

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК CO₂ НА НЕКАТАЛИТИЧЕСКУЮ КОНВЕРСИЮ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД

© 2023 г. А. Р. Ахуньянов^а, А. В. Арутюнов^а, П. А. Власов^а, *, В. Н. Смирнов^а, В. С. Арутюнов^а^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: shocktube@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 02.11.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Проведен кинетический анализ некаталитического углекислотного риформинга CH₄ в диапазоне температур 1500–1800 К в условиях непостоянной температуры за фронтом отраженной ударной волны. Установлены стадии превращения метана в синтез-газ, соответствующие этим стадиям характерные интервалы времени и наиболее важные элементарные реакции. На первой стадии молекулы метана в результате термического пиролиза последовательно превращаются в этан, этилен, а затем самый стабильный в данном интервале температур ацетилен. На второй стадии ацетилен превращается в СО и Н₂, а для богатых смесей — и в частицы сажи. Конверсия СО₂ протекает на второй и третьей стадиях, когда практически завершается конверсия CH₄. Она происходит в результате взаимодействия молекул СО₂ с появившимися в реагирующей системе атомами Н[•] и приводит к образованию молекул СО и радикалов ОН[•]. Ацетилен расходуется преимущественно в реакции с радикалами ОН[•]. Высокая концентрация ацетилена при риформинге метана способствует интенсивному формированию зародышей сажи, для которых ацетилен дает максимальный вклад в скорость их поверхностного роста. При этом сам ацетилен не является предшественником зародышей частиц сажи, которые преимущественно возникают из радикалов C₃H₃[•].

Ключевые слова: некаталитическая конверсия метана, синтез-газ, водород, кинетическое моделирование, добавки СО₂, образование сажи

DOI: 10.31857/S0453881123020016, EDN: GMLYME

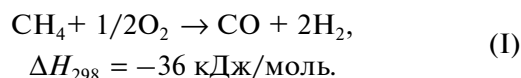
ВВЕДЕНИЕ

Природный газ широко используется в энергетике и для производства разнообразных продуктов нефтехимии, в том числе синтетического жидкого топлива [1–3]. В большинстве случаев для этого необходима его предварительная конверсия в синтез-газ, то есть в смесь Н₂ и СО с различным соотношением компонентов, из которого получают в промышленных масштабах водород, метанол, аммиак, синтетические жидкие углеводороды и другие продукты [4, 5]. Стадия конверсии природного газа в синтез-газ является наиболее энергоемкой стадией всего процесса синтеза нефтехимических продуктов из природного газа [5], что сдерживает развитие газохимии и водородной энергетики.

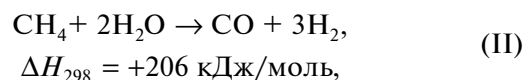
В настоящее время синтез-газ и чистый водород получают главным образом методами парового, окислительного и автотермического риформинга природного газа [5–10]. Это сложные и

энергоемкие процессы, поэтому их совершенствование и создание более экономичных и гибких технологий производства синтез-газа и чистого водорода очень актуальны.

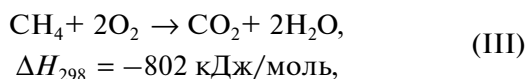
В качестве перспективного направления конверсии природного газа в синтез-газ и водород был предложен матричный риформинг углеводородных газов, в основе которого лежит некаталитическое газофазное парциальное окисление метана кислородом или воздухом [11–15]:



Привлекательность парциального окисления метана в синтез-газ по реакции (I) по сравнению с традиционным паровым риформингом,



состоит в том, что реакция (I) экзотермическая и в принципе может протекать за счет собственного тепловыделения, что делает процесс менее энергоемким по сравнению с паровым риформингом. Но в реакции (I) при обычных условиях выделяется слишком мало тепла для поддержания стабильного газофазного процесса окисления. При стехиометрическом соотношении реагентов, соответствующем этой реакции, коэффициент избытка окислителя $a = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] = 0.25$ примерно в два раза ниже предела горения метановоздушных смесей при нормальных условиях [16, 17]. Поэтому для практической реализации парциального окисления метана необходима дополнительная энергия, которую обеспечивает параллельно протекающая реакция полного окисления метана



которая, однако, снижает селективность образования синтез-газа. Поэтому отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ в реальных процессах парциального окисления метана, как правило, заметно ниже теоретического значения 2, следующего из уравнения (I). Для повышения отношения $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ и увеличения выхода синтез-газа необходимо минимизировать вклад реакции (III), что требует расширения пределов горения метана в область более богатых смесей. Этого можно достигнуть использованием в качестве окислителя чистого кислорода, что существенно удорожает процесс, либо проведением процесса при повышенном давлении, что требует дополнительных энергозатрат на сжатие реагирующей смеси или продуктов реакции, либо предварительным подогревом реагентов. Последний вариант наиболее привлекателен, так как может быть реализован за счет рекуперации части тепла, выделяющегося в экзотермическом процессе получения синтез-газа.

При матричном риформинге парциальное окисление газа протекает в газовой фазе вблизи нагретой внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала. В результате интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы ее внутренняя поверхность разогревается до 1300–1400 К. Почти до такой же температуры разогревается и свежая газовая смесь, поступающая через матрицу во фронт пламени. При этом температура продуктов конверсии снижается до 1500–1600 К. В замкнутом объеме риформера практически отсутствуют радиационные потери. Это позволяет реализовать “идеальное горение”. При определенных условиях возможно его протекание в так называемом “сверхадиабатическом” режиме как в каталитическом [18], так и некаталитическом [19, 20]

вариантах. Температура продуктов конверсии может превышать адиабатическую температуру горения данного состава реагентов. Наряду со значительным снижением радиационных потерь в замкнутой полости матричного конвертора это позволяет существенно расширить пределы горения и тем самым поддерживать устойчивое окисление очень богатых смесей, невозможное в других типах горелочных устройств [21–23].

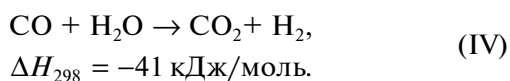
Достоинства матричного риформинга делают его потенциально привлекательным, в первую очередь, для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного газа или биогаза [24]. Матричный риформинг открывает также возможность конверсии природного газа непосредственно в местах его добычи [25] или получения водорода в местах его потребления, что позволяет обойти нерешенные пока проблемы хранения и транспортировки водорода.

Разработка матричного риформинга метана потребовала решения ряда проблем, связанных с обеспечением устойчивости горения природного газа вблизи поверхности проницаемых объемных матриц, изготовленных из различных материалов, в том числе с нанесенными керамическими покрытиями [26–29]. Однако в формировании конечного состава продуктов конверсии большую роль играют и процессы, происходящие уже за фронтом пламени, в послепламенной зоне риформера. При достигаемой высокой температуре газа 1400–1600 К в отсутствие кислорода протекают относительно медленные процессы пиролиза оставшихся реагентов и получающихся продуктов, а также их паровая и углекислотная конверсия [30–32] под воздействием H_2O и CO_2 , образовавшихся на стадии окислительной конверсии продуктов. Кроме того, H_2O и CO_2 можно дополнительно вводить в процесс риформинга для повышения его стабильности, увеличения выхода синтез-газа и снижения образования сажи.

На основании результатов кинетического и термодинамического моделирования ранее были выделены характерные стадии на пути достижения конечного состава продуктов парциального окисления метана в матричном риформере [33–38]. Первая стадия быстрых реакций с участием кислорода (зона пламени) завершается за времена 10^{-2} – 10^{-3} с практически полной конверсией метана и образованием в условиях недостатка кислорода, помимо CO_2 и H_2O , таких продуктов, как CO , H_2 , C_2H_4 , C_2H_2 и ряда других, но в концентрациях, далеких от равновесных значений. Затем в послепламенной зоне при достигнутой высокой температуре протекают более медленные эндотермические процессы пиролиза метана и других присутствующих в газе углеводородов с последовательным образованием этана, этилена, и затем

ацетилена, который в данном температурном диапазоне имеет наиболее низкую свободную энергию [39] и поэтому является основным промежуточным продуктом пиролиза остальных углеводородов.

В послепламенной зоне концентрация ацетилена достигает максимального значения. В связи с появлением существенной концентрации H₂O в этой зоне большую роль начинает играть экзотермическая реакция водяного газа (IV), приводящая к снижению концентрации H₂O и росту концентрации H₂ и CO₂.



Также в указанной зоне со значительной скоростью идут процессы паровой и углекислотной конверсии ацетилена, ведущие к снижению его концентрации, а также конверсии остатков метана и других углеводородов.

В ходе наиболее продолжительной по времени стадии, соответствующей зоне III, протяженность которой обычно значительно превышает реальные размеры реактора, в результате медленных процессов паровой и углекислотной конверсии формируется конечный состав продуктов конверсии метана.

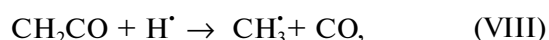
Кинетический анализ показал, что матричный риформинг гомологов метана и реальных углеводородных газов происходит аналогично риформингу метана. Различие лишь в том, что в послепламенной зоне пиролиз гомологов метана идет быстрее пиролиза метана, а в числе образующихся продуктов появляются пропилен, этилен и метан, которые затем уже пиролизуются в ацетилен [36, 38].

Для оптимальной работы матричного риформера необходимо обеспечить максимально полную конверсию ацетилена. Для этого требуется достаточно продолжительное (~1 с) время пребывания продуктов в послепламенной зоне, что может приводить к увеличению выхода сажи [40]. Если быстрые процессы парциального окисления углеводородов, протекающие на первой стадии в присутствии кислорода (в зоне пламени), исследованы достаточно хорошо, то процессы в последующих послепламенных зонах II и III требуют дополнительного анализа. В частности, необходим анализ роли образующихся при горении H₂O и CO₂, которые также могут подаваться дополнительно для стабилизации процесса и снижения вероятности сажеобразования. Они практически не принимают участия в пиролизе углеводородов, и их заметная конверсия начинается существенно позже, уже под воздействием радикалов, возникших при пиролизе углеводородов.

В результате пиролиза углеводородов в этих условиях образуются в основном ацетилен и молекулярный водород [34–38]. В тоже время появляющиеся атомы H[•] вовлекают в дальнейшее превращение термодинамически более стабильные H₂O и CO₂, приводя к появлению крайне активных радикалов OH[•]:



Появление в результате взаимодействия H₂O и CO₂ с атомами H[•] радикалов OH[•] ведет к конверсии ацетилена по реакциям:



что объясняет механизм паровой и углекислотной конверсии ацетилена, в результате которой его концентрация снижается, а выход CO и H₂ растет.

Ацетилен, основной промежуточный продукт пиролиза углеводородов, является наиболее важным компонентом, участвующим в поверхностном росте образующихся частиц сажи. К сожалению, широко использовавшиеся ранее для моделирования процессов окисления углеводородов кинетические модели [41–43] не содержат блока реакций, который описывает процесс образования сажи. Тем не менее очевидно, что для повышения выхода основных компонентов синтез-газа H₂ и CO необходимо на послепламенной стадии создавать условия, максимально повышающие скорость конверсии ацетилена в эти продукты и подавляющие скорость реакций, ведущих к появлению продуктов конденсации (частиц сажи), в том числе путем введения в процесс риформинга дополнительного количества H₂O и CO₂.

Существуют различные процессы преобразования метана в синтез-газ: паровая конверсия, углекислотная конверсия, парциальное окисление метана и их различные комбинации. В настоящей работе исследованы кинетические закономерности некаталитического углекислотного риформинга метана. Углекислый газ CO₂ является парниковым газом, выбросы которого в атмосферу ведут к изменению климата. Поскольку процесс некаталитического углекислотного риформинга метана использует CO₂ в качестве исходного компонента, то он способствует снижению выбросов CO₂. С другой стороны, он требует большого количества энергии и идет при высоких температурах. Поэтому для разработки технологических установок некаталитического углекислотного риформинга нужна информация о высокотемпературной кинетике этого процесса, то есть необходимо знание об основных его стадиях, их харак-

терных временах и о реакциях, доминирующих на каждой стадии.

