

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии РАН**

На правах рукописи

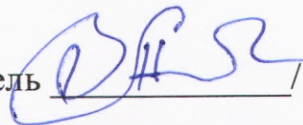
**ЗИМИН ЯРОСЛАВ СЕРГЕЕВИЧ
УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В УСЛОВИЯХ
МАТРИЧНОГО РИФОРМИНГА**

1.4 – Химические науки

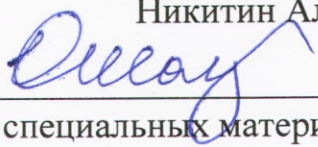
1.4.14 – Кинетика и катализ

Научный доклад

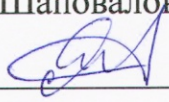
**об основных результатах научно-квалификационной практики
(диссертации)**

Научный руководитель  / канд. хим. наук, научный сотрудник

Никитин Алексей Витальевич

Рецензент  / канд. хим. наук, и.о. руководителя
отдела специальных материалов и технологий ФИЦ ХФ РАН

Шаповалова Оксана Вячеславовна

Рецензент  / канд. хим. наук, младший научный
сотрудник

Озерский Алексей Валериевич

Черноголовка, 2023

Актуальность работы

Увеличение объемов использования природного газа в качестве газохимического сырья и повышение внимания к экологическим проблемам, особенно ужесточение требований по выбросам CO_2 , делают востребованной разработку высокоэффективных процессов получения синтез-газа без эмиссии CO_2 в окружающую среду. Основным направлением промышленной переработки природного газа и другого углеводородного сырья остается его конверсия в синтез-газ. Высокая сложность, энерго- и капиталоемкость доминирующей в настоящее время технологии каталитической паровой конверсии сдерживают темпы развития газохимии и стимулируют поиск менее затратных и более эффективных технологий получения синтез-газа. Наиболее доступным источником энергии для проведения сильно эндотермических процессов химической конверсии метана является окисление самого метана, в частности, его частичное глубокое окисление непосредственно в ходе проведения целевого химического процесса. Поэтому одним из наиболее перспективных направлений в газохимии становится развитие некаталитических технологий получения синтез-газа парциальным окислением метана.

Перспективным способом решения этой проблемы является сочетание экзотермического процесса матричной конверсии углеводородных газов и некаталитической конверсии в совмещенном процессе. Матричная конверсия — это некаталитический газофазный процесс, позволяющий перерабатывать газообразные углеводороды с большой производительностью и энергоэффективностью. В условиях матричной конверсии окисление богатых топливом смесей происходит в стабилизированном матрицей плоском пламени. Проведенные ранее исследования в основном были посвящены способам расширения пределов окисления и стабилизации процесса в матичном риформере. Было показано, что введение в зону реакции водяного пара позволяет стабилизировать процесс окисления метана в матричном конверторе при низких коэффициентах избытка окислителя $\alpha < 0.5$.

Однако кинетика газофазных процессов, протекающих в условиях матричной конверсии, особенно процессов риформинга в постпламенной зоне конвертера, не была подробно рассмотрена. Знание кинетики позволяет улучшить технологические показатели процесса и состав получаемого синтез-газа за счет более глубокого понимания влияния различных параметров на процесс матричной конверсии.

Цель и задачи исследования. Целью работы было установление кинетических закономерностей газофазных процессов, протекающих в условиях матричной конверсии метана в смеси с CO_2 .

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Экспериментально определить влