

УДК 544.4+544.43

## ОСОБЕННОСТИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>2+</sub> С ВОДОРОДОМ

© 2023 г. В. И. Савченко<sup>1</sup>, А. В. Озерский<sup>1,2</sup>, А. В. Никитин<sup>1,2</sup>, И. В. Седов<sup>1</sup>,  
В. С. Арутюнов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Москва, г.о. Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 24.11.2023

После доработки 11.01.2024

Принята к публикации 19.02.2024

Представлены результаты кинетического и термодинамического анализа некаталитического парциального окисления метана и смесей углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> с водородом с соотношением C:H = 1:4 при температурах 1400–1700 К. Определена последовательность конверсии углеводородов и временные интервалы, соответствующие основным стадиям этого процесса в изотермических условиях. Показано, что на первой стадии окислительной конверсии углеводородов C<sub>2+</sub> первоначально протекает их пиролиз с преимущественным образованием этилена и пропилена, за которым следуют реакции окисления образовавшихся продуктов пиролиза. Это отличает кинетику окислительной конверсии углеводородов C<sub>2+</sub> от конверсии метана, где пиролиз и окисление протекают почти одновременно и существенно медленнее. На последующих стадиях протекают паровая и углекислотная конверсии образовавшихся при окислении продуктов — ацетилен и метана, продолжающиеся до достижения системой равновесного распределения основных продуктов — H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, соответствующего заданной температуре. Полученные результаты важны для оптимизации высокотемпературных процессов получения синтез-газа парциальным окислением C<sub>2+</sub> углеводородов, а также процессов мягкого и интенсивного горения с разбавлением кислорода (MILD combustion).

**Ключевые слова:** кинетическое моделирование; некаталитическое парциальное окисление; метан, углеводороды C<sub>2+</sub>; этилен; ацетилен; водород; синтез-газ

DOI: 10.56304/S2414215823020089; EDN: FALOYJ

В настоящее время основные промышленные процессы переработки природного газа включают его предварительную конверсию в синтез-газ преимущественно на основе каталитических технологий. Однако высокие энерго- и капиталоемкость каталитической паровой конверсии и других каталитических технологий стимулируют поиск менее затратных и более эффективных методов получения синтез-газа. Среди рассматриваемых альтернативных технологий конверсии природного газа одним из наиболее перспективных направлений становятся некаталитические процессы [1], позволяющие существенно снизить требования к составу газа и затраты на его подготовку.

Отличие от каталитических процессов, осуществляемых при температурах около 1200 К, в

некаталитических процессах для достижения приемлемой для эффективной технологии скорости необходимо поддерживать температуру 1400–1700 К. Среди разрабатываемых некаталитических методов получения синтез-газа технологии на основе газопоршневых и ракетных двигателей, процессы парциального окисления углеводородов в реакторах с пористой насадкой, сверхadiaбатические реакторы с режимом фронтального горения, процессы совместного получения ацетилен и синтез-газа [2–5].

Одним из наиболее перспективных является процесс парциального окисления углеводородных газов с использованием рекуперативных теплообменных матриц [6]. В его основе лежит принцип предварительного подогрева реагентов за счет внутренней

рекуперации тепла продуктов непосредственно в процессе конверсии в матричном устройстве, изготовленном из проницаемого для газа термостойкого материала. Однако, несмотря на создание ряда достаточно крупных демонстрационных и пилотных установок, ни один из этих процессов еще не достиг промышленного уровня.

Закономерности некаталитического парциального окисления углеводородов при температурах 1400–1700 К пока недостаточно исследованы, и появление новых газохимических процессов получения синтез-газа является стимулом для их более детального изучения. Обычно для анализа таких процессов используют кинетическое моделирование, например на базе одного из наиболее надежных современных механизмов окисления легких углеводородов при умеренных температурах NUI Galway [7, 8]. Его надежность убедительно подтверждена хорошим согласием экспериментальных данных и результатов моделирования парциального окисления метана [9, 10], а также нашими работами по селективному окискрекингу компонентовпутных нефтяных газов [11]. Результаты, близкие к экспериментальным, дает также более простой механизм San-Diego [12]. Кинетический анализ изменения состава продуктов при конверсии богатых метановоздушных смесей вплоть до установления термодинамического равновесия позволил выделить характерные стадии процесса и установить важную роль в нем паровой конверсии ацетилена, являющегося основным промежуточным продуктом в послепламенной зоне.

В последние годы для повышения технических и экологических характеристик энергетических установок, использующих в качестве топлива сложные углеводородные газовые смеси, применяют процесс так называемого мягкого горения (MILD-combustion) [13], при котором частичная рекуперация тепла отходящих газов за счет разбавления ими окислителя (кислорода) позволяет значительно снизить эмиссию  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  [14]. В работе [15] проведено CFD-моделирование (computational fluid dynamics) процесса MILD-combustion трех топливных смесей:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$  и показано, что ацетилен является основным соединением, влияющим на образование в них  $\text{CO}$ . Моделирование и анализ маршрутов протекающих процессов позволили прояснить направление химических реакций и установить, что наиболее важную роль в образовании  $\text{CO}$  во всех трех топливных смесях играет образование этилена и связанные с этим процессы.

Так как синтез-газ получаемый из газовых смесей с высоким содержанием  $\text{C}_{2+}$ -углеводородов,

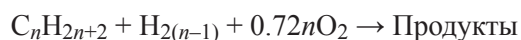
имеет более низкое, по сравнению с метаном, соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ , целесообразно проанализировать возможность повышения этого соотношения за счет использования в качестве сырья нефтезаводских газов, содержащих водород. Достижения показателей, сопоставимых с парциальным окислением метана, можно ожидать при концентрации водорода в смеси, обеспечивающей в ней общее молярное соотношение  $\text{H}/\text{C} = 4$ .

В данной работе на основании детального кинетического моделирования проведен сравнительный анализ некаталитического парциального окисления метана и смесей углеводородов  $\text{C}_{2+}$  с водородом с общим молярным соотношением  $\text{C}:\text{H} = 1:4$  и исследовано влияние кинетики процесса на достижение термодинамического равновесия в таких системах.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ: ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МОДЕЛИ И ПРОГРАММЫ

Для кинетических расчетов использовали механизм окисления легких углеводородов NUI Galway [7, 8]. Расчеты проводили в программной среде Chemical Workbench для модели plug flow reactor [16]. Анализировали смеси состава:  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10} + 3\text{H}_2$  при одинаковом соотношении  $\Psi = \text{O}_2/\text{C}$ , которое выбрано равным 0.72, так как ранее было установлено [6], что для процесса окислительной матричной конверсии метана его оптимальная величина лежит в пределах  $\Psi = 0.68\text{--}0.72$ . При более низкой величине  $\Psi$  снижается конверсия углеводородного газа и повышается вероятность сажеобразования. При более высокой величине  $\Psi$  снижается концентрация  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в получаемом газе. Моделирование проведено в предположении изотермического режима процесса.

Детальное кинетическое моделирование позволило проследить изменение распределения продуктов в ходе процесса и то, как устанавливается равновесие в системе



при разных исходных реагентах, сильно различающихся по реакционной способности, но имеющих одинаковое равновесное состояние.

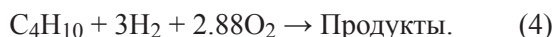
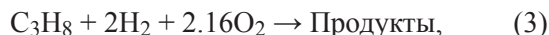
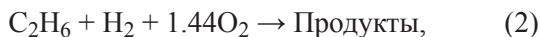
Соответствие результатов моделирования экспериментальным данным было подтверждено ранее работами по парциальному окислению метана [9, 10].

Термодинамический анализ состава продуктов проводили с использованием программы «Терра» [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамический анализ.** Начальное соотношение атомов С, Н и О для рассматриваемых реакций может быть представлено в виде формулы:

$(C + 4H + 1.44O)_n \rightarrow$  Продукты, где  $n \geq 1$ :



Так как при равновесии распределение продуктов не зависит от пути реакции и определяется начальным соотношением атомов С, Н и О, то равновесные концентрации основных продуктов —  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$  — рассматриваемых реакций (1)–(4) с совпадающим атомарным брутто-составом при заданных температуре и давлении одинаковы. При этом равновесное распределение компонентов соответствует константе равновесия:

$$K_p = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}.$$

В табл. 1 представлены результаты расчета равновесных концентраций основных продуктов реакций (1)–(4) при температурах 1400–1700 К и давлении 0.1 МПа. Для сравнения приведены также данные по равновесным концентрациям продуктов реакции:



в отсутствие добавок водорода, т.е. при брутто-составе реагентов  $(C + 2.5H + 1.44O)_4$ .

Как видно, в указанном интервале температур равновесное соотношение  $H_2/CO$  для реакций (1)–(4) находится в интервале 1.73–1.81, что существенно выше, чем для реакций в отсутствие добавок водорода (например, при парциальном окислении бутана оно составляет 1.01–1.08).

Критическая температура, при которой в составе равновесных продуктов появляется  $C_{ТВ}$ , находится вне пределов рассматриваемого интервала температур; для реакций (1)–(4) она составляет ~948 К, для реакции (5) — ~961 К.

Таким образом, при заданных температуре и давлении реакции (1)–(4) при равновесии дают одинаковое распределение концентраций основных продуктов —  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ , что и отражает приведенная на рис. 1 схема. Однако пути достижения равновесия для рассматриваемых реакций (1)–(4) различны и определяются их кинетикой.

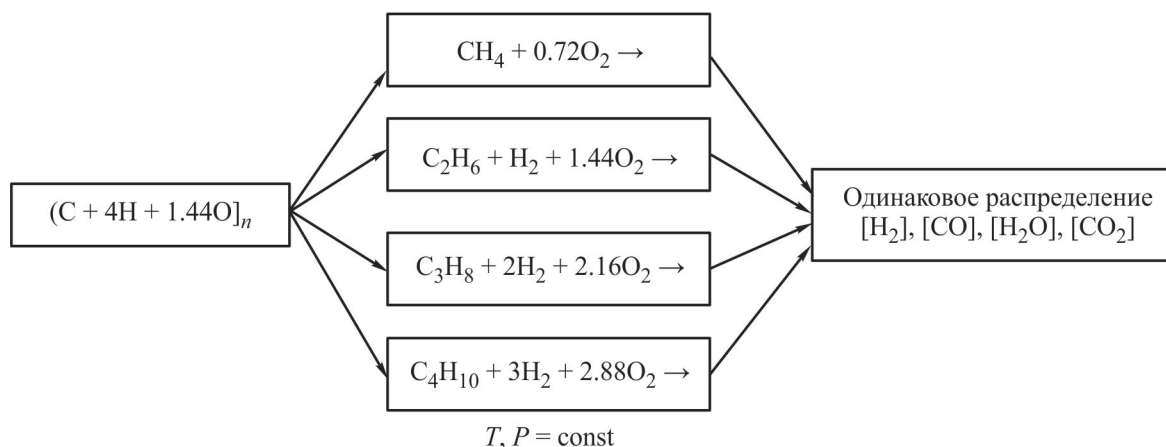
Из табл. 1 также следует, что, несмотря на существенное отличие величин  $K_p$  (в 1.6 раза при  $T = 1400$  К по сравнению с  $T = 1700$  К), равновесные концентрации  $H_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$  различаются всего на несколько процентов. Основной вклад в изменение  $K_p$  вносит изменение малой по величине концентрации  $CO_2$ . Естественно, что время достижения состояния, близкого к равновесному, при 1400 К существенно больше, чем при 1700 К.

**Кинетическое моделирование парциального окисления смесей углеводородов  $C_{2+}$  с водородом состава  $C/H = 1/4$  и метана в изотермическом режиме.** Кинетика изменения концентрации компонентов в реакциях парциального окисления метана, смесей этана и водорода (1:1), пропана и водорода (1:2), бутана и водорода (1:3) в изотермическом режиме при соотношении  $O_2/C = 0.72$  при температуре

**Таблица 1.** Равновесные концентрации продуктов реакций  $(C + 4H + 1.44O)_n \rightarrow$  Продукты и  $(C + 2.5H + 1.44O)_n \rightarrow$  Продукты

Условия реакции: 1400–1700 К, 0.1 МПа

Продукты	Равновесные концентрации, мольн. доли							
	$(C + 4H + 1.44O)_n \rightarrow$ Продукты				$(C + 2.5H + 1.44O)_n \rightarrow$ Продукты			
	Температура, К							
	1400	1500	1600	1700	1400	1500	1600	1700
CO	0.3037	0.3072	0.3100	0.3122	0.3862	0.3920	0.3968	0.4006
$H_2$	0.5497	0.5461	0.5433	0.5410	0.4182	0.4124	0.4076	0.4038
$CO_2$	0.0297	0.0261	0.0233	0.0211	0.0582	0.0524	0.0477	0.0438
$H_2O$	0.1170	0.1206	0.1234	0.1256	0.1373	0.1432	0.1479	0.1517
$C_{ТВ}$	—	—	—	—	—	—	—	—
$H_2/CO$	1.81	1.78	1.75	1.73	1.08	1.05	1.03	1.01
$K_p$	0.460	0.385	0.331	0.291	0.460	0.385	0.331	0.291



**Рис. 1.** Схема установления равновесных концентраций продуктов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$  в различных реакциях  $(C + 4H + 1.44O)_4 \rightarrow$  Продукты.

1600 К и давлении 0.1 МПа приведена на рис. 2, а–г. Видно, что парциальное окисление смесей углеводородов  $C_{2+}$  с водородом кардинально отличается от окисления метана. При парциальном окислении углеводородов  $C_{2+}$  можно выделить четыре стадии протекания реакции:

**I** — от 0 до  $\sim 1 \times 10^{-5}$  с — окислительный пиролиз углеводородов  $C_{2+}$  в предпламенной зоне;

**II** — от  $\sim 1 \times 10^{-5}$  до  $\sim 3 \times 10^{-4}$  с — окисление продуктов пиролиза (зона пламени);

**III** — от  $\sim 3 \times 10^{-4}$  до  $\sim 3 \times 10^{-2}$  с — переходная стадия между зонами быстрых реакций окисления и медленных реакций паровой и углекислотной конверсии углеводородов;

**IV** — от  $\sim 3 \times 10^{-2}$  с до достижения близкого к равновесию выхода продуктов — послепламенная зона (в данном исследовании расчет завершали при времени реакции около 10 с).

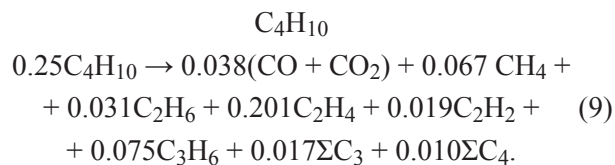
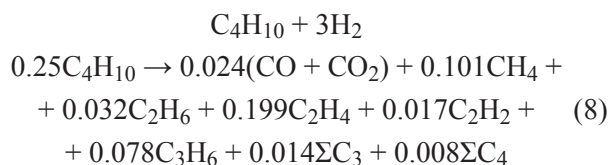
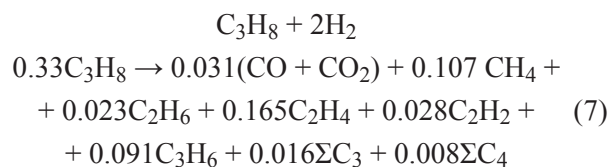
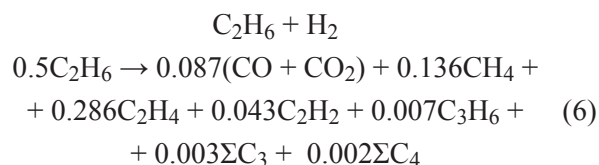
Для парциального окисления бутана в отсутствие добавки водорода характерны те же стадии превращений и практически те же интервалы стадий, как и для смеси с водородом (рис. 2, г — пунктирные линии), то есть парциальное окисление как индивидуального  $C_4H_{10}$ , так и его смесей с  $H_2$  подчиняется одинаковым закономерностям.

В отличие от  $C_{2+}$ -углеводородов при парциальном окислении метана стадии **I** и **II** протекают одновременно при существенно большем времени реакции.

#### Характеристика стадий I–IV

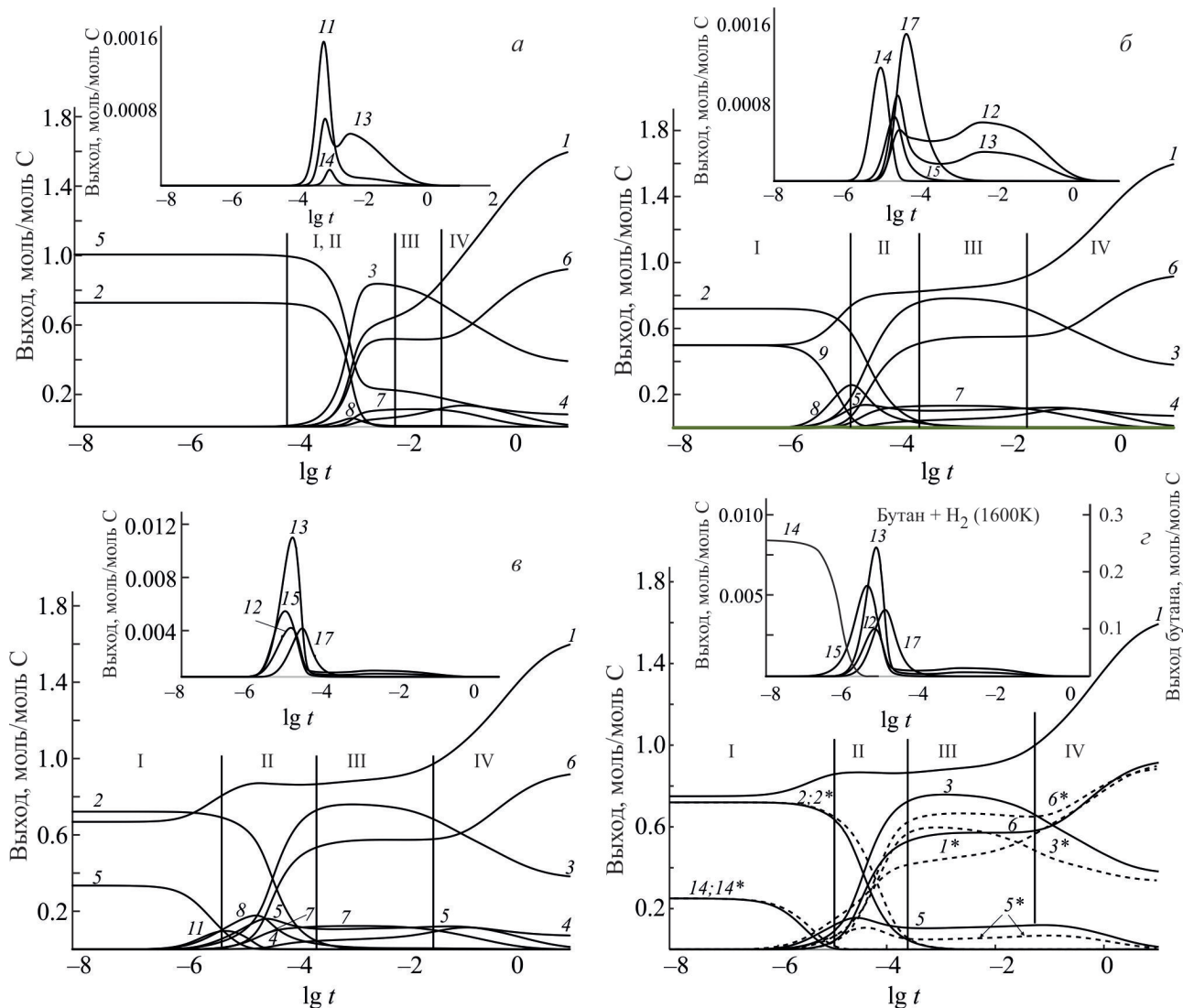
**Стадия I.** Данные по изменению выхода продуктов при конверсии смесей углеводородов с добавкой  $H_2$  на стадии **I** до достижения конверсии углеводорода около 90% при температуре 1600 К приведены в табл. 2. Характерной особенностью этой стадии для углеводородов  $C_{2+}$  является невысокая конверсия кислорода, то есть основной вклад в их конверсию вносит термический пиролиз.

В расчете на моль углерода  $C$  в прореагировавшем углеводороде выход по  $C$ -содержащим продуктам при 90 %-ной конверсии углеводородов составляет:



Основными продуктами конверсии углеводородов на этой стадии являются этилен, пропилен и метан. В небольших количествах образуются также  $CO$ ,  $CO_2$ , другие непредельные  $C_3$  и  $C_4$  углеводороды. Выход  $C_2H_2$  на этой стадии незначителен.

Ниже на примере реакции (3) представлено изменение выхода продуктов в интервале от начала реакции до времени  $t$  достижения  $\sim 90\%$ -ной конверсии исходного углеводорода при изменении температуры процесса в диапазоне 1400–1700 К.



**Рис. 2.** Кинетика изменения концентрации компонентов в реакции частичного окисления метана и смесей углеводородов  $C_{2+}$  с водородом в изотермическом режиме: *a* —  $CH_4$ ; *б* —  $C_2H_6 + H_2$ ; *в* —  $C_3H_8 + 2H_2$ ; *г* —  $C_4H_{10} + 3H_2$  (сплошные линии),  $C_4H_{10}$  (пунктирные линии с обозначением номеров компонентов символом \*): 1 —  $H_2$ , 2 —  $O_2$ , 3 —  $H_2O$ , 4 —  $CO_2$ , 5 —  $CH_4$ , 6 —  $CO$ , 7 —  $C_2H_2$ , 8 —  $C_2H_4$ , 9 —  $C_2H_6$ , 10 —  $C_3H_8$ , 11 —  $C_3H_6$ , 12 —  $CH_3-C\equiv CH$ , 13 —  $CH_2=C=CH_2$ , 14 —  $C_4H_{10}$ , 15 —  $C_4H_8-1$ , 16 —  $C_4H_8-2$ , 17 —  $C_4H_6$ .

