\text{CN}_4 \rightarrow 3.7(-x)\text{C}_2\text{H}_2 + 11.1(1-x)\text{H}_2$ $7.4x\text{CN}_4 + 7.4x\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.4x\text{CO} + 22.2x\text{H}_2$ $(11.6 - 3.7x)\text{C}_2\text{H}_2 + 2(11.6 - 3.7x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(11.6 - 3.7x)\text{CO} + 3(11.6 - 3.7x)\text{H}_2$ $4.3\text{CO} + 4.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4.3\text{CO}_2 + 4.3\text{H}_2$ $T = 1591.5 \rightarrow 1477.9 \text{ K}$ $3\text{CN}_4 + 2.0\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 9.6\text{H}_2 + 5.9\text{CO}$ $T = 1591.5 \rightarrow 1477.9 \text{ K}$ $1.3\text{CN}_4 + 2.0\text{C}_2\text{H}_2 + 4.8\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 9.6\text{H}_2 + 5.9\text{CO}$ $4.8\text{CN}_4 + 2.3\text{C}_2\text{H}_2 + 9.0\text{H}_2\text{O} + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 21.2\text{H}_2 + 10.3\text{CO}$ $4.8\text{CN}_4 \rightarrow 2.4\text{C}_2\text{H}_2 + 7.2\text{H}_2$ $4.4\text{C}_2\text{H}_2 + 8.8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8.8\text{CO} + 13.2\text{H}_2$ $0.3\text{C}_2\text{H}_2 + 0.6\text{CO}_2 \rightarrow 1.2\text{CO} + 0.3\text{H}_2$	$T = 1600 \rightarrow 1521.5 \text{ K}$ $5.4\text{CN}_4 + 1.1\text{C}_2\text{H}_2 + 14.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.3\text{CO}_2 + 26.1\text{H}_2 + 0.6\text{CO}$ $5.4\text{CN}_4 \rightarrow 2.7\text{C}_2\text{H}_2 + 8.1\text{H}_2$ $3.8\text{C}_2\text{H}_2 + 7.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.6\text{CO} + 11.4\text{H}_2$ $7.0\text{CO} + 7.0\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7.0\text{CO}_2 + 7.0\text{H}_2$ $T = 1521.5 \rightarrow 1494.9 \text{ K}$ $1.1\text{CN}_4 + 1.8\text{C}_2\text{H}_2 + 6.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10.3\text{H}_2 + 3.3\text{CO} + 1.6\text{CO}_2$ $T = 1494.9 \rightarrow 1395.4 \text{ K}$ $2.4\text{CN}_4 + 6.5\text{C}_2\text{H}_2 + 0.6\text{C}_2\text{H}_4 + 15.8\text{H}_2\text{O} + 1.0\text{CO}_2 \rightarrow 28.7\text{H}_2 + 17.9\text{CO}$ $2.4\text{CN}_4 \rightarrow 1.2\text{C}_2\text{H}_4 + 2.4\text{H}_2$ $1.8\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1.8\text{C}_2\text{H}_2 + 1.8\text{H}_2$ $7.8\text{C}_2\text{H}_2 + 15.6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15.6\text{CO} + 23.4\text{H}_2$ $0.5\text{C}_2\text{H}_2 + 1.0\text{CO}_2 \rightarrow 2.0\text{CO} + 0.5\text{H}_2$
----------------------	---	--

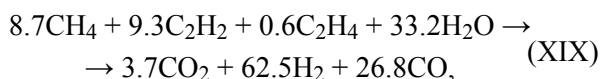
Примечание. «—» — неприменимо.

женно записано в виде суммы балансов следующих реакций:

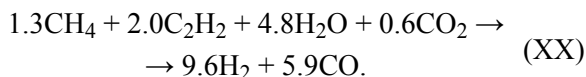


что указывает на основной вклад элементарных стадий, характерных для пиролиза CH_4 , паровой конверсии C_2H_2 и реакции водяного газа.