Основной целью настоящей работы является анализ кинетики образования синтез-газа при некаталитическом окислительном риформинге метана с добавками CO_2 в неизотермических условиях путем детального кинетического моделирования этого процесса.

ОПИСАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

В настоящее время имеется большое количество детальных кинетических механизмов, описывающих пиролиз и окисление как простых, так и достаточно сложных углеводородов. Современные детальные кинетические механизмы окисления даже относительно простых углеводородов насчитывают тысячи элементарных реакций с сотнями участвующих в них химических компонентов. Однако надежные экспериментальные данные, позволяющие установить адекватность всего механизма, имеются только для небольшого числа таких компонентов, которые обычно и используются для тестирования рассматриваемых кинетических механизмов.

Особенно большие сложности связаны с экспериментальной регистрацией свободных радикалов и электронно-, колебательно- или вращательно возбужденных компонентов. Экспериментальная регистрация возбужденных компонентов и их учет в кинетической схеме позволяют описать ряд тонких эффектов, таких как задержка воспламенения, период индукции, хемилюминесцентное излучение и химическая ионизация. В последнее время с развитием экспериментальной базы в такие сложные кинетические механизмы стали включать различные изомеры, имеющие одинаковый компонентный состав, но различное пространственное строение. При наличии заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов и свободных электронов) и внешних источников энергии, как например, источников высокого напряжения или высокочастотных электромагнитных полей, непосредственно воздействующих на свободные электроны, в кинетические модели вводятся дополнительные уравнения, описывающие нестационарную функцию распределения свободных электронов по энергии. Такие современные детальные кинетические механизмы пиролиза и окисления углеводородов были успешно применены для прогнозирования различных эффектов при их горении, в том числе для анализа парциального газофазного окисления метана при высоких температурах [44].

Наиболее популярными кинетическими моделями для описания парциального газофазного окисления простейших углеводородов, в частности метана, являются GRI-Mech 3.0 (53 компо-

нента, 325 элементарных стадий) [45] и Natural Gas III (NUI Galway) (289 компонентов, 1580 элементарных стадий) [46]. Механизм GRI-Mech 3.0 принципиально разрабатывался для описания высокотемпературной кинетики и не может претендовать на правильное описание ряда низкотемпературных эффектов. Также применяются механизмы Rasmussen 2008 (22 компонента и 67 элементарных стадий) [47], механизм Konnov (100 компонентов, 1140 элементарных стадий) [48], San-Diego (46 компонентов, 335 элементарных стадий) [49], USC-Mech-II (111 компонентов, 884 элементарные стадии) [50].

В работе [51] был выполнен подробный анализ существующих детальных кинетических механизмов, описывающих парциальное окисление метана. Основное внимание уделялось описательной способности этих механизмов для низкотемпературной области (ниже 1000 K). Ни один из 15 проанализированных механизмов не показал удовлетворительное соответствие результатов расчетов имеющимся экспериментальным данным, что говорит о необходимости совершенствования низкотемпературной части всех существующих механизмов.

В работе [52] сравнили механизмы Rasmussen 2008 и GRI-Mech 3.0 с результатами экспериментов по парциальному окислению метана в разбавленных азотом смесях при температурах 1270–1767 K и отношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.0\text{--}2.0$. При проведении кинетического анализа использовался температурный профиль, полученный CFD-моделированием. Было показано, что экспериментальные результаты согласуются с расчетными данными. Для механизма Rasmussen 2008 наблюдается лучшее соответствие результатов кинетических расчетов результатам экспериментов, чем для GRI-Mech 3.0. Единственным исключением из всех трендов для обеих моделей была температурная зависимость концентрации этилена, который, как отмечено выше, является интермедиатом при образовании ацетилена. Моделирование кинетики парциального окисления метана было выполнено в [53] для условий фильтрационного горения: коэффициент избытка топлива $\phi = 2[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2.4\text{--}2.6$, тепловая мощность $W = 1540 \text{ кВт/м}^2$. На основе полученных экспериментальных результатов оценена работоспособность следующих кинетических моделей: модель Konnov, модифицированная в [54], GRI-Mech 3.0, Leeds, San Diego, USC-Mech-2, USC C1-C3. Кинетическая схема [54] дает наиболее близкое согласие расчетных концентраций целевых компонентов синтез-газа (H_2 и CO) с экспериментальными результатами. Однако в случае концентрации ацетилена модель [54] показала завышение результатов примерно в 2.5 раза. Лучшее соответствие концентрации ацетилена удалось по-

лучить, с помощью механизма San–Diego (концентрация ацетилена была занижена примерно в 1.5 раза). Для условий матричной конверсии в [55] было проведено кинетическое моделирование газофазного парового риформинга метана с использованием различных моделей: Konnov, San–Diego и Natural Gas III.

В работах [56–58] представлено подробное обсуждение результатов применения моделей GRI–Mech 3.0 и NUI Galway для кинетического моделирования парциального окисления углеводородов в синтез-газ и этилен для условий, близких к условиям матричной конверсии (температура, отношение реагентов). Так, в [58] показано, что детальный кинетический механизм Natural Gas III (NUI Galway) демонстрирует наилучшее соответствие экспериментальным результатам по образованию целевых компонентов синтез-газа и расходованию ацетилена.

Таким образом, на основе имеющихся литературных данных можно сделать вывод, что механизм Natural Gas III (NUI Galway) лучше остальных подходит для моделирования кинетики окисления углеводородов в условиях матричной конверсии. Данный механизм был проверен с использованием экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия для следующих условий: $T = 770\text{--}1580\text{ K}$, $P = 101\text{--}5050\text{ кПа}$, $O_2/CH_4 = 1.0\text{--}4.0$ [59].

В настоящей работе для детального кинетического моделирования углекислотной конверсии метана в синтез-газ применялась одна из версий механизма NUI Galway – механизм Aramco 1.3, который был разработан для описания окисления простейших и кислородсодержащих углеводородов [59]. Этот механизм успешно описывает такие параметры, как задержки воспламенения, скорость пламени, качественный и количественный состав вредных выбросов. Принятые константы скорости элементарных процессов были отобраны в результате анализа литературных данных с минимальной последующей оптимизацией. Механизм был проверен для широкого диапазона начальных условий и разных экспериментальных методик, включая проточный реактор, ударную трубу, реактор со струйным перемешиванием, для пламен различных углеводородов. Механизм Aramco 1.3 тестировали путем сравнения результатов кинетических расчетов с результатами экспериментов для насыщенных и ненасыщенных углеводородов, включая метан, этан, этилен и ацетилен, а также кислородсодержащих соединений: формальдегид, метанол, ацетальдегид и этанол.

Механизм ARAMCO 1.3 описывает поведение углеводородов C₁–C₅, но не включает реакции с участием ароматических и полиароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и т.д. Как было показано в работе [60] формирование

частиц сажи при пиролизе и окислении метана идет по полиароматическому пути, то есть зародыши частиц сажи образуются из полиароматических углеводородов, а рост массы частиц сажи идет по механизму НАСА за счет присоединения к активным сайтам на поверхности частицы молекул ацетилена. Для выяснения влияния полиароматических углеводородов и частиц сажи на процесс некаталитического углекислотного риформинга метана часть расчетов проводили с использованием программы MACRON и единого кинетического механизма сажеобразования, представленного в работе [61].

Предварительные расчеты для богатых смесей метана с кислородом показали интенсивное формирование сажи для самых богатых смесей, исследованных в наших кинетических расчетах. Ввиду важности проблемы сажеобразования подробное изучение ее влияния на температуру и кинетические закономерности риформинга метана будет выполнено в отдельной работе.

Таким образом, кинетическое моделирование в настоящей работе проводили с использованием программного пакета Chemkin Pro [60] и механизма ARAMCO 1.3, а также программы MACRON и единого кинетического механизма сажеобразования [61, 62]. Кроме того, программу MACRON применяли для определения вклада основных реакций образования и расходования различных компонентов, наиболее важных на разных стадиях матричной конверсии метана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условиям в послепламенной зоне матричного риформера достаточно хорошо соответствуют условия гомогенного риформинга метана, реализующиеся в экспериментах на ударной трубе при переменной температуре за фронтом отраженной ударной волны в диапазоне 1500–1800 K, что позволяет использовать для анализа процессов в послепламенной зоне матричного риформера опыт и условия их моделирования в отраженных ударных волнах. В послепламенной зоне достигается максимум концентрации ацетилена, который затем превращается в CO и H₂, а для очень богатых смесей – и в частицы сажи. После этого начинается конверсия CO₂ при его взаимодействии с появляющимися в реагирующей системе атомами H[•], что приводит к образованию молекул CO и радикалов OH[•]. Ацетилен расходуется в основном в реакции с радикалами OH[•].

Основные результаты нашего кинетического анализа гомогенного углекислотного риформинга метана в диапазоне температур 1500–1800 K при атмосферном давлении в неизотермических условиях представлены на рис. 1–8. Особое внимание уделялось влиянию коэффициента избыт-

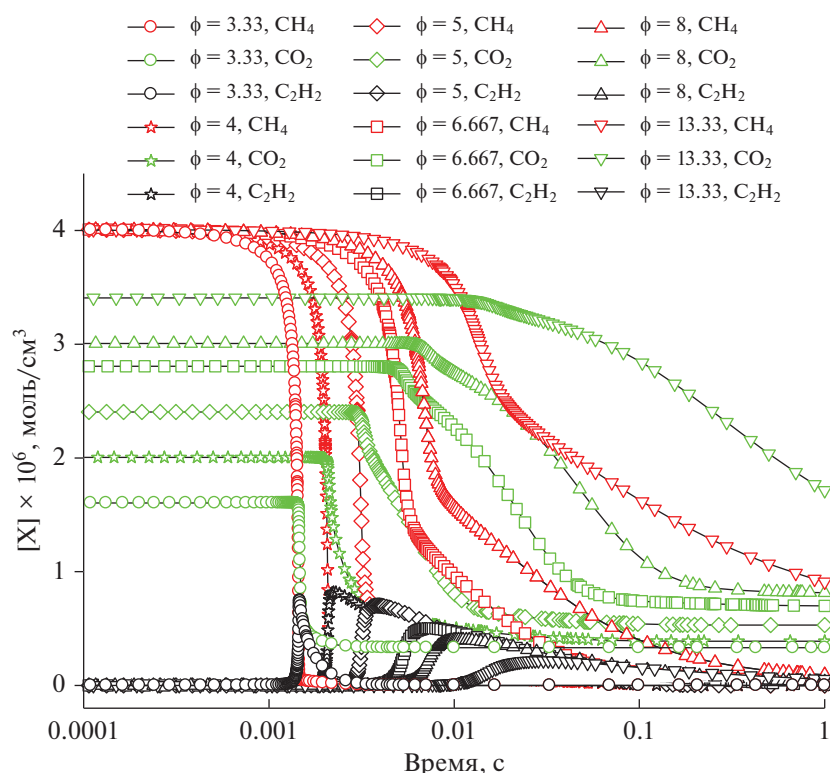


Рис. 1. Расчет изменения концентрации CH_4 , CO_2 и C_2H_2 для различных значений ϕ при $T_{50} = 1500$ К и $P_{50} = 1$ бар.

ка горючего ϕ , величина которого определяет склонность реагирующей смеси к образованию конденсированных частиц сажи. Расчеты были проведены для смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$, в которых концентрация метана оставалась постоянной, а концентрации O_2 и CO_2 менялись. Соотношение CH_4/O_2 задавало величину коэффициента ϕ , а концентрация CO_2 определялась условием, что сумма всех коэффициентов перед компонентами была строго равна 1. С ростом ϕ концентрация CO_2 в исходной смеси увеличивалась.