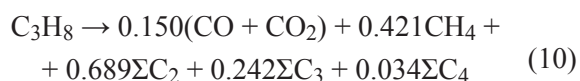
Примечания: по оси  $X$  отложен десятичный логарифм времени пребывания реагирующей смеси.

Римскими цифрами пронумерованы пространственно-реакционные стадии процесса.

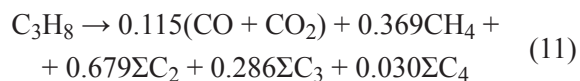
$T = 1600$  К,  $P = 0.1$  МПа, соотношение  $O_2/C = 0.72$ .

Выход С-содержащих продуктов в расчете на моль прореагировавшего пропана:

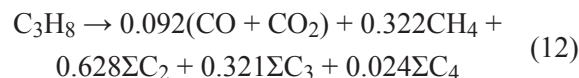
**1400 К**,  $t = 1.4 \times 10^{-4}$  с,



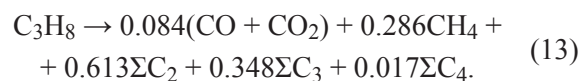
**1500 К**,  $t = 3.5 \times 10^{-5}$  с,



**1600 К**,  $t = 1.0 \times 10^{-5}$  с,



**1700 К**,  $t = 3.85 \times 10^{-6}$  с,



Видно, что в интервале 1400–1700 К температура конверсии, существенно изменяя время реакции,

Таблица 2. Изменение выхода продуктов на стадии I при 1600 К. Разные углеводороды + H<sub>2</sub>. Конверсия углеводородов около 90%

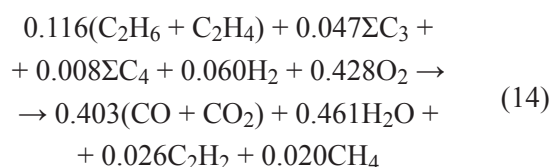
lg t	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + 3H <sub>2</sub>			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + 2H <sub>2</sub>			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub>			CH <sub>4</sub>			C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> без H <sub>2</sub>		
	начало	-5.16	Δ	начало	-5.0	Δ	начало	-4.76	Δ	начало	-0.39	Δ	начало	-5.02	Δ
H <sub>2</sub>	0.75	0.8441	0.0941	0.67	0.8472	0.1772	0.5	0.7478	0.2478	0	1.22	1.2249	0.00	0.1380	0.1380
O <sub>2</sub>	0.72	0.6711	-0.0489	0.72	0.6534	-0.0666	0.72	0.554	-0.166	0.72	0.00	-0.72	0.72	0.6583	-0.0617
H <sub>2</sub> O	0	0.0541	0.0541	0	0.0792	0.0792	0	0.209	0.209	0	0.53	0.5259	0.00	0.0567	0.0567
CO	0	0.0202	0.0202	0	0.0259	0.0259	0	0.0841	0.0841	0	0.70	0.7044	0.00	0.0313	0.0313
CO <sub>2</sub>	0	0.0014	0.0014	0	0.0017	0.0017	0	0.0043	0.0043	0	0.10	0.1048	0.00	0.0025	0.0025
CH <sub>4</sub>	0	0.0909	0.0909	0	0.0963	0.0963	0	0.122	0.122	1	0.10	-0.8994	0.00	0.0601	0.0601
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0.029	0.0290	0	0.0205	0.0205	0.5	0.0508	-0.4492	0	0.00	0.00	0.00	0.0280	0.0280
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	0.1788	0.1788	0	0.1481	0.1481	0	0.2572	0.2572	0	0.00	0.0024	0.00	0.1811	0.1811
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0	0.0153	0.0153	0	0.0253	0.0253	0	0.0383	0.0383	0	0.04	0.0421	0.00	0.0173	0.0173
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0.0046	0.0046	0.33	0.0337	-0.2963	0	0.0015	0.0015	0	0.00	0.00	0.00	0.0062	0.0062
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	0.0700	0.0700	0	0.0823	0.0823	0	0.0059	0.0059	0	0.00	0.00	0.00	0.0678	0.0678
CH <sub>3</sub> -C≡CH	0	0.0024	0.0024	0	0.0039	0.0039	0	0.0005	0.0005	0	0.00	0.0001	0.00	0.0025	0.0025
CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	0	0.0054	0.0054	0	0.0101	0.0101	0	0.0009	0.0009	0	0.00	0.00	0.00	0.0063	0.0063
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.25	0.0253	-0.2247	0	0.0001	0.0001	0	0.0001	0.0001	0	0.00	0.00	0.25	0.0247	-0.2253
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1	0	0.0056	0.0056	0	0.0053	0.0053	0	0.0006	0.0006	0	0.00	0.00	0.00	0.0057	0.0057
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2	0	0.0005	0.0005	0	0.0001	0.0001	0	0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.0004	0.0004
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	0	0.0015	0.0015	0	0.0017	0.0017	0	0.001	0.001	0	0.00	0.00	0.00	0.0016	0.0016

не изменяет характера распределения продуктов: во всех случаях этилен, пропилен и метан являются основными продуктами конверсии. Конверсия кислорода при 1400 К — 12.4%, 1500 К — 10.5%, 1600 К — 9.3%, 1700 К — 8.7%. Образование  $H_2$  (моль/моль С), на этой стадии невелико: 1400 К — 0.142, 1500 К — 0.162, 1600 К — 0.177, 1700 К — 0.190.

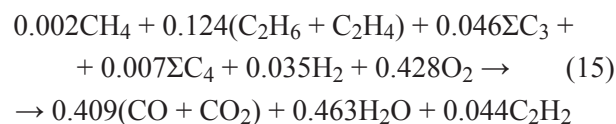
**Стадия II.** Для определения характеристик процесса на этой стадии при различных температурах проанализирован интервал, для которого характерна наибольшая скорость изменения конверсии кислорода — период снижения содержания кислорода от ~0.575 до 0.147 моль/моль С.

В зависимости от температуры для реакции (3) материальный баланс на этом участке:

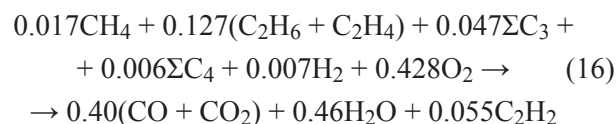
#### 1400 К



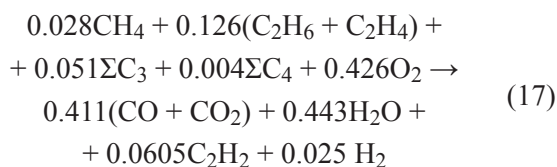
#### 1500 К



#### 1600 К

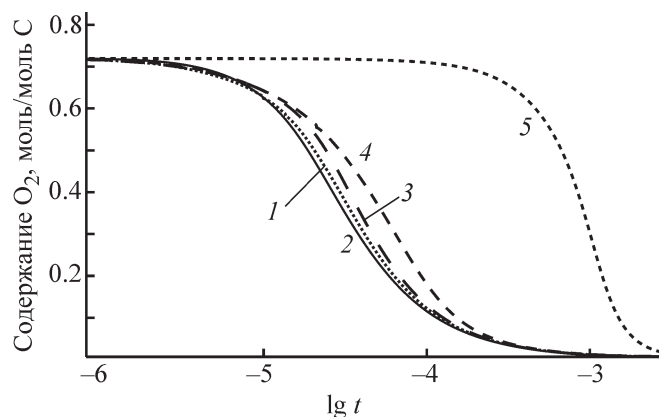


#### 1700 К



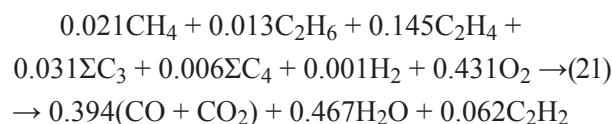
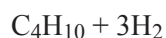
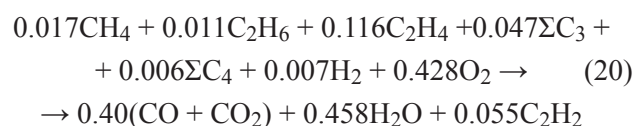
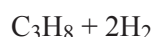
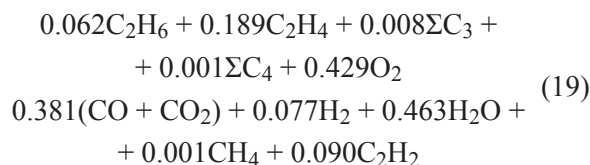
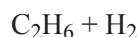
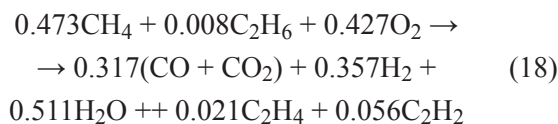
При окислении различных  $C_{2+}$ -углеводородов на стадии II скорость их окисления (изменения содержания  $O_2$ ) близка друг другу, а окисление метана протекает существенно медленнее (рис. 3), что является следствием большого различия энергии разрыва связи  $CH_3-H$  (435.4 кДж/моль) по сравнению со связью  $C-C$  в остальных алканах (368.4 кДж/моль у этана).

На участке снижения содержания кислорода от ~0.575 до 0.147 моль/моль С при 1600 К материальный баланс при окислении различных углеводоро-



**Рис. 3.** Кинетика изменения содержания  $O_2$  при конверсии смесей  $C_{2+}$ -углеводородов и метана при 1600 К: 1 —  $C_4H_{10} + 3H_2$ , 2 —  $C_2H_6 + H_2$ , 3 —  $C_3H_8 + 2H_2$ , 4 —  $C_4H_{10}$ , 5 —  $CH_4$ .

дов может быть представлен следующими уравнениями:



Из приведенных материальных балансов следует, что на этой стадии происходит конверсия остатков исходного углеводорода и углеводородов, образовавшихся в результате их пиролиза на предыдущем этапе, главным образом **этилена и пропилена**. Основными продуктами окисления являются  $CO$  и  $H_2O$ . Именно на этой стадии происходит основное образование  $C_2H_2$ . Отметим, что выход водорода

при этом изменяется незначительно, по-видимому, из-за частичной компенсации его образования процессами его окисления. Таким образом, видна существенная роль этилена в процессе конверсии  $C_{2+}$ -углеводородов на этапе II их парциального окисления и парциального окисления их смесей с  $H_2$  (ниже будет показано, что и окисление пропилена протекает через стадию образования этилена).

**Стадия III.** Это стадия перехода от быстрых реакций окисления к медленным реакциям паровой и углекислотной конверсии углеводородов  $C_{2+}$  и их смесей с  $H_2$ , для которого характерно незначительное изменение выхода основных продуктов конверсии.

**Стадия IV.** Так как все рассматриваемые системы приходят к одинаковому равновесному распределению продуктов реакции, то в послепламенной зоне на заключительной стадии IV наблюдается практически совпадение всех кинетических кривых при конверсии исследуемых углеводородов (табл. 3).

Хотя для  $CH_4$  в точке  $lgt \sim -1.5$  выход  $H_2$  и  $CO$  несколько ниже по сравнению с углеводородами  $C_{2+}$ , но выше концентрация  $CH_4$  и  $H_2O$ , так что к значению  $lgt \sim 1.0$  выход основных продуктов реакции во всех случаях практически совпадает.

Продолжительность этой стадии в значительной степени зависит от температуры: если при 1700–1600 К близкое к равновесию состояние достигается при времени реакции около 10 с, то при температуре 1400 К это время составляет более 100 с.

Учитывая существенную роль этилена и пропилена при окислительной конверсии углеводородов  $C_{2+}$ , отдельно исследовали кинетику изменения концентрации компонентов в реакции парциального окисления смесей этилена и пропилена с водородом.

Расчет проводили для изотермического режима при температуре 1600 К, давлении 0.1 МПа и соотношении  $O_2/C = 0.72:1$  (рис. 4).

На начальной стадии конверсия этилена происходит синхронно с конверсией  $O_2$  с образованием в качестве основных продуктов  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$  и  $H_2O$ . При этом выход  $H_2$  первоначально даже снижается за счет преобладания его окисления по сравнению с образованием, и основное количество  $H_2$  в этом процессе выделяется уже на заключительном этапе паровой конверсии  $CH_4$  и  $C_2H_2$ . Следует отметить, что этилен расходуется как в термических, так и в окислительных процессах (см. рис. 5, 6, з).

В отличие от этилена пиролиз пропилена на начальной стадии протекает с образованием  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  и практически завершается к началу активной фазы расхода кислорода, так что основным компонентом, взаимодействующим с кислородом на стадии II, является этилен. Содержание  $H_2$  первоначально также снижается и возрастает только на заключительной стадии паровой конверсии. Таким образом, также как и в процессах MILD-combustion [15], при парциальном окислении алканов  $C_{2+}$  и их смесей с  $H_2$  на этапе II существенна роль этилена в преобразовании исходных реагентов.

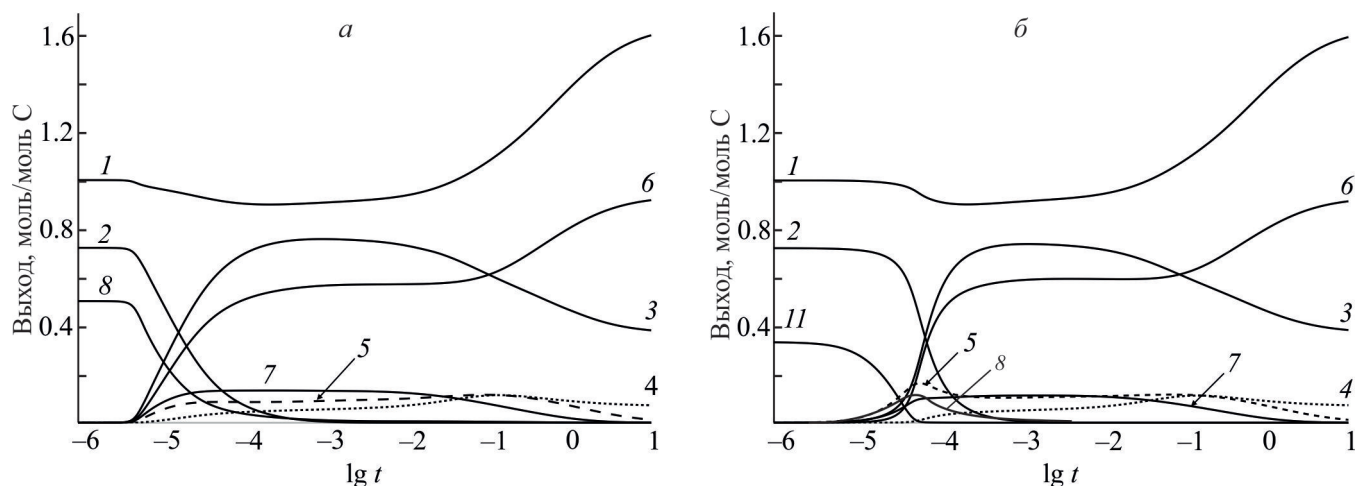
На основании проведенных расчетов были установлены основные маршруты реакций, протекающих при парциальном окислении метана и углеводородов  $C_{2+}$  в смеси с  $H_2$  на этапе I (рис. 6). Для сравнения реакционные маршруты окисления различных углеводородов представлены при содержании кислорода в смеси 0.72 моль/моль  $C$ .