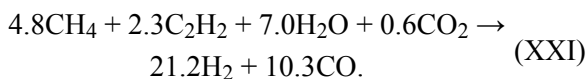
Если при тех же начальных условиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.72$ и $T = 1800$ К) время пребывания смеси в послепламенной зоне увеличивается до 0.5 с, то выражение для материального баланса следующее:



т. е. прирост конверсии компонентов газовой смеси в интервале 0.15–0.5 с составил:



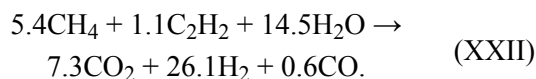
В интервале ~0.5–30 с прирост конверсии составил:



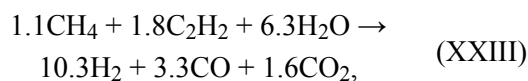
В этом интервале времени пребывания смеси в послепламенной зоне существенно снижается конверсия CH_4 , C_2H_2 исчерпывается почти полностью за счет паровой и частично углекислотной конверсий

[правда, процесс протекает медленнее при более низких температурах — от 1592 до 1478 К (от 1800 до 1630 К при $t = 0.15$ с)], тогда как CH_4 при температурах ниже 1400 К практически не конвертирует, и получаемая газовая смесь даже при больших временах пребывания содержит примесь непрореагировавшего CH_4 .

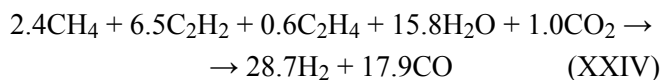
При уменьшении начальной температуры на входе в послепламенной зоне до 1600 К при том же соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:0.72$ балансовое уравнение при $t = 0.15$ с и снижении температуры от 1600 до 1521.5 К:



Прирост конверсии компонентов газовой смеси в интервале 0.15–0.5 с составил:



а в интервале ~0.5–30 с:



при снижении температуры от 1495 до 1395 К.

Суммарная скорость конверсии/образования продуктов снижается с уменьшением температуры, однако влияние каждого последующего этапа на состав получаемого синтез-газа остается значительным из-за большего времени пребывания (рис. 5).

CH_4 расходуется в течение всего описываемого интервала времени с постепенно снижающейся с температурой скоростью. Кинетический анализ по-

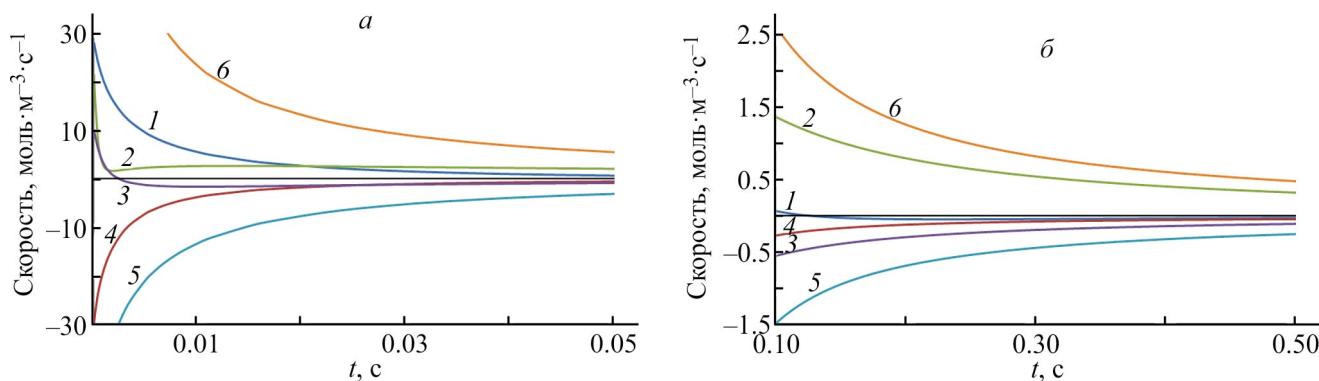
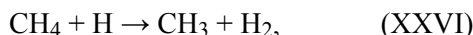
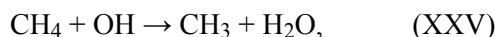


Рис. 5. Зависимость скорости образования/конверсии компонентов от времени.

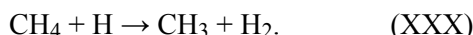
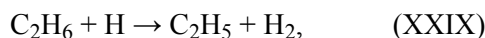
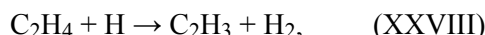
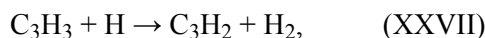
1 — CO_2 , 2 — CO , 3 — C_2H_2 , 4 — CH_4 , 5 — H_2O , 6 — H_2 ; $T_0 = 1600$ К.