При кинетическом моделировании рассматривалось поведение во времени основных исходных и конечных компонентов реагирующей смеси (CH_4 , CO_2 и C_2H_2) для различных ϕ при начальной температуре за фронтом отраженной ударной волны $T_{50} = 1500, 1600, 1700$ и 1800 К и давлении $P_{50} = 1$ бар. Нижние индексы "50" при температуре и давлении указывают на значения параметров непосредственно за фронтом отраженной ударной волны. Именно они определяются по измеренной в эксперименте скорости падающей ударной волны на основании сигналов датчиков давления. В дальнейшем в ходе процесса риформинга величины T_{50} и P_{50} изменяются. Все расчеты проводили для условий постоянной плотности $\rho = \text{const}$. Были исследованы три состава смеси метана с кислородом и добавкой CO_2 с различными значения-

ми ϕ : 1) $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{CO}_2$ ($\phi = 3.33$); 2) $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$ ($\phi = 8.0$); 3) $0.5\text{CH}_4 + 0.075\text{O}_2 + 0.425\text{CO}_2$ ($\phi = 13.33$). Для того, чтобы отобразить все стадии процесса, на рисунках использована логарифмическая шкала времени.

При минимальных значениях ϕ , когда смесь ближе всего к стехиометрическому составу, конверсия метана протекает наиболее быстро, за время порядка 10^{-3} с. Из-за высокой температуры максимум скорости расходования CO_2 и максимум концентрации C_2H_2 наблюдаются на временах порядка 10^{-3} с. При увеличении ϕ , когда концентрация O_2 падает, а концентрация CO_2 растет, характерное время конверсии метана повышается, а характерная скорость расходования CH_4 и CO_2 уменьшается. Также возрастает время, когда концентрация C_2H_2 проходит максимум (рис. 1). Для всех значений ϕ кроме наибольшего из рассматриваемых $\phi = 13.33$ метан расходуется полностью, а концентрация CO_2 достигает равновесного значения. Наши расчеты показали, что концентрация ацетилена возрастает до максимального значения для $\phi = 4$, и с повышением ϕ можно было бы ожидать дальнейшего ее увеличения, однако этого не происходит, видимо, из-за снижения максимальной температуры, достигаемой в ходе процесса.

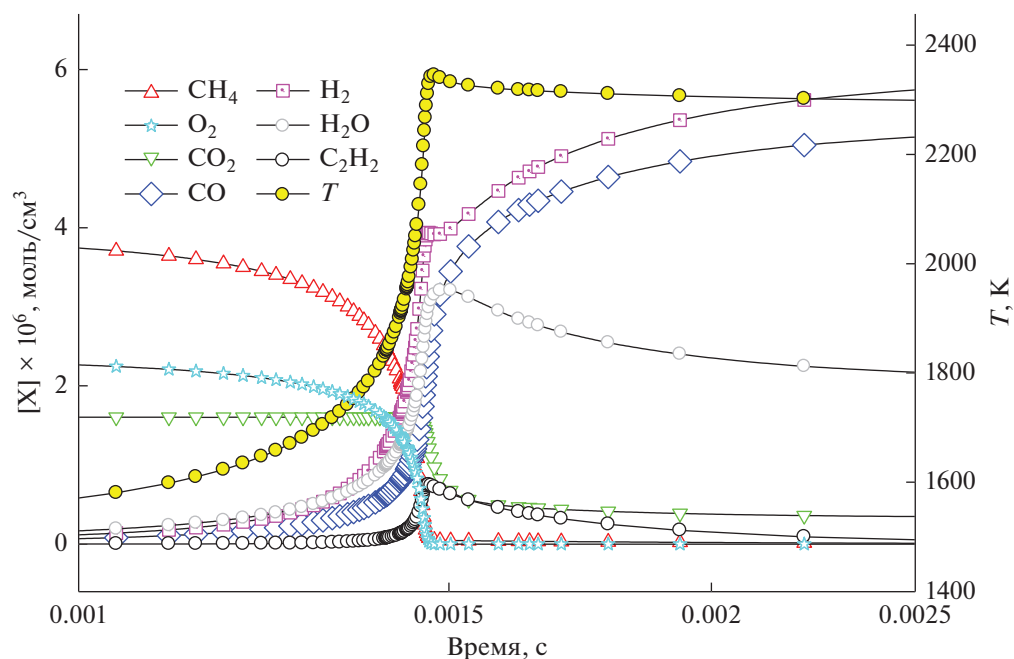


Рис. 2. Расчет изменения концентраций CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, C₂H₂, O₂ и температуры при $T_{50} = 1500$ К, $P_{50} = 1$ бар и $\phi = 3.33$.

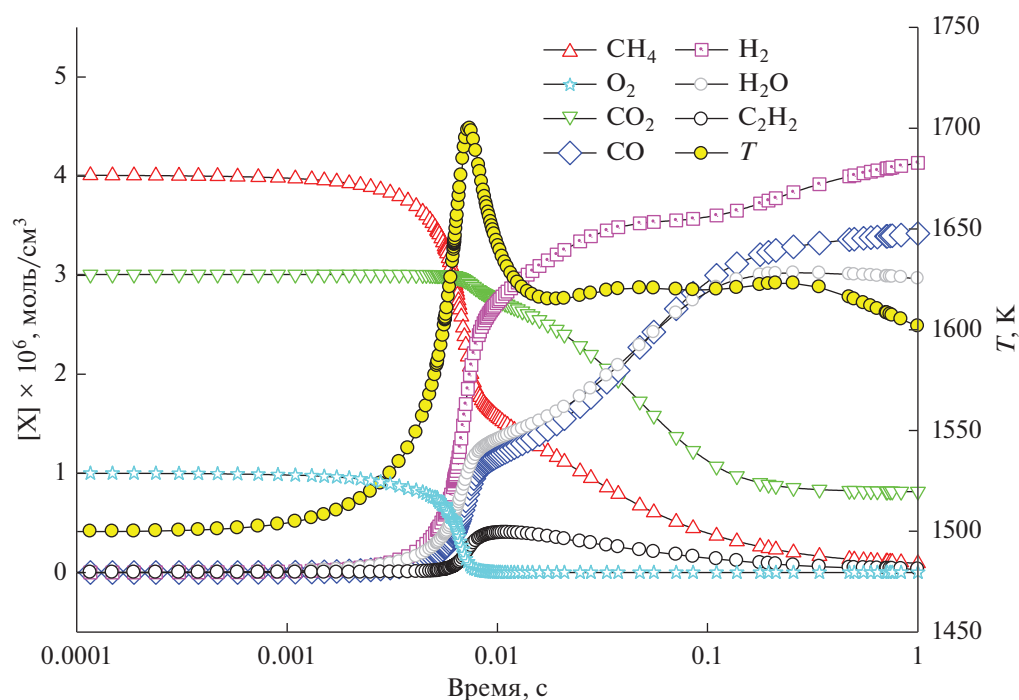


Рис. 3. Расчет изменения концентрации CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, C₂H₂, O₂ и температуры при $T_{50} = 1500$ К, $P_{50} = 1$ бар и $\phi = 8$.

Результаты предварительного расчета процесса сажеобразования показали, что при $\phi = 3.33$ частицы сажи формируются в очень низких концентрациях. Практически это граница сажеобра-

зования. При ббльших значениях ϕ этот процесс интенсифицируется, и для $\phi = 8$ расчетный выход сажи составляет порядка 50–70% в зависимости от начальной температуры. При этом начальная

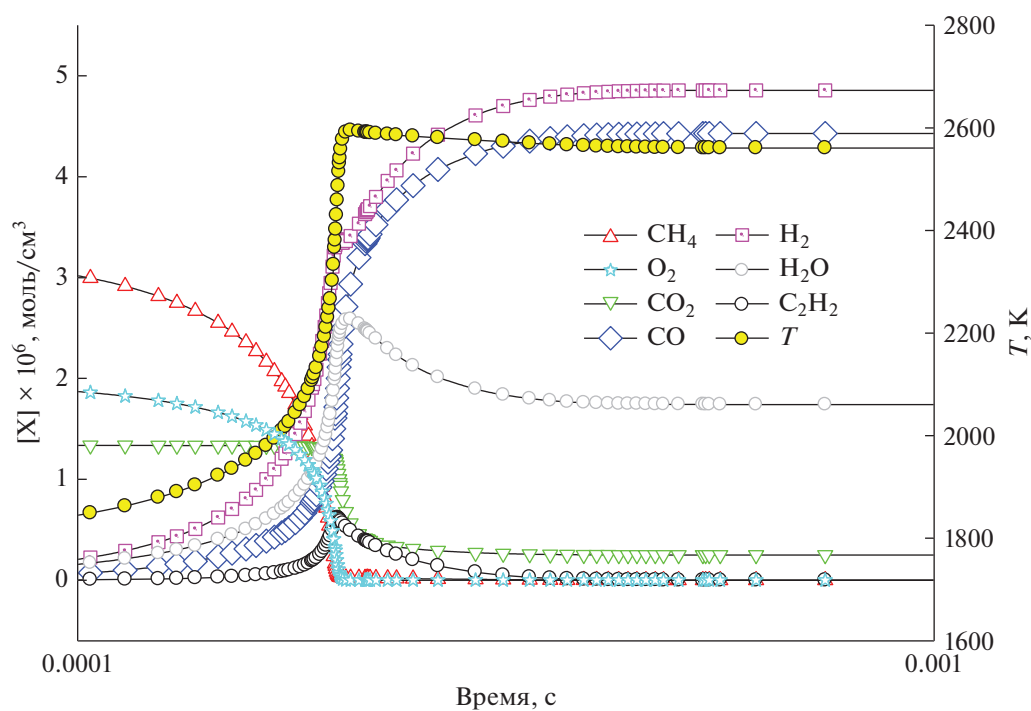


Рис. 4. Расчет изменения концентрации CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 , O_2 и температуры при $T_{50} = 1800 \text{ K}$, $P_{50} = 1 \text{ бар}$ и $\phi = 3.33$.

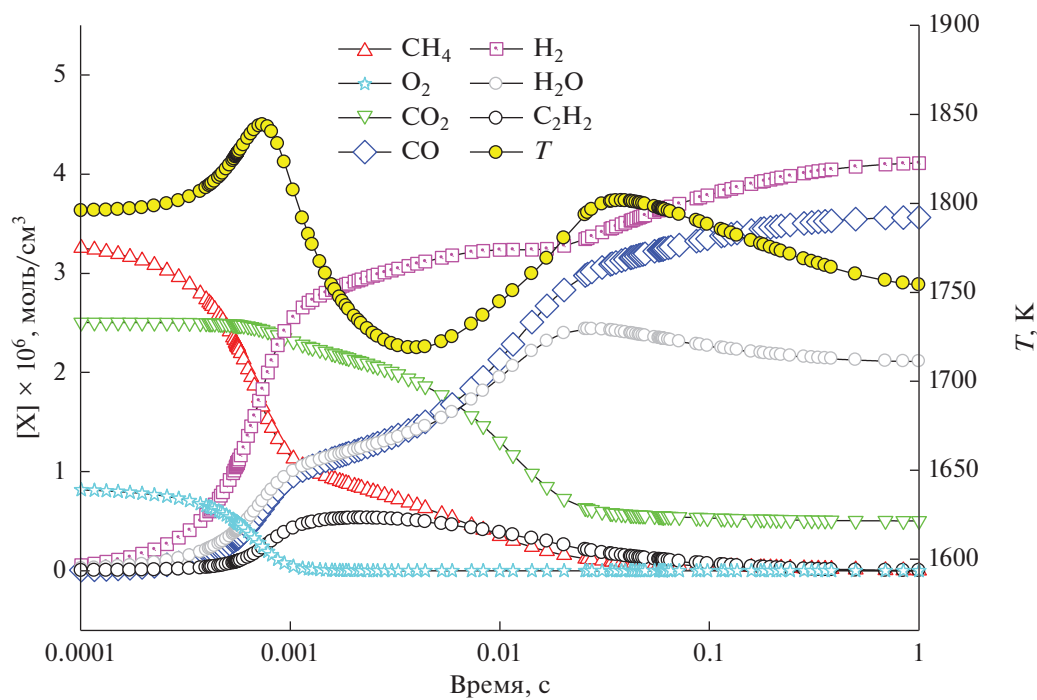


Рис. 5. Расчет изменения концентрации CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , C_2H_2 , O_2 и температуры при $T_{50} = 1800 \text{ K}$, $P_{50} = 1 \text{ бар}$ и $\phi = 8$.