Для углеводородов  $C_{2+}$  первоначально на стадии I протекает их окислительный пиролиз с об-

**Таблица 3.** Изменение выхода основных продуктов парциального окисления метана и смесей углеводородов  $C_{2+}$  с  $H_2$  на заключительной стадии IV в интервале от 0.3 до 10 с при 1600 К

lg t	$CH_4$		$C_2H_6 + H_2$		$C_3H_8 + 2H_2$		$C_4H_{10} + 3H_2$	
	-1.51	1.0	-1.5	1.0	-1.52	1.0	-1.51	1.01
$H_2$	0.77	1.59	0.94	1.59	0.96	1.59	0.96	1.59
$O_2$	0	0	0	0	0	0	0	0
$H_2O$	0.75	0.38	0.70	0.38	0.69	0.38	0.69	0.38
$CO$	0.51	0.91	0.56	0.91	0.58	0.91	0.57	0.91
$CO_2$	0.09	0.07	0.09	0.07	0.09	0.07	0.09	0.07
$CH_4$	0.18	0.01	0.12	0.01	0.12	0	0.12	0.01
$C_2H_6$	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_2H_4$	0.01	0	0.01	0	0	0	0.01	0
$C_2H_2$	0.10	0	0.11	0	0.10	0	0.10	0
$C_3H_8$	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_3H_6$	0	0	0	0	0	0	0	0



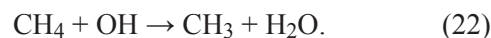


**Рис. 4.** Кинетика изменения концентрации компонентов при частичном окислении в изотермическом режиме смесей: *a* –  $C_2H_4 + 2H_2$ , *б* –  $C_3H_6 + 3H_2$ .

$T = 1600$  К, соотношение  $O_2/C = 0.72:1:1$  – 1 –  $H_2$ , 2 –  $O_2$ , 3 –  $H_2O$ , 4 –  $CO_2$ , 5 –  $CH_4$ , 6 –  $CO$ , 7 –  $C_2H_2$ , 8 –  $C_2H_4$ , 11 –  $C_3H_6$ .

разованием  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ , небольших примесей других непредельных углеводородов  $C_3-C_4$  и без заметного образования  $C_2H_2$ , скорость образования которого в этот период намного ниже скорости образования этилена. Кислород обеспечивает генерацию активных радикалов ( $O^*$ ,  $OH^*$ ), а основным каналом его расходования является окисление водорода до воды. Следует отметить, что при окислении углеводородов  $C_2-C_4$  на стадии I термические процессы преобладают над окислительными. Исключением является метан, для которого вклад окислительных

процессов преобладает с самого начала, а основной реакцией расхода является:

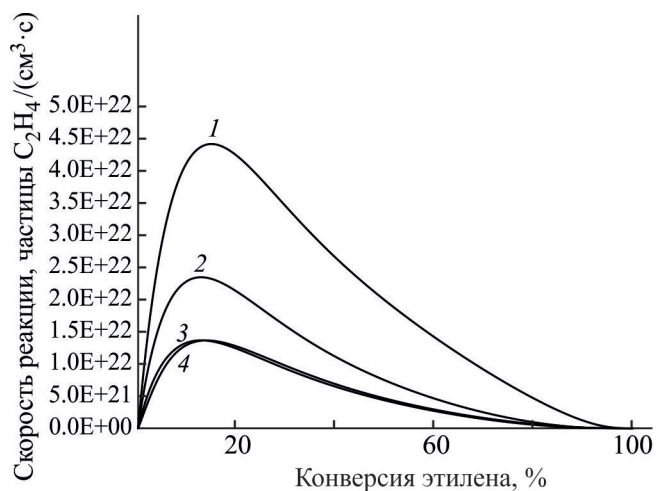


Это согласуется с результатами, представленными на рис. 2, из которых следует, что конверсия кислорода протекает синхронно с окислением метана. Кроме того, в работе [15] было показано, что молекулы  $CH_2O$  играют существенную роль в окислении метана до  $CO$ . Они также важны и в процессах окисления пропана и бутана до монооксида углерода.

На основе приведенных выше результатов можно сделать вывод, что при окислении смесей углеводородов  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  с водородом состава  $C/H/O = 1/4/1.44$  на I стадии конверсии вклад термических процессов преобладает над окислительными. Конверсия данных углеводородов при конверсии кислорода 0.69% составляет 0.97, 9.0, 15.1, 21.7, 30.1% соответственно.

В связи с тем, что I стадия наиболее выражена при конверсии бутана, кинетика его расходования на этой стадии рассмотрена более подробно, в том числе оценено влияние присутствия водорода и кислорода в исходной смеси на его конверсию (рис. 7).

Результаты кинетического расчета при 1600 К (рис. 7) показывают, что термическая и окислительная конверсия бутана в присутствии и отсутствии  $H_2$  протекает практически одинаково. Таким образом, при окислении смеси бутана с водородом водород в первом приближении можно рассматривать как инертный разбавитель. При этом незначительное увеличение конверсии бутана при введении водорода



**Рис. 5.** Зависимость скорости некоторых элементарных стадий при конверсии смеси  $C_2H_4 + 2H_2$  от конверсии этилена: 1 –  $C_2H_4 + H \Rightarrow C_2H_3 + H_2$ ; 2 –  $C_2H_4 + O \Rightarrow CH_3 + HCO$ ; 3 –  $C_2H_4 + O \Rightarrow CH_2CHO + H$ ; 4 –  $C_2H_4 + OH \Rightarrow C_2H_3 + H_2O$ .

$T = 1600$  К, соотношение  $O_2/C = 0.72$ .