Интервал времени: а — 0–0.05 с, б — 0.10–0.50 с.

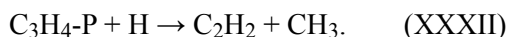
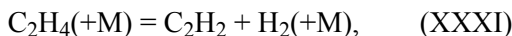
казал, что элементарными стадиями расходования CH_4 являются:



причем по длине реактора идеального вытеснения по мере уменьшения температуры увеличивается вклад обратных реакций, поэтому конверсия CH_4 затухает. Водород образуется в течение всего описываемого интервала времени с постепенно снижающейся с температурой скоростью, в основном за счет взаимодействия атома H с C_3H_3 (основной вклад вносит эта реакция) и молекулами водорода в процессах пиролиза:



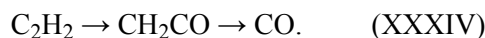
C_2H_2 . На участке 0 до 0.01 с происходит образование C_2H_2 , которое протекает за счет пиролиза этилена и частиц C_3 :



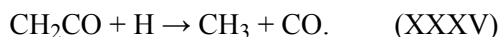
Далее C_2H_2 расходуется преимущественно за счет реакции



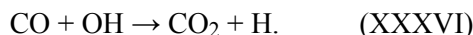
и основным реакционным стоком ацетилена является маршрут



CO . Основное образование CO протекает за счет распада молекулы CH_2CO :



При времени реакции до 0.11 с основным стоком CO является его взаимодействие с радикалом OH с образованием CO_2 :



При времени пребывания свыше 0.11 с равновесие этой стадии смещается влево. В связи с этим кон-

центрация CO увеличивается, а концентрация CO_2 , наоборот, падает. Скорость расходования CO_2 приближается к постоянной при t около 0.2 с. Это время пребывания можно считать приближением реакции водяного газа к квазиравновесию. Вода является основным конвертирующим агентом в послепламенной зоне, генерирующим радикалы OH .

Анализ данных по расходу/образованию основных компонентов реагирующей газовой смеси (табл. 4) позволяет сделать следующие выводы.

1. Снижение концентрации содержащихся в газовой смеси CH_4 , C_2H_2 и H_2O и наработка H_2 наиболее интенсивно протекает на начальном этапе процесса в послепламенной зоне (при времени реакции около 0.15 с). Из-за последующего быстрого адиабатического снижения температуры и уменьшения концентрации реагирующих компонентов процесс далее продолжается с существенно более низкой интенсивностью.

2. Наиболее сильное влияние на конверсию расходоуемых компонентов и на наработку H_2 оказывает температура T_0 , с которой газовая смесь поступает в послепламенную зону. Так, при увеличении T_0 от 1600 до 1800 К при времени реакции 0.15 с выход H_2 возрастает почти вдвое (26.1 и 52.9 моль/100 моль CH_4 соответственно), существенно ниже становится концентрация C_2H_2 , CO_2 и непрореагировавшего CH_4 . Увеличение времени пребывания от 0.15 до 0.5 с увеличивает выход H_2 на ~10 моль/100 моль CH_4 . Повышение T_0 возможно за счет подогрева исходной смеси, подаваемой на вход процесса парциального окисления.

3. При увеличении соотношения $\text{CH}_4:\text{O}_2$ в интервале от 1:0.60 до 1:0.8 и времени реакции около 0.15 с выработка H_2 несколько возрастает (при 1700 К от 35.4 до 41.5 моль/100 моль CH_4), снижается концентрация непрореагировавшего CH_4 и C_2H_2 в получаемой газовой смеси (соответственно в 1.6 и 2.5 раза), но в 1.5 раза увеличивается выход CO_2 . Можно считать, что оптимальное соотношение $\text{CH}_4:\text{O}_2$ находится в интервале 1:0.60–1:0.8

4. Добавление CO_2 увеличивает выход CO при существенном снижении соотношения H_2/CO (рис. 6).

Наиболее существенно увеличивает выход H_2 добавление в исходную смесь H_2O (рис. 7, табл. 4). Кроме того, добавка воды позволяет увеличить в получаемом синтез-газе соотношение H_2/CO и модуль синтез-газа ($M = [\text{H}_2] - [\text{CO}_2]/[\text{CO}] + [\text{CO}_2]$).

Несмотря на улучшение показателей получаемого синтез-газа с ростом отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, оптимальное значение отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (при котором отношение H_2/CO превышает 2) составляет 0.5–1.0.