концентрация метана в реагирующей смеси при расчетах строго сохранялась, и изменялись только концентрация кислорода O_2 и, соответственно

CO_2 . Результаты детального расчета сажеобразования в богатых смесях метана с добавками CO_2 будут представлены в отдельной работе.

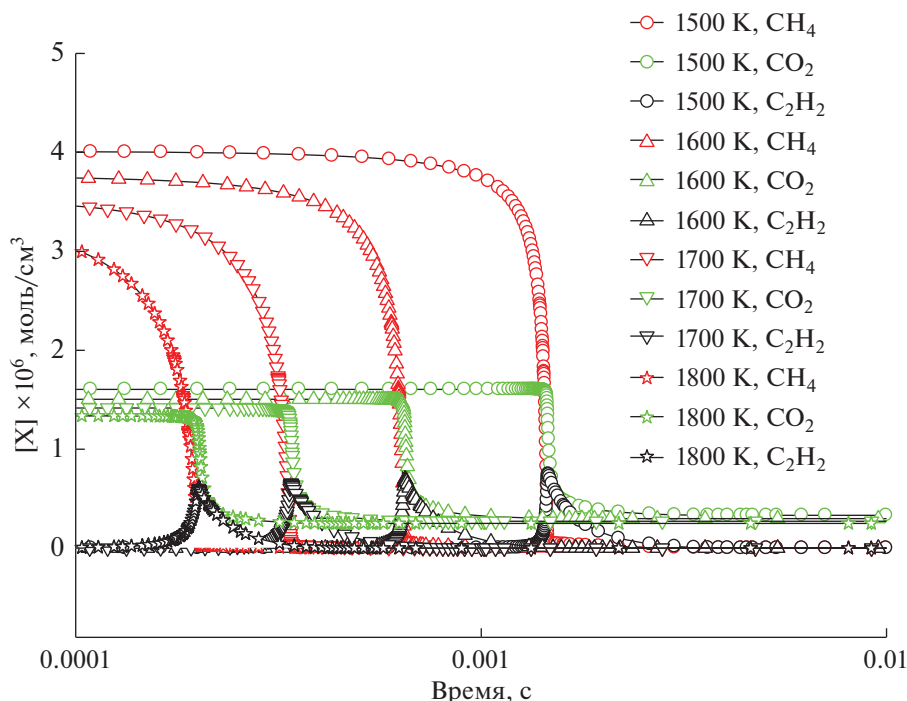


Рис. 6. Расчет изменения концентрации CH₄, CO₂ и C₂H₂ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ ($\phi = 3.33$) при $P_{50} = 1$ бар и различных значениях начальной температуры $T_{50} = 1500, 1600, 1700, 1800$ K.

Как видно из рис. 2, процесс окисления метана происходит вполне традиционно. После определенного периода индукции, в течение которого в реагирующей системе нарабатываются активные частицы, вступающие в экзотермические реакции, интенсивно повышается температура, резко возрастает скорость расходования метана и кислорода, увеличивается скорость выхода водорода и воды, а также CO. Несколько позже вступает в реакцию и расходуется CO₂. К этому моменту концентрация ацетилена достигает наибольшего значения, а концентрация воды после прохождения локального максимума снижается. При данном составе смеси образование сажи не оказывает заметного влияния на профили температуры и концентраций рассматриваемых компонентов.

Для более богатой смеси с $\phi = 8$ в неизотермическом случае $p = \text{const}$ наблюдается сложный профиль изменения температуры (рис. 3), которая проходит выраженный максимум при времени порядка 0.01 с, а затем быстро снижается до квазипостоянного уровня с небольшим спадом в конце. К моменту полного расходования кислорода O₂ достигаются максимум температуры и максимальная скорость расхода метана, начинается заметный расход CO₂, а также отмечается максимальная скорость образования H₂, CO и H₂O. Несколько позднее доходит до максимального значения и концентрация C₂H₂. При временах порядка 1 с концентрации всех компонентов

стремятся к стационарным значениям. Такие компоненты, как метан и ацетилен, к этому времени расходуются полностью. Поскольку рассматривается очень богатая смесь с $\phi = 8$, по нашим предварительным расчетам происходит интенсивное сажеобразование, которое начинается на временах порядка 10^{-2} с, и ко времени 1 с наблюдается очень высокий расчетный выход сажи, порядка 65%. Следует отметить, что это сугубо расчетные результаты, не наблюдаемые экспериментально.

Из рис. 3 видно, что первый максимум температуры достигается, когда кислород полностью израсходован, после чего скорость убыли метана заметно снижается, начинает медленно расходоваться CO₂, и замедляется скорость образования H₂O и CO. Одновременно концентрация ацетилена проходит через максимум, температура спадает до локального минимума (на ~ 100 K), а затем снова растет. Скорее всего, этот повторный рост связан с началом образования частиц сажи. При повышении начальной температуры до $T_{50} = 1800$ K представленная на рис. 2 картина практически сохраняется, лишь сокращается период задержки воспламенения, что хорошо видно на рис. 4.

Профили температуры и концентрации CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, C₂H₂, O₂ (рис. 4 и 5) для одних и тех же начальных значений температуры и давления, но различных ϕ (3.33 и 8.0 соответственно), демонстрируют резкое изменение. По-види-

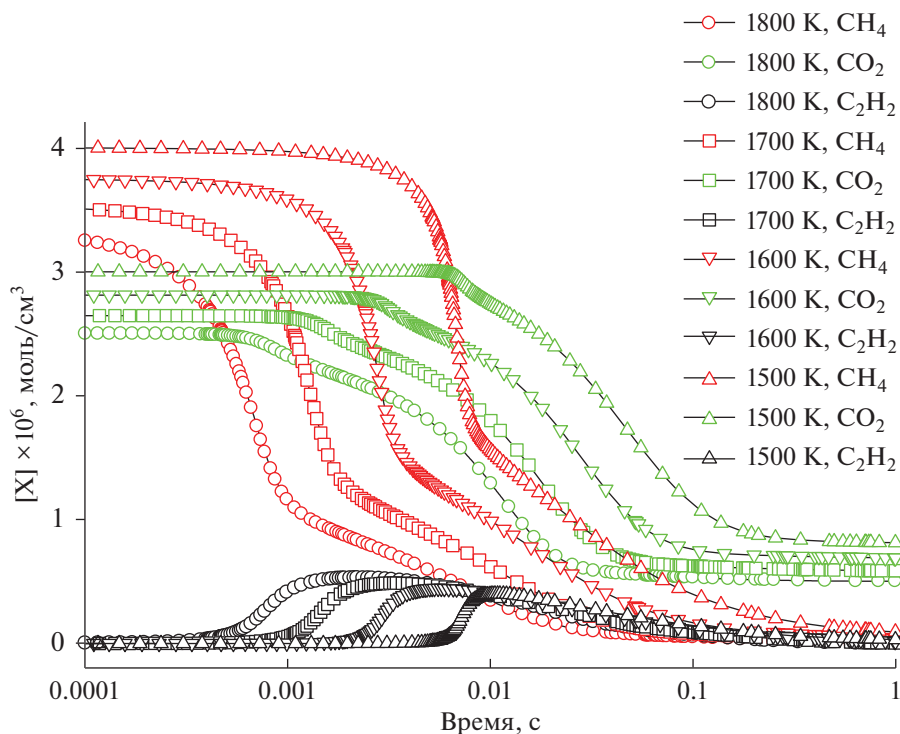


Рис. 7. Расчет изменения концентрации CH_4 , CO_2 и C_2H_2 для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$ ($\phi = 8$) для $P_{50} = 1$ бар и различных значений начальной температуры $T_{50} = 1500, 1600, 1700, 1800$ К.

тому, это обусловлено повышением ϕ от 3.33 до 8.0. Столь существенное увеличение параметра ϕ (переход к очень богатым смесям) должно приводить к росту концентрации частиц сажи. Поэтому эти изменения температуры и концентраций естественно связать с процессом сажеобразования.

Для более высокой начальной температуры $T_{50} = 1800$ К наблюдаемые профили концентрации метана, диоксида углерода и ацетилена аналогичны представленным на рис. 1. Однако при данной температуре все концентрации выходят на плато к моменту времени 1 с, а метан и ацетилен полностью расходуется. Задержка воспламенения метана резко сокращается по сравнению с характерными временами, представленными на рис. 1 для $T_{50} = 1500$ К. Концентрация ацетилена проходит через максимум, величина которого немонотонно зависит от ϕ . С увеличением ϕ ширина максимума сильно возрастает. Заметной корреляции между скоростью расходования CH_4 и CO_2 не наблюдается, поэтому можно заключить, что их расходование происходит различными путями.

Рис. 6 демонстрирует изменение задержки воспламенения богатой смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{CO}_2$ ($\phi = 3$) при повышении температуры T_{50} от 1500 до 1800 К. На рисунке также показан профиль концентрации образующегося ацетилена, максимум концентрации которого практически

совпадает с моментом достижения наибольшей скорости расходования метана. С возрастанием температуры задержка воспламенения сокращается почти на порядок, а максимум концентрации ацетилена снижается незначительно, в то время как максимальные скорости расходования CH_4 и CO_2 практически совпадают.

Рис. 7 демонстрирует изменение задержки воспламенения с повышением температуры T_{50} от 1500 до 1800 К для еще более богатой смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$ ($\phi = 8$). Концентрация CO_2 начинает заметно падать в момент времени, соответствующий наибольшей скорости расходования метана. Максимум концентрации ацетилена наблюдается при временах, при которых график скорости расходования метана претерпевает излом, и скорость заметно снижается. К моменту времени 1 с концентрация CO_2 выходит на плато, а метан и ацетилен полностью расходуются. С повышением начальной температуры максимальная концентрация ацетилена несколько возрастает. Она достигается в области резкого замедления скорости расходования метана, и затем метан расходуется в течение продолжительного времени одновременно с ацетиленом.

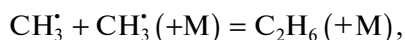
Кинетические расчеты показывают определенную последовательность появления молекул C_2 -углеводородов при окислительном пиролизе метана с добавками CO_2 : сначала происходит об-

разование C₂H₆, далее C₂H₄ и затем C₂H₂. Рис. 8 демонстрирует эту последовательность для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33) для T₅₀ = 1500 и 1800 К. Для обеих температур первой достигает максимума концентрация C₂H₆, затем концентрация C₂H₄ и только после этого наблюдается максимум концентрации C₂H₂. Отметим, что концентрация C₂H₆ на порядок меньше концентраций C₂H₄ и C₂H₂.

Повышение начальной температуры сокращает характерные времена образования продуктов, но не влияет на характер изменения концентрации основных C₂-углеводородов (рис. 8).

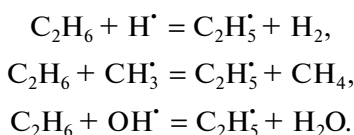
Для того чтобы установить основные реакции образования и расходования какого-либо компонента, исследовали интегральные скорости его образования и расхода. Как показали кинетические расчеты, сначала появляются молекулы этана и этилена, а затем ацетилен. Поэтому далее приводятся результаты для этана, этилена и ацетилена. Все результаты получены для расчета по полному времени реакции 1 с.

Рис. 9 демонстрирует результаты анализа основных реакций образования и расходования C₂H₆ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33) при начальной температуре T₅₀ = 1500 К и давлении 1 бар. При этих условиях главным источником этана является реакция

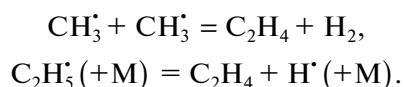


где M — любая частица, играющая роль третьего тела.