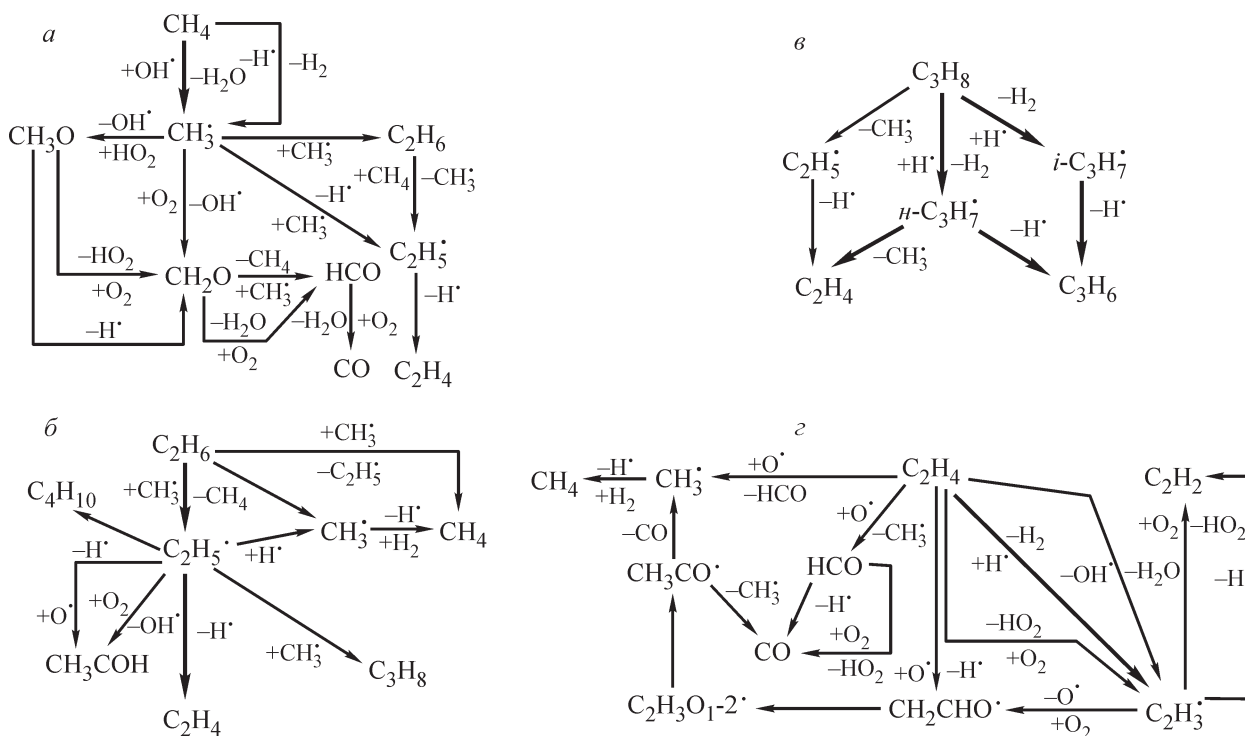


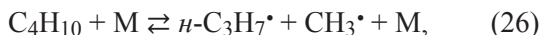
Рис. 6. Маршруты окислительной конверсии: а) метана; б)  $C_2H_6 + H_2$ ; в)  $C_3H_8 + 2H_2$ ; г)  $C_2H_4 + 2H_2$ .  
 $T = 1600$  К. Содержание кислорода 0.72 моль/моль С.

да в исходную смесь, вероятно, связано с ростом скорости образования активных центров по реакциям:



Кинетику высокотемпературного окисления бутана ранее рассматривали в работах [15, 18–20], в соответствии с которыми при температурах около 1600 К его расход происходит в основном по следующим направлениям:

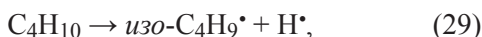
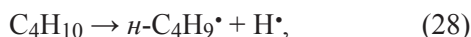
— крекинг по С–С-связи с образованием метилового и пропилового радикалов:



— распад молекулы бутана на два радикала  $C_2H_5\cdot$ :



— образования бутиловых радикалов и  $H\cdot$ :



где  $n-C_4H_9\cdot$  и  $\text{изо-}C_4H_9\cdot$  — бутильные радикалы, соответственно, нормального и изостроения;

— взаимодействие  $C_4H_{10}$  с  $H\cdot$  (29), (30)

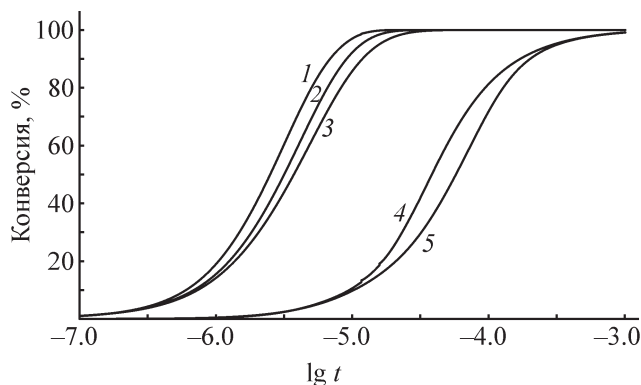
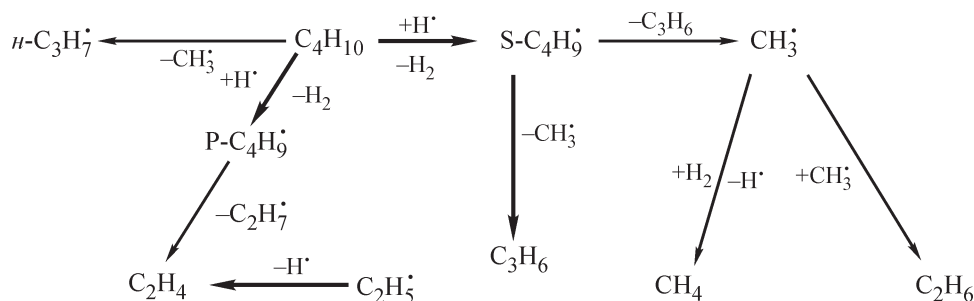
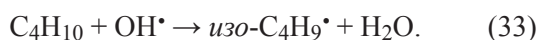


Рис. 7. Зависимости конверсии бутана и кислорода от времени: 1 — конверсия бутана при  $V(H_2) = 3.75$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(Ar) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(O_2) = 3.60$  нм<sup>3</sup>/ч; 2 — конверсия бутана при  $V(Ar) = 3.75$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(H_2) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(O_2) = 3.60$  нм<sup>3</sup>/ч; 3 — конверсия бутана при  $V(Ar) = 7.35$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(H_2) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(O_2) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч; 4 — конверсия  $O_2$  при  $V(H_2) = 3.75$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(Ar) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(O_2) = 3.60$  нм<sup>3</sup>/ч; 5 — конверсия  $O_2$  при  $V(Ar) = 3.75$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(H_2) = 0$  нм<sup>3</sup>/ч,  $V(O_2) = 3.60$  нм<sup>3</sup>/ч.  $V(C_4H_{10}) = 1.25$  нм<sup>3</sup>/ч;  $V\Sigma = 8.60$  нм<sup>3</sup>/ч;  $T = 1600$  К.

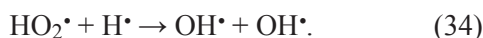


**Рис. 8.** Маршрут превращений  $C_4H_{10} + 3H_2$ .  
 $T = 1600$  К; содержание  $O_2$  0.72 моль/моль С.

Кроме того, при парциальном окислении возможно взаимодействие с  $OH^\bullet$ :

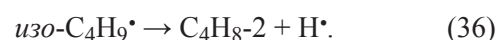
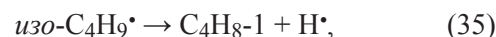


При этом основными реакциями образования радикалов  $OH^\bullet$  являются реакции (23) и (24), а также реакция:



В соответствии с полученными результатами при 1600 К наиболее быстрыми являются реакции (26), (27), (30) и (31). При этом скорость образования бутильных радикалов по реакциям (28) и (29) существенно ниже. Крекинг по С–С-связи с образованием двух этильных радикалов (27) и пропильного и метильного радикалов (26) протекает с близкой скоростью и на I стадии конверсии вносит существенный вклад в расход бутана. Доминирующие термические каналы расходования бутана представлены жирными линиями на рис. 8.