Таблица 4
Материальные балансы процессов, протекающих в послепламенной зоне при окислительной газофазной конверсии CH_4

Время реакции, с	T ₀ , К	Соотношение CH ₄ :O ₂	ΔT	Расход, моль/100 моль CH ₄				Приход, моль/100 моль CH ₄			
				CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂
0–0.15	1800	1:0.72	169.4	7.4	0.5	7.4	28.4	Образуется	52.9	20.9	4.3
0–0.15	1700	1:0.72	125.6	6.3	0.2	3.8	22.2	»	40.2	8.5	6.9
0–0.15	1600	1:0.72	78.5	5.4	0.2	0.9	14.5	»	26.1	0.6	7.3
0–0.15	1800	1:0.60	212.7	10.1	Образуется	4.0	23.7	»	50.0	16.7	4.0
0–0.15	1700	1:0.60	167.7	9.1	»	0.2	15.9	»	35.4	5.7	5.5
0–0.15	1600	1:0.60	115.0	6.9	»	образуется	9.1	»	22.0	0.7	4.6
0–0.15	1700	1:0.66	146.7	7.7	0		19.2	»	38.0	7.4	6.3
0–0.15	1700	1:0.80	98.0	4.6	0.4	5.8	25.0	»	41.5	10.7	7.4
0–0.15	1600	1:0.72 + H ₂ O*	44.8	4.1	0.6	4.2	30.3	»	44.6	1.5	16.3
0–0.15	1800	1:0.72 + H ₂ O*	132.9	8.8	0.7	10.6	46.4	»	77.5	19.6	13.9
0–0.15	1600	1:0.72 + CO ₂ **	104.8	2.4	0.1	0.5	Образуется	10.7	0.9	14.8	Расходуется
0–0.15	1800	1:0.72 + CO ₂ **	201.9	3.5	0.2	4.3		»	24.1	1.8	
0.15–0.50	1800	1:0.60	33.3	0.8	0.1	2.8	5.2	0.8	10.4	7.4	»
0.15–0.50	1800	1:0.72	39.0	1.3	0.1	1.9	4.8	0.6	9.6	5.9	»
0.5–30.00	1800	1:0.72	113.6	4.8	Образуется	2.3	9.0	0.6	21.2	10.3	»
0.5–30.00	1700	1:0.72	113.5	3.9		4.4	12.4	1.1	25.6	14.6	»
0.5–30.00	1600	1:0.72	99.5	2.4	0.6	6.5	15.8	1.0	28.7	17.9	»
0.5–30.00	1800	1:0.60	107.6	3.1	Образуется	6.0	13.6	1.8	26.4	17.2	»
0.5–30.00	1700	1:0.60	93.4	1.4		0.8	7.9	16.9	2.1	29.4	21.2
0.5–30.00	1600	1:0.60	73.2	0.2	0.9	8.5	19.3	0.5	30.5	20.2	»
0.5–30.00	1700	1:0.66	104.9	2.8	0.5	6.2	14.7	1.6	27.5	18.0	»
0.5–30.00	1700	1:0.80	116.2	5.0	0.2	2.5	9.8	0.5	22.5	10.7	»
0.5–30.00	1600	1:0.72 + H ₂ O*	116.9	7.4	0.2	3.1	15.7	Образуется	34.1	12.4	1.7
0.5–30.00	1800	1:0.72 + H ₂ O*	67.4	4.7	Образуется	0.3	5.9		»	15.9	5.1
0.5–30.00	1600	1:0.72 + CO ₂ **	101.5	2.0		0.2	3.1	3.5	5.3	11.0	13.9
0.5–30.00	1800	1:0.72 + CO ₂ **	93.9	3.0	Образуется	0.7	2.9	1.4	9.8	5.8	»

* Расчет проводился с добавлением паров H_2O в исходную смесь.** Расчет проводился с добавлением CO_2 в исходную смесь.