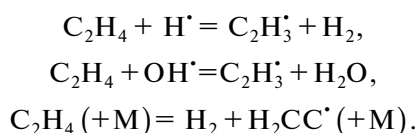
Основные реакции расхода молекул C₂H₆:



Основные реакции образования и расходования C₂H₄ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33) при T₅₀ = 1500 К и P₅₀ = 1 бар представлены на рис. 10. Этилен производится главным образом в реакциях



Основные реакции расходования молекул C₂H₄:



Основные реакции образования и расходования C₂H₂ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ =

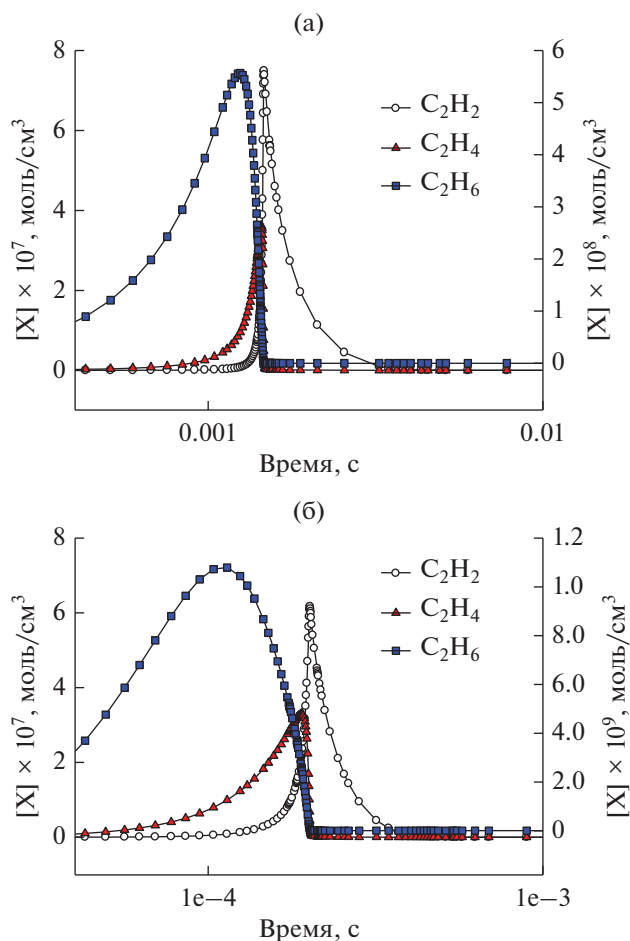
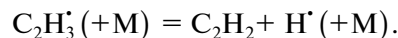
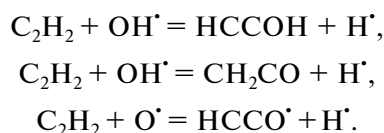


Рис. 8. Кинетика изменения концентрации основных C₂ углеводородов: C₂H₂ (левая шкала), C₂H₄ (левая шкала) и C₂H₆ (правая шкала) для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33) при P₅₀ = 1 бар и T₅₀ = 1500 (а) и 1800 К (б).

3.33) для T₅₀ = 1500 К и P₅₀ = 1 бар представлены на рис. 11. Ацетилен производится главным образом в реакции



Основные реакции расходования C₂H₂:



Важный аспект некаталитического углекислотного риформинга метана — появление зародышей и конденсированных частиц сажи. К основным параметрам, определяющим склонность реагирующей смеси к сажеобразованию, можно отнести коэффициент избытка горючего φ и температуру. Формирование высокой концентрации ацетилена в процессе некаталитического углекис-

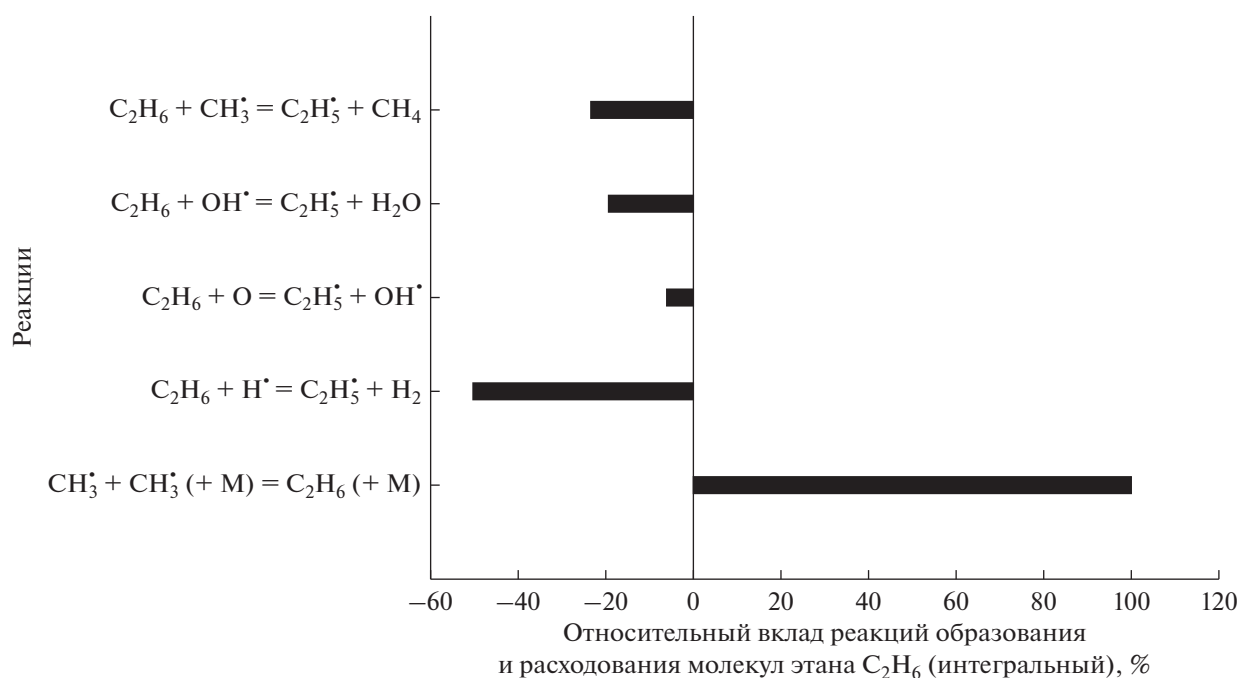


Рис. 9. Основные реакции образования и расхода этана C_2H_6 для смеси $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$ ($\phi = 3.33$), $T_{50} = 1500$ К и $P_{50} = 1$ бар.

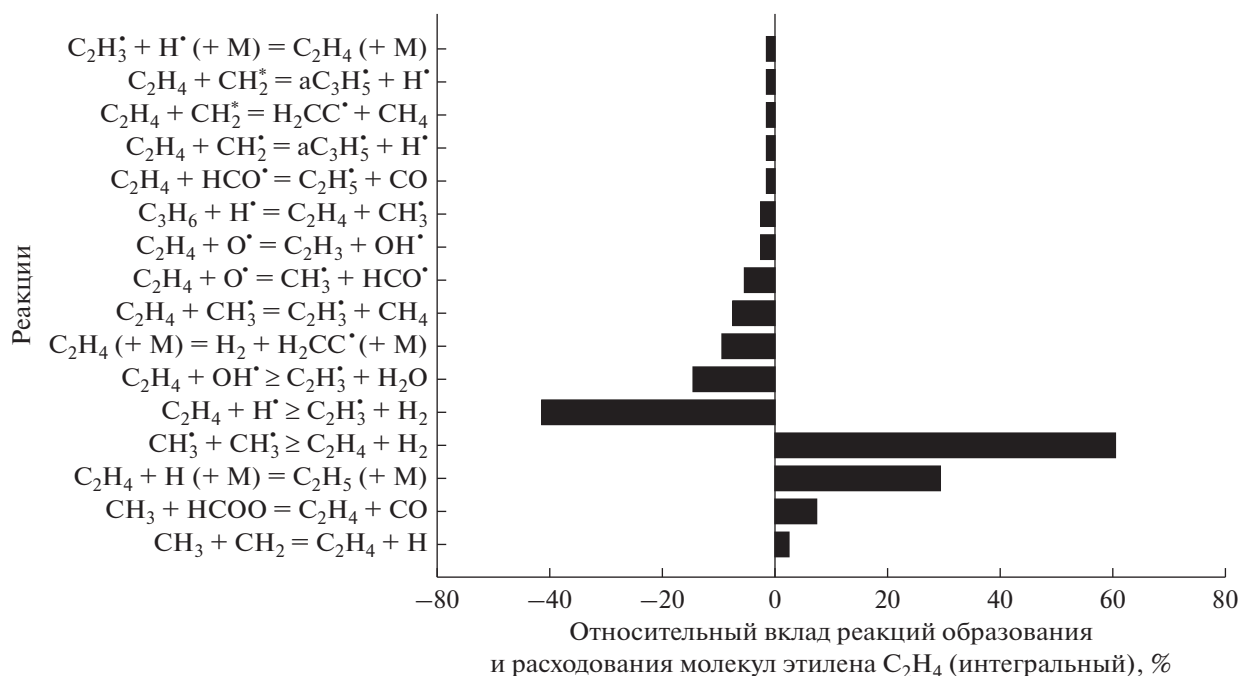


Рис. 10. Основные реакции образования и расхода этилена C_2H_4 для смеси $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$ ($\phi = 3.33$), $T_{50} = 1500$ К и $P_{50} = 1$ бар.

лотного риформинга метана ведет к появлению большого количества сажи. Однако по существующим представлениям о механизме сажеобразования молекулы ацетилена являются “строительным” материалом растущих частиц сажи, но не

являются непосредственно зародышами этих частиц [63].

Основной предвестник зародышей частиц сажи — радикалы C_3H_3 . Наиболее важные реакции с

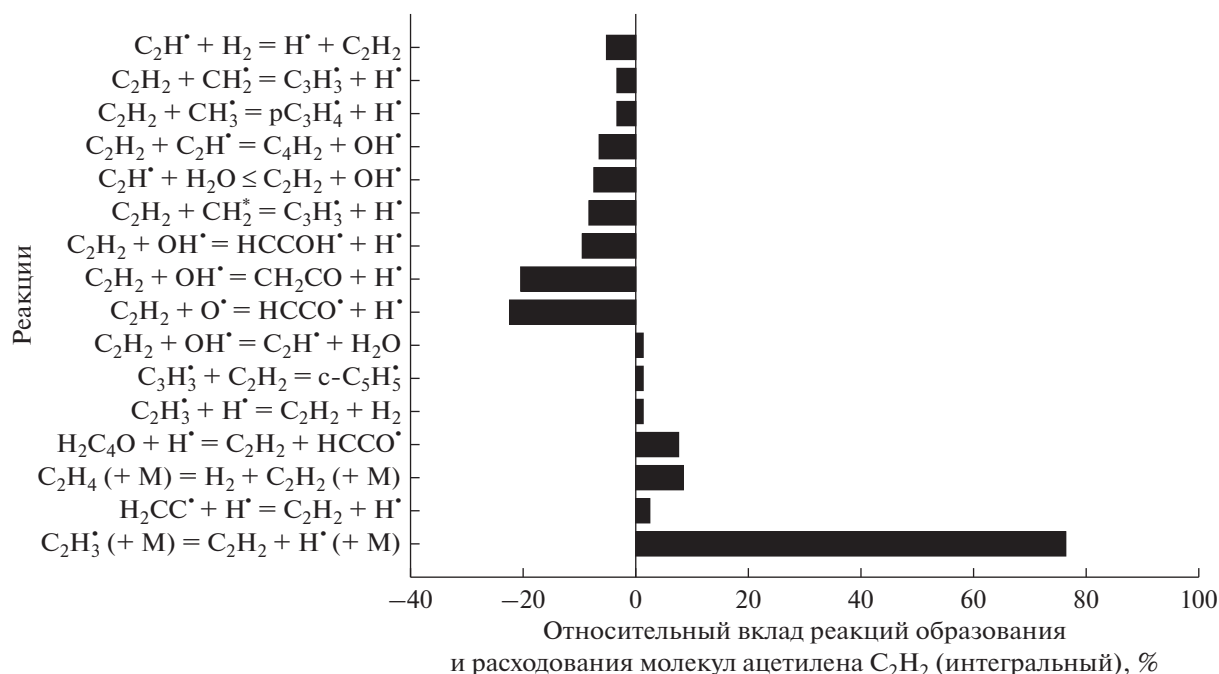
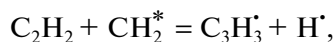
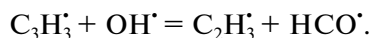


Рис. 11. Основные реакции образования и расхода C₂H₂ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33), T₅₀ = 1500 К и P₅₀ = 1 бар.