В соответствии с этой схемой на I стадии парциального окисления *n*-бутана, также как и при его термическом пиролизе, происходит быстрый расход углеводорода с накоплением этилена, метана и пропилена, что подтверждают представленные на рис. 2 кинетические кривые. Кроме того, протекает рекомбинация радикалов  $CH_3^\bullet$  с образованием этана, который в этих условиях, как уже было указано выше, менее стабилен по сравнению с этиленом и метаном. Данная схема отличается от представленной в [20] тем, что наблюдается более высокая скорость образования бутильных радикалов, в основном по реакциям (30) и (31), которые в свою очередь подвергаются крекингу по С–С-связи с образованием этилена и пропилена. Еще одно отличие схемы, представленной на рис. 8, от схем работ [15, 18–20] заключается в меньшем влиянии каналов образования бутиленов:



На стадии II окислительной конверсии подвергаются остатки исходного углеводорода и образовавшиеся этилен и пропилен. Выше отмечалось, что в отличие от этилена пропилен на начальном этапе подвергается пиролизу с образованием  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$  и практически исчерпывается ко времени начала активной фазы расхода кислорода. Именно на этой стадии происходит основное образование  $C_2H_2$ , в основном, в результате термического пиролиза этилена. Кроме того, в этих условиях происходит рекомбинация радикалов  $CH_3^\bullet$  с образованием этана, который далее в результате пиролиза превращается в ацетилен. Рассмотренный механизм конверсии на стадии II для различных углеводородов  $C_{2+}$  практически не различается.

Скорость окисления различных  $C_{2+}$ -углеводородов (изменение концентрации  $O_2$ ) на стадии II близка, а окисление метана протекает с существенно более низкой скоростью, чем  $C_{2+}$ -углеводородов, что отражает значительное различие в величине их химических связей, хотя этилен является промежуточным продуктом и при окислении метана. Отметим, что выход водорода при этом изменяется незначительно, по-видимому, из-за взаимной компенсации процессов его образования и окисления, и заметно возрастает только на заключительной стадии IV конверсии. Таким образом, установлена существенная роль этилена на стадии II при парциальном окислении углеводородов  $C_{2+}$  и их смесей с  $H_2$ .

На заключительной стадии IV протекают ПК и УК ацетилена и метана, которые приближают систему к равновесию; их закономерности описаны в работах [21, 22].

Отметим, что выполненные расчеты с учетом неизотермического характера процесса показали, что закономерности парциального окисления остаются аналогичными изотермическому режиму; различа-

ются только времена и температурные интервалы стадий пиролиза и окисления.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетическое моделирование некаталитического парциального окисления метана и смесей углеводородов  $C_2-C_4$  с водородом при соотношении  $C/H = 1/4$  и температурах 1400–1700 К позволило установить пути достижения равновесия в этой системе. Стадии непосредственного окисления с участием кислорода предшествует пиролиз углеводородов, в результате которого в качестве основных промежуточных продуктов образуются этилен, пропилен и метан. Этилен и пропилен далее окисляются с образованием преимущественно  $CO$ ,  $H_2O$  и  $C_2H_2$ . Концентрация  $H_2$  на этом этапе реакции изменяется незначительно. В отличие от окислительной конверсии углеводородов  $C_{2+}$ , при парциальном окислении метана его пиролиз и окисление протекают почти одновременно, но с существенно меньшей скоростью. На заключительной стадии процесса протекают ПК и УК остатков ацетилена и метана, и система приближается к равновесию. Время достижения состояния, близкого к равновесию, в указанной системе реакций практически одинаково, несмотря на различный механизм и скорость на этапе окисления, так как процесс лимитируют существенно более медленные, чем окисление, реакции ПК и УК.

Полученные результаты важны для оптимизации методов получения синтез-газа в высокотемпературных процессах парциального окисления  $C_{2+}$ -углеводородов в матричных конверторах, в реакторах с пористой насадкой, в сверхадиабатических реакторах в режиме фронтального горения, в процессах совместного получения ацетилена и синтез-газа, а также процессов мягкого и интенсивного горения с разбавлением кислорода (MILD combustion)

### ФИНАНСИРОВНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта РНФ-22-13-00324.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

И. В. Седов является действующим заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия», другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Савченко Валерий Иванович*, д.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

*Озерский Алексей Валериевич*

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. *Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Syngas production processes and possibilities of reducing the  $CO_2$  emission into the environment // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. P. 1199–1206. <https://doi.org/10.1134/S107042722208016X>
2. *Буравцев Н. Н., Билера И. В., Колбановский Ю. А., Россихин И. В.* Получение синтез-газа из биогаза при горении в реакторе на базе ракетных технологий // Сборник статей. Сер. «Космический вызов XXI века». Под ред. И. Г. Ассовского., А. А. Берлина, Г. К. Коротаева М.: ТОРУС ППЕСС, 2016. С. 235–246.
3. *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. Hydrog. Energy. 2019. V. 44. P. 31757–31771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.084>
4. *Dorofeenko S. O., Polianczyk E. V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversedflow filtration combustion reactor // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
5. *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>
6. *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. 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
7. *Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J.* Oxidation of  $C_1-C_5$  alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuel. 2010. V. 24. N 3. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
8. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <https://c3.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/> (дата обращения 30.01.2023)
9. *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>

10. *Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L.* Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 381. N 122706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
11. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.V., Arutyunov V.S.* The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // *Chem. Eng. Sc.* 2019. V. 207. P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>
12. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications (<https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>). (дата обращения 21.02.2023)
13. *Mi J., Li P., Wang F., Cheong K-P., Wang G.* Review on MILD combustion of gaseous fuel: its definition, ignition, evolution, and emissions // *Energy Fuels.* 2021. V. 3. P. 7572–7607. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00511>
14. *Mardani A., Karimi Motaalegh Mahalegi H.* Hydrogen enrichment of methane and syngas for MILD combustion // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 9423–9437. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.072>
15. *Garnayak S., Sharma D., Dash S. K., Reddy V. M.* Numerical and chemical kinetic analyses on the formation of CO and CO<sub>2</sub> for C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbon alkanes in a hot co-flow under MILD combustion // *Energy Fuels.* 2023. V. 37. N 3. P. 2275–2293. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02700>
16. Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd. <http://www.kintechlab.com>. (Дата обращения 21 февраля 2023)
17. *Trusov B. G.* Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics.* 2002. P. 483–484.
18. *Басевич В. Я., Беляев А. А., Фролов С. М.* Механизмы окисления и горения нормальных алкановых углеводородов: переход от C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> к C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> // *Хим. физика.* 2007. Т. 26. N 7. С. 37–44.
19. *Healy D., Donato N. S., Aul C. J., Petersen E. L., Zinner C. M., Bourque G., Curran H. J.* n-Butane: ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations // *Combustion and Flame.* 2010. V. 157. N 8. P. 1526–1539. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.016>
20. *Савельева В. А., Савельев А. М., Тутова Н. С.* Кинетический механизм воспламенения пропан-бутановых смесей при низких и высоких температурах: разработка и применение // *Физика горения и взрыва.* 2023. Т. 59. N 1. С. 3–24. <https://doi.org/10.15372/FGV20230101>
21. *Savchenko V.I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V.S.* Non-catalytic steam reforming of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. P. 762–772. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>
22. *Savchenko V.I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V.S.* Utilization of CO<sub>2</sub> in non-catalytic dry reforming of C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> hydrocarbons // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021. V. 47. N 5. I. 101490. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>