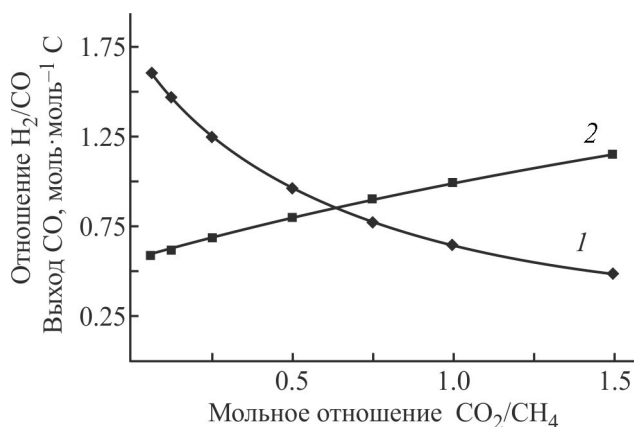


Рис. 6. Зависимости выхода CO (1) и отношения H_2/CO (2) от количества добавки CO_2 в исходную смесь. $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 0.72$, $T_0 = 1600$ К, время пребывания около 0.5 с.

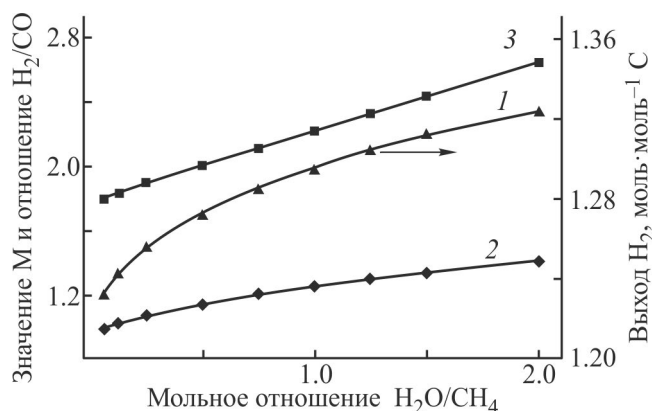


Рис. 7. Зависимости выхода H_2 (1), модуля синтез-газа М (2) и отношения H_2/CO (3) от количества добавки H_2O в исходную смесь. $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 0.72$, $T_0 = 1600$ К, время пребывания около 0.5 с.

Выводы

При парциальном некаталитическом окислении богатых метан-кислородных смесей выходящий из зоны пламени поток газа имеет неравновесный состав, низкие концентрацию H_2 и соотношение H_2/CO . Именно в послепламенной зоне за счет пиролиза непрореагировавшего CH_4 и паровой конверсии образующегося из него ацетилена происходит увеличение выхода H_2 и соотношения H_2/CO , а также приближение состава газа к равновесному. Поэтому процессы в послепламенной зоне оказывают большое влияние на формирование конечного состава газовой смеси и технические показатели получаемого синтез-газа, а именно: модуль, соотношение H_2/CO , содержание непрореагировавших углеводородов. Путем кинетического моделирования показано, что наиболее интенсивное изменение состава газовой смеси проис-

ходит на начальном этапе процессов в послепламенной зоне при времени реакции 0.1–0.5 с. Наиболее значительное влияние оказывает температура, с которой газовая смесь входит в послепламенную зону. Чем выше температура, тем выше конверсия непрореагировавшего CH_4 и образовавшегося C_2H_2 , выше выход H_2 и соотношение H_2/CO , выше выход H_2 на моль поданного с исходной смесью CH_4 . Активным конвертирующим агентом в послепламенной зоне является H_2O , добавка которой в исходную смесь существенно улучшает технические показатели процесса по выходу H_2 . Полученные результаты могут стать теоретической основой для разработки технологий получения H_2 , CH_3OH и других газохимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00324).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. И. Савченко участвовал в постановке задачи исследования, предложил двустадийную методику расчета кинетики газозафазных процессов, протекающих в послепламенной зоне при окислении богатых смесей углеводородов; А. В. Озерский провел расчеты кинетики газозафазных процессов, протекающих в послепламенной зоне, и интерпретировал полученные результаты; А. В. Никитин выполнил обзор литературы по теме исследования, сделал критические замечания по выявлению маршрутов протекающих реакций; В. С. Арутюнов внес существенный вклад в концепцию работы; И. В. Седов проанализировал и интерпретировал кинетические данные, обосновал и описал условия повышения технологических характеристик процесса.