их участием показаны на рис. 12 и 13 для давления 1 бар и температур T₅₀ = 1500 и 1800 К. Для обеих температур радикалы C₃H₃ появляются главным образом в реакции



а основной реакцией их расходования является реакция

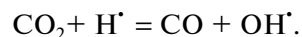


Для обеих температур основные реакции появления радикалов C₃H₃[•] практически одинаковы, а вот число реакций их расходования с ростом температуры заметно увеличивается. Анализ показывает, что основная роль в образовании C₃H₃[•] принадлежит реакциям молекул ацетилена с радикалами CH₂[•] в синглетном и триплетном состоянии. Основные реакции гибели радикалов C₃H₃[•] — это их взаимодействие с гидроксильным радикалом OH[•]. При этом появляются радикалы C₂H₃[•], которые являются предвестником молекул C₂H₄. Радикалы C₃H₃[•] играют ключевую роль в формировании финильных радикалов и молекул бензола. Именно с этой стадии начинается процесс образования зародышей частиц сажи.

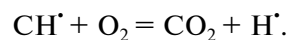
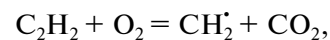
На рис. 14 показаны наиболее важные реакции, влияющие на расходование молекул добавки

CO₂ к смеси метана с кислородом и появление молекул CO.

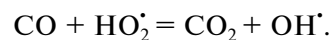
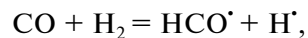
Как видно из рис. 14, основной реакцией является реакция взаимодействия CO₂ с атомом водорода, в результате которой образуются молекулы CO:



Концентрация молекул CO₂ восстанавливается в реакциях



Поскольку главный продукт углекислотной конверсии метана — синтез-газ, были определены реакции, дающие основной вклад в образование и расходование составляющих его молекул. Как видно из рис. 15, молекулы CO, получающиеся из молекул CO₂, вступают в реакции, основными из которых являются:



Их концентрация восстанавливается в реакциях:

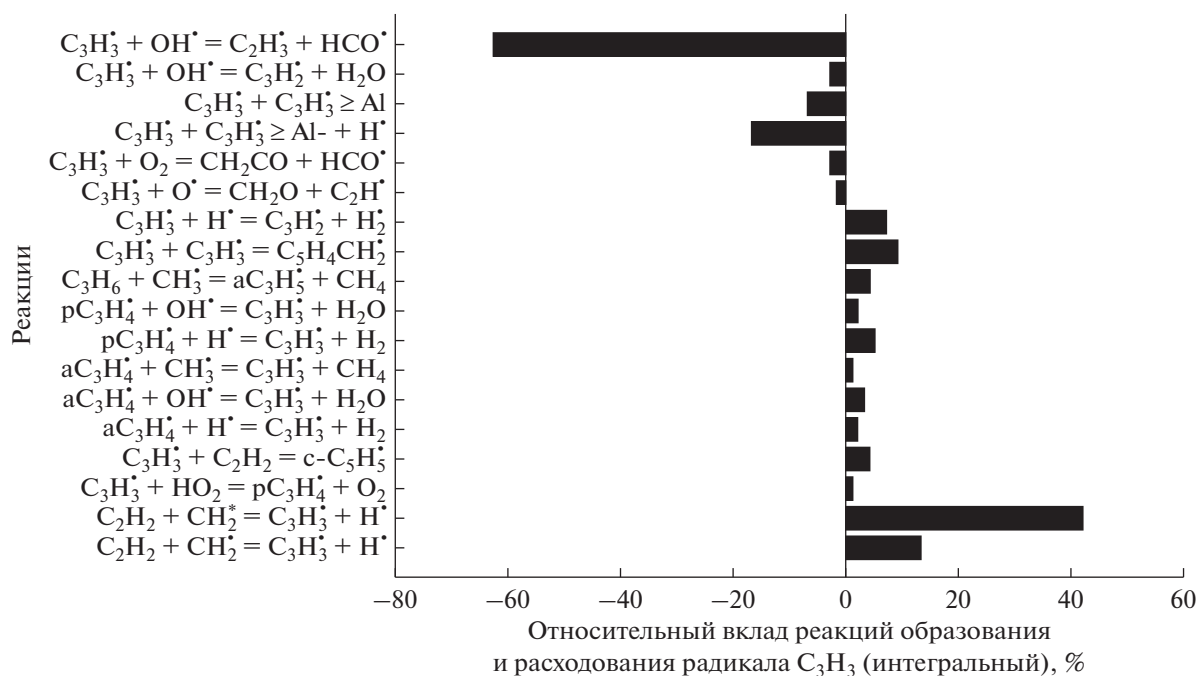


Рис. 12. Основные реакции образования и расхода радикалов C_3H_3 для смеси $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$ ($\phi = 3.33$), $T_{50} = 1500$ К и $P_{50} = 1$ бар.

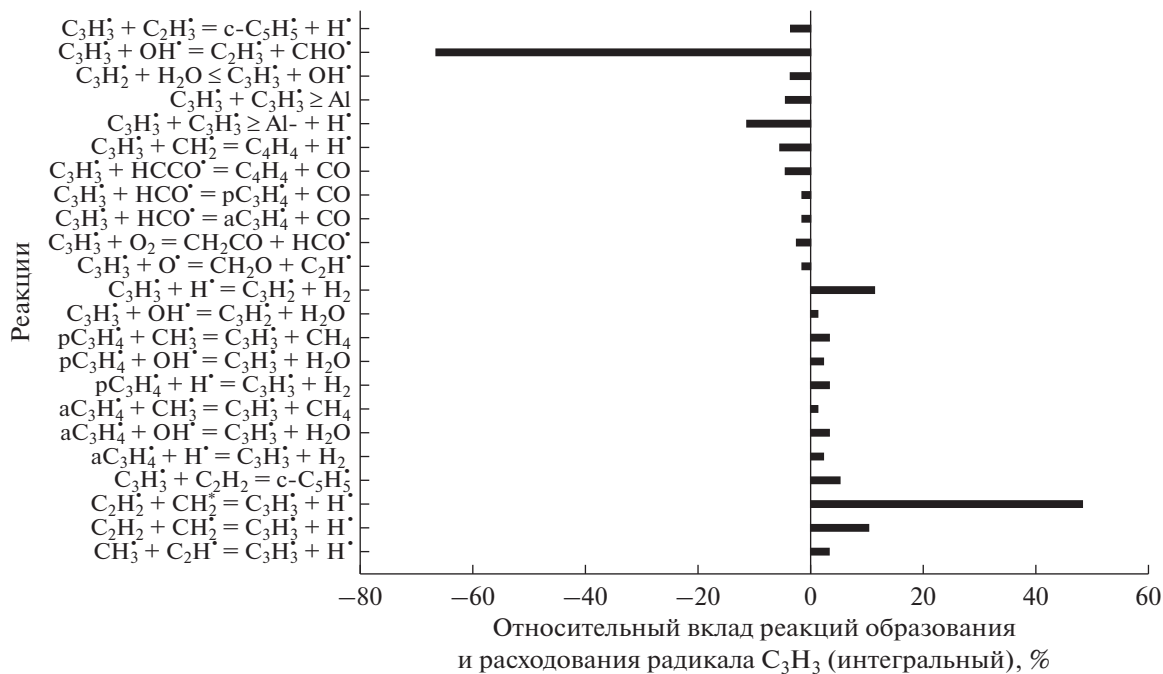


Рис. 13. Основные реакции образования и расходования радикалов C_3H_3 для смеси $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$ ($\phi = 3.33$), $T_{50} = 1800$ К и $P_{50} = 1$ бар.

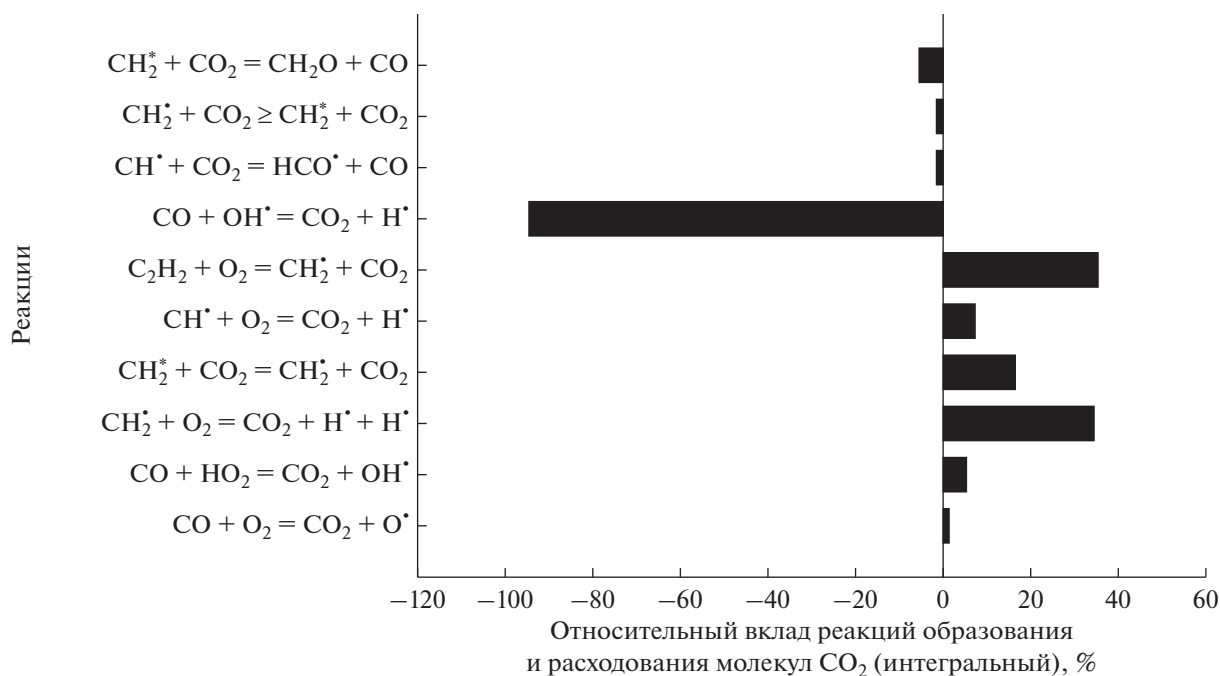


Рис. 14. Основные реакции образования и расхода молекул CO₂ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33), T₅₀ = 1800 К и P₅₀ = 1.