Информация об авторах

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>
 Озерский Алексей Валериевич, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>
 Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Список литературы

- [1] Советин Ф. С., Гартман Т. Н., Панкрусина А. В., Асеев К. М., Павлов А. С. Обзор технологий синтетического жидкого топлива из природного газа // Успехи в химии и хим. технологии. 2021. Т. 35. № 8. С. 139–132. <https://www.elibrary.ru/mwbzxc>
- [2] Якубсон К. И. Перспективы производства и использования водорода как одно из направлений развития низкоуглеродной экономики в Российской Федерации (обзор) // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 12. С. 1675–1695. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120014> [Yakubson K. I. Prospects for production and use of hydrogen as one of directions of the development of low-carbon economy in the Russian Federation // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 12. P. 1775–1795. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120010>].
- [3] Haotian Z., Zhuxing S., Yun H.-H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021. V. 149. ID 111330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>
- [4] Савченко В. И., Зимин Я. С., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С. Некаталитические процессы получения синтез-газа и возможности снижения эмиссии CO₂ в окружающую среду // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 1045–1053. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080126> [Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Non catalytic syngas production processes and possibilities of reducing the CO₂ emission into the environment // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 8. P. 1199–1206. <https://doi.org/10.1134/S107042722208016X>].
- [5] Шмелев В. М., Николаев В. М. Парциальное окисление метана в химическом реакторе сжатия с внутренней рекуперацией тепла // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 6. С. 20–26. <https://www.elibrary.ru/inmjzmz>
- [6] Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А., Россихин И. В., Билера И. В. Влияние теплонапряженности камеры сгорания на получение синтез-газа при парциальном окислении метано-кислородных смесей в режиме горения // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 10. С. 1404–1413. <https://doi.org/10.1134/S0044461818100043> [Buravtsev N. N., Kolbanovskii Y. A., Rossikhin I. V., Bilera I. V. Effect of the calorific intensity of combustion chamber on production of synthesis gas in partial oxidation of methane–oxygen mixtures in the combustion mode // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 10. P. 1588–1596. <https://doi.org/10.1134/S107042721810004X>].
- [7] Nourbakhsh H., Shahrouzi J. R., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Nasr M. R. J. Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 31757–31771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.084>
- [8] Toledo M., Utria K. S., Gonzalez F. A., Zuniga J. P., Saveliev A. V. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 6942–6948. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.061>
- [9] Liu Y., Zhang Q., Wang T. Detailed chemistry modeling of partial combustion of natural gas for coproducing acetylene and syngas // Combust. Sci. Technol. 2017. V. 189. N 5. P. 908–922. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256879>
- [10] Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames // Chem. Eng. J. 2012. V. 207–208. P. 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.093>
- [11] Марголин А. Д. Критические условия горения газовой смеси на поверхности плоской и объемной сотовых пористых матриц // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 94–96. <https://www.elibrary.ru/ibytql>
- [12] Шмелев В. М. Предельные условия горения богатой газовой смеси на поверхности проницаемой матрицы // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 2. С. 38–50. <https://doi.org/10.7868/S0207401X13020106>
- [13] 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. V. 377. ID 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
- [14] Savchenko V. I., Ozerskii A. V., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Non-catalytic partial oxidation of C₂+ hydrocarbon/H₂ mixtures // Petrol. Chem. 2023. V. 63. P. 1353–1364. <https://doi.org/10.1134/S0965544123110014>
- [15] Savchenko V. I., Nikitin A. V., 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 // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. N 8. P. 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
- [16] Healy D., Donato N. S., Aul C. J., Petersen E. L., Zinner C. M., Bourque G., Curran H. J. Isobutane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic modeling // Combust. Flame. 2010. V. 157. N 8. P. 1540–1551. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.011>
- [17] Healy D., Kopp M. M., Polley N. L., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J. Methane/n-butane ignition delay measurements at high pressure and detailed

- chemical kinetic simulations // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 3. P. 1617–1627.
<https://doi.org/10.1021/ef901292j>
- [18] *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. N 3. P. 1521–1528.
<https://doi.org/10.1021/ef9011005>
- [19] *Савченко В. И., Зимин Я. С., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.* Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C₁–C₄ // *Нефтехимия*. 2021. Т 60. № 4. С. 520531.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121040079>
[*Savchenko V. I., Zimin Y. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Non-catalytic steam reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 762–772.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>].
- [20] *Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *J. CO₂ Utilization*. 2021. V. 47. ID 101490.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
- [21] *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.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030066>
[*Savchenko V. I., Zimin Y. S., Busillo E., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Equilibrium composition of products formed by non-catalytic conversion of hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. P. 515–525.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050048>].
-