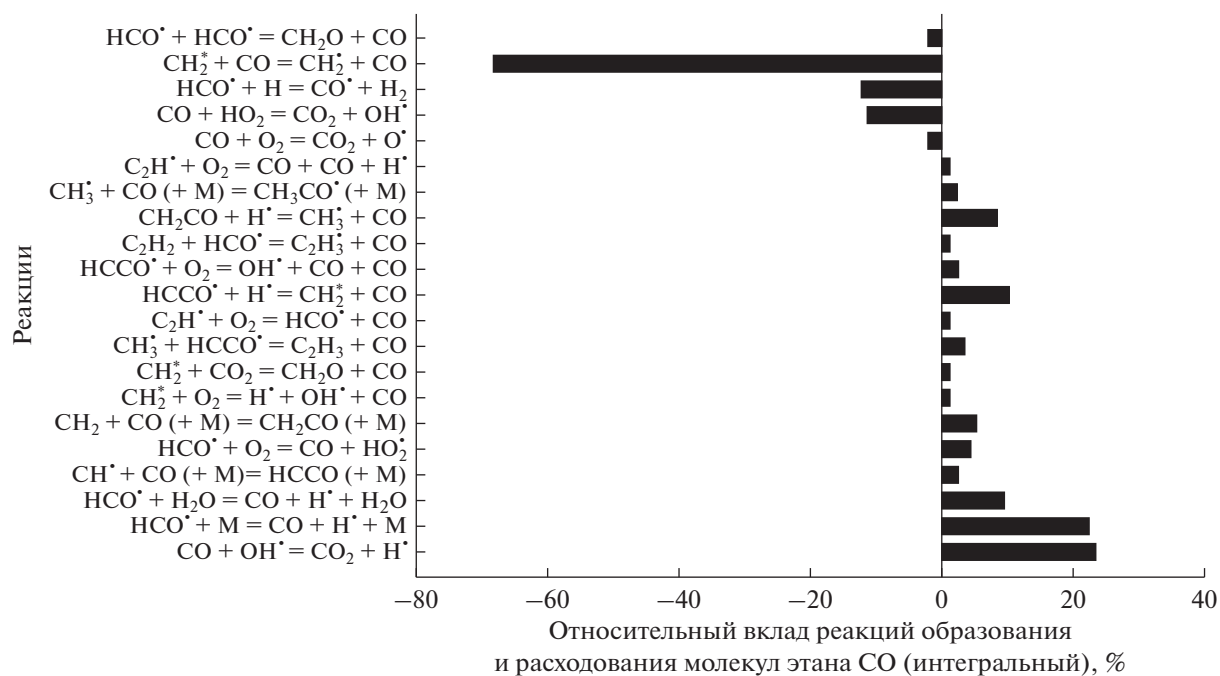


Рис. 15. Основные реакции образования и расхода CO для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33), T₅₀ = 1800 К и P₅₀ = 1 бар.

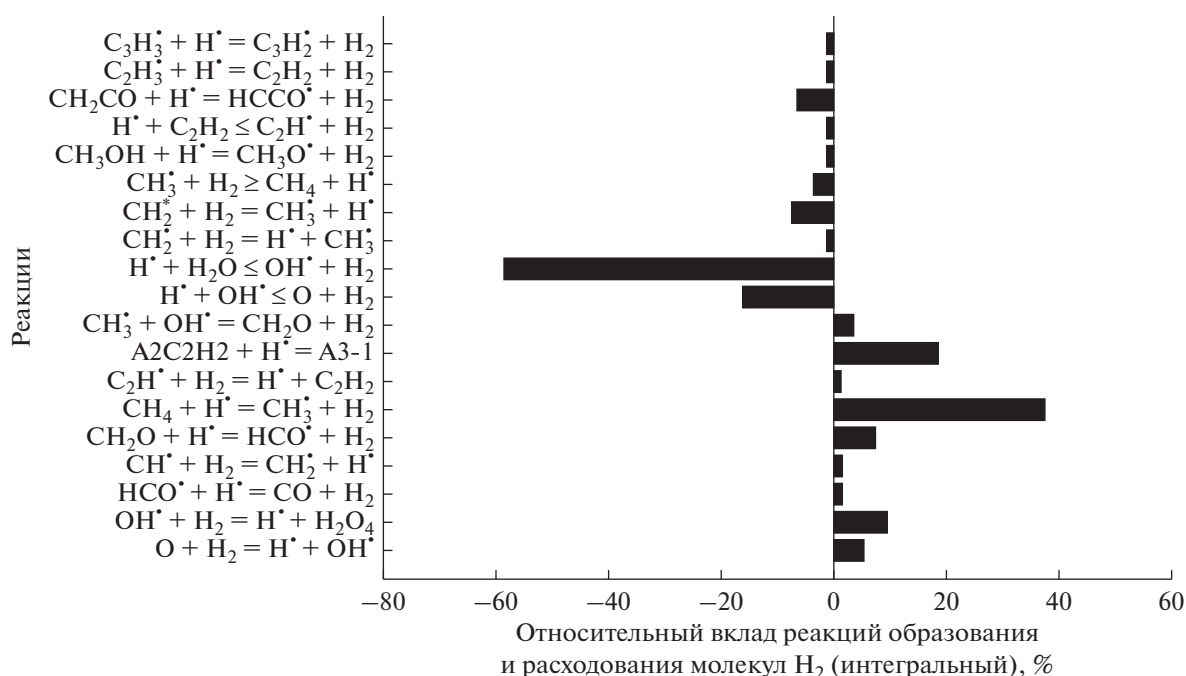
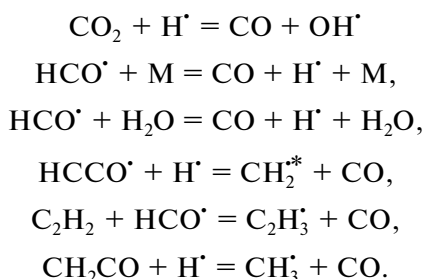
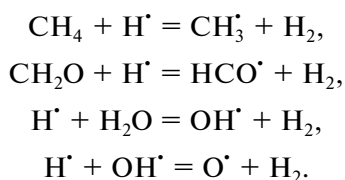


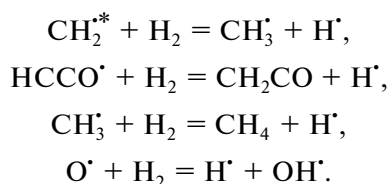
Рис. 16. Основные реакции образования и расхода молекул H_2 для смеси $0.5CH_4 + 0.3O_2 + 0.2CO_2$ ($\phi = 3.33$), $T_{50} = 1800$ К и $P_{50} = 1$ бар.



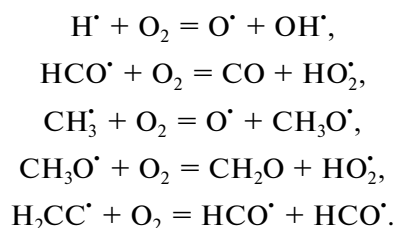
Молекулы водорода H_2 образуются в следующих реакциях (рис. 16):



Расходятся молекулы H_2 , главным образом, в реакциях:



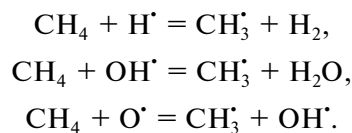
Молекулы кислорода расходуются в реакциях (рис. 17):



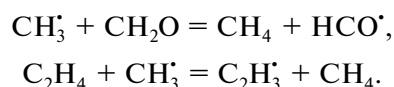
Восполняется концентрация кислорода в реакции:



Молекулы метана изначально при столкновениях с третьим телом M дают радикал $CH_3 \cdot$ и атом $H \cdot$. Эта реакция, по сути, инициирует весь последующий процесс превращений исходных компонентов реагирующей смеси. В дальнейшем, после наработки пула активных радикалов, молекулы метана расходуются главным образом в реакциях:



Концентрация метана восстанавливается в реакциях (рис. 18):



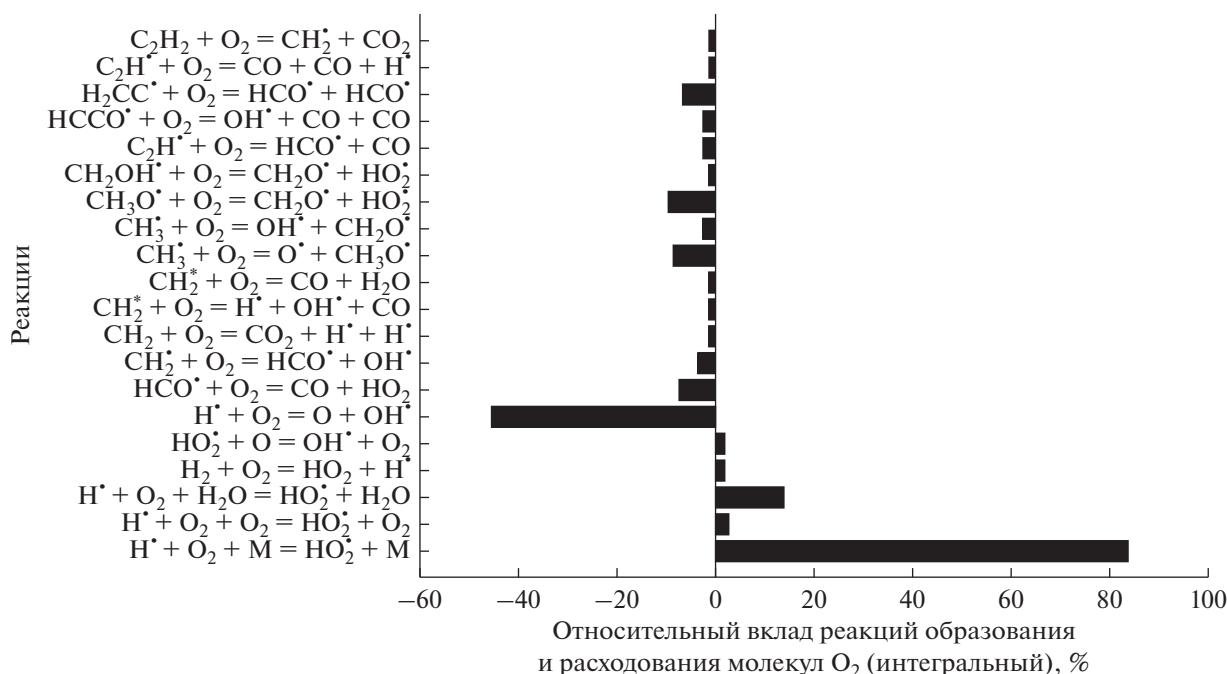


Рис. 17. Основные реакции образования и расхода молекул O₂ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33), T₅₀ = 1800 К и P₅₀ = 1 бар.

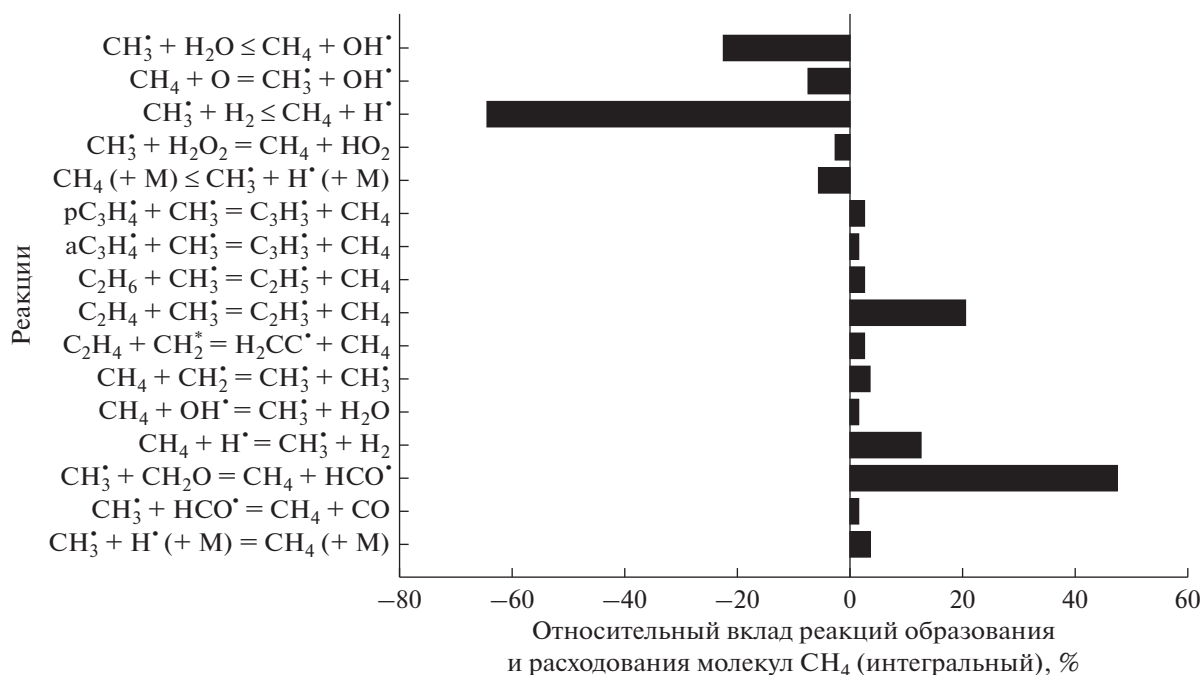
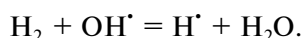


Рис. 18. Основные реакции образования и расхода молекул CH₄ для смеси 0.5CH₄ + 0.3O₂ + 0.2CO₂ (φ = 3.33), T₅₀ = 1800 К и P₅₀ = 1 бар.

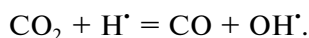
Проведенный анализ основных реакций образования и расхода различных компонентов процесса позволяет проследить путь от компонентов исходной смеси (CH₄, O₂, CO₂) до конечных про-

дуктов. Процесс начинается с термического пиролиза молекулы метана с формированием радикала CH₃[•] и атома H[•] (инициирование). Затем атом H[•] реагирует с молекулой кислорода с появлением двух

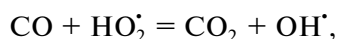
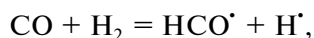
радикалов $O^\bullet$ и $OH^\bullet$ (разветвление цепи). Атомы $H^\bullet$ также реагируют с молекулой метана с образованием радикала $CH_3^\bullet$ и молекулы водорода. Основной реакцией расходования молекул H_2 является их реакция с гидроксильным радикалом $OH^\bullet$



Основной канал расхода молекул CO_2 — реакция



Молекула CO вступает в основном в реакции:



и формируется ансамбль разнообразных активных радикалов. Таков механизм действия добавки CO_2 к смеси метана с кислородом при получении синтез-газа.

Проведенный кинетический анализ показал явную стадийность образования различных C_2 -углеводородов в процессе конверсии метана. Первым по времени появляется C_2H_6 , затем C_2H_4 и, наконец, C_2H_2 . Одновременно с достижением максимума концентрации C_2H_2 идет процесс ускоренного расходования молекул добавки CO_2 и увеличивается концентрация молекул CO , одного из основных компонентов синтез-газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетический анализ некаталитического углекислотного (сухого) риформинга CH_4 в диапазоне температур 1500–1800 К в условиях переменной температуры за фронтом отраженной ударной волны позволил установить стадии превращения метана в синтез-газ и соответствующие этим стадиям характерные интервалы времени. На первой стадии молекулы метана в процессе термического пиролиза последовательно превращаются в этан, этилен, а затем наиболее стабильный при высоких температурах ацетилен. На второй стадии ацетилен превращается в CO и H_2 , а для наиболее богатых смесей — и в частицы сажи. Конверсия CO_2 начинается на третьей стадии, когда практически завершается конверсия CH_4 , и происходит взаимодействие молекул CO_2 с появившимися в реагирующей системе атомами $H^\bullet$, что приводит к образованию молекул CO и радикалов $OH^\bullet$. Молекулы ацетилена расходуются преимущественно в реакциях с радикалами $OH^\bullet$.

Необходимо отметить, что в процессе некаталитического углекислотного риформинга метана с появлением свободных радикалов в реагирующей системе образуется большое количество молекул H_2O , влияние которых проявляется глав-

ным образом на поздних стадиях риформинга. Исследование влияния воды на конверсию метана в синтез-газ на ранних стадиях процесса риформинга метана требует отдельного анализа.

Важной проблемой некаталитического углекислотного риформинга метана является образование конденсированных частиц сажи. Высокая концентрация ацетилена на ранних стадиях риформинга метана приводит к высокой концентрации зародышей сажи, для которых ацетилен служит основным компонентом их поверхностного роста. Следует отметить, что сам ацетилен не является предшественником образования зародышей частиц сажи, которые формируются главным образом из радикалов $C_3H_3^\bullet$. В большинстве случаев появление частиц сажи в реагирующей системе — крайне нежелательный процесс, который ведет к целому ряду экологических и технологических проблем. Поэтому в процессах конверсии метана в синтез-газ, особенно в процессах, использующих катализаторы, снижение концентрации частиц сажи до минимально возможного уровня представляет собой важную и очень сложную проблему, которая требует дальнейшего анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в ФИЦ ХФ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-73-00171).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. Москва: Наука, 2003. 566 с.
2. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. Москва: Изд-во “Нефть и газ” РГУ нефти и газа им. Губкина, 2006. 640 с.
3. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 11. С. 3.
4. Rostrup-Nielsen J.R. // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 243.
5. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Москва: Изд-во Юрайт, 2020. 723 с.
6. Gregoire Padro C.E., Lau F. // Adv. Hydrogen Energy. 2002.
7. Bockris J.O'M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 2579.
8. Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. / Hindawi Publishing Corporation. Conference Papers in Energy, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/690627>
9. Aasberg-Petersen K., Hansen J.-H.B., Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P.S., Nielsen C.S., Madsen S.E.L.W.,

- Rostrup-Nielsen J.R. // Appl. Catal. 2001. V. 221. P. 379.
10. Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. // J. Natur. Gas Sci. Eng. 2011. V. 3. P. 423. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>
11. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. // Теоретические основы химической технологии. 2010. Т. 44. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.1134/S0040579510010033>
12. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. // Chem. Eng. J. 2011. V. 291. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>
13. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
14. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. // Химическая физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
15. Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С. // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. № 5. С. 713. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20>
16. Van den Schoor F., Verplaetsen F. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 128. I. 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.043>
17. Wan X., Zhang Qi, Lian Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. I. 30. P. 8472. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01012>
18. Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Аркатова Л.А. // Катализ в промышленности. 2013. Т. 2. С. 45.
19. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
20. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 30039. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
21. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. I. 5. P. 1754. <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/ie4022489>
22. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эксанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
23. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ISCRE 25 Special Issue: Bridging Science and Technology. 2019. Article 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
24. Arutyunov V., Nikitin A., Strekova L., Savchenko V., Sedov I. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057>
25. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Елисеев О.Л., Крючков М.В., Лапидус А.Л. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 246. <https://doi.org/10.1134/S002824211903002X>
26. Шмелев В.М. // Химическая физика. 2010. Т. 29. № 7. С. 27.
27. Shmelev V.M. // Combust. Sci. Technol. 2014. V. 186. I. 7. P. 943. <https://doi.org/10.1080/00102202.2014.890601>
28. Шмелев В.М., Николаев В.М. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 3. С. 56.
29. Shmelev V. // Energy Power Eng. 2017. V. 9. P. 366. <http://www.scirp.org/journal/epe>
30. Wang L., Liu Z., Chen S., Zheng C., Li J. // Energy Fuels. 2013. V. 27. I. 12. P. 7602. <https://doi.org/10.1021/ef401559r>
31. Lavoe J.-M. // Front. Chem. 2014. V. 2(81). <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
32. Shah Y.T., Gardner T.H. // Catal. Rev. 2014. V. 56. I. 4. P. 476. <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.946848>
33. Wittich K., Schunk S.A., Kramer M., Bottke N. // Chem. Cat. Chem. 2020. V. 12. P. 2130. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
34. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1332. <https://doi.org/10.1134/S0044461818090128>
35. Савченко В.И., Никитин А.В., Озерский А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 538. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040139>
36. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>
37. Бузилло Э., Савченко В.И., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 820. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110037>
38. Савченко В.И., Зимин Я.С., Бузилло Э., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.1134/S0965544122050048>
39. Duff R.E., Bauer S.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 1754.
40. Warnatz J., Maas U., Dibble R.W. Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation. Springer, 2006. 378 p.
41. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. // Energy Fuels. 2010. V. 24. I. 3. P. 1521.
42. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>) Date of access 30.11.2022.
43. Konnov A.A. // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. Edinburgh. Abstr. Symp. Pap. 2000. P. 317.
44. Zhang Q., Liu Y., Chen T., Yu X., Wang J., Wang T. // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 142. P. 126.
45. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C.Jr., Lissianski V., Qin Z. Available at <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
46. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521.
47. Rasmussen C.L., Jakobsen J.G., Glarborg P. // Int. J. Chem. Kinet. 2008. V. 40. № 12. P. 778.

48. Fomin A., Zavleva T., Alekseev V., Rahinov I., Cheskis S., Konnov A. // *Combustion and Flame*. 2016. V. 171. P. 198.
49. *San Diego Mechanism*. <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
50. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Re-action Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. http://ignis.usc.edu/Mechanisms/USC-Mech%20II/USC_Mech%20II.htm, May 2007.
51. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д., Власов П.А., Озерский А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. // *Горение и взрыв*. 2018. Т. 11. № 1. С. 19.
52. Li C., Kuan B., Lee W.J., Burke N., Patel J. // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 187. P. 189.
53. Fotovat F., Rahimpour M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 37. P. 19312.
54. Capriolo C., Alekseev V.A., Konnov A.A. // *Combustion and Flame*. 2018. V. 197. P. 11.
55. Savchenko V.I., Nikitin A.N., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2021. V. 175. P. 250.
56. Zhang Q., Wang J., Wang T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. P. 8383.
57. Wang T., Liu Y., Wang D. // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 207–208. P. 235.
58. Liu Y., Zhang Q., Wang T. // *Combust. Sci. Technol.* 2017. V. 189. № 5. P. 908.
59. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // *J. Chem. Kinet.* 2013. V. 45. P. 638.
60. CHEMKIN-PRO Release 15101. Reaction Design: San Diego, 2010.
61. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 5. С. 571.
62. Власов П.А., Ахуньянов А.Р., Смирнов В.Н. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 160.
63. Frenklach M., Mebel A.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 5314.

Effect of CO₂ Additives on the Non-Catalytic Conversion of Natural Gas into Syngas and Hydrogen

A. R. Akhunyanov¹, A. V. Arutyunov¹, P. A. Vlasov¹, *, V. N. Smirnov¹, and V. S. Arutyunov¹

¹ *Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Kosygin st., 4, Moscow, 119991 Russia*

*e-mail: shocktube@yandex.ru

Abstract—A kinetic analysis of the non-catalytic carbon dioxide reforming of CH₄ has been carried out in the temperature range of 1500–1800 K under conditions of variable temperature behind the reflected shock wave. The stages of conversion of methane into synthesis gas, the characteristic time intervals corresponding to these stages, and the most important elementary reactions have been established. At the first stage, as a result of thermal pyrolysis, methane molecules are sequentially converted into ethane, ethylene, and then acetylene, the most stable hydrocarbon in this temperature range. At the second stage, acetylene is normally converted into CO and H₂, being accompanied by the formation soot particles in the case of rich mixtures. The conversion of CO₂ proceeds at the second and third stages, when CH₄ conversion is almost complete. It occurs as a result of the interaction of CO₂ molecules with H[•] atoms arising in the reacting system and leads to the formation of CO molecules and OH[•] radicals. Acetylene is predominantly consumed in the reaction with OH radicals. A high concentration of acetylene during methane reforming promotes the intensive formation of soot nuclei, for which acetylene makes the highest contribution to the rate of their surface growth. At the same time, acetylene itself is not a precursor of soot particle nuclei, which are mainly formed from C₃H₃[•] radicals.

Keywords: non-catalytic methane conversion, syngas, hydrogen, kinetic modeling, CO₂ additives, soot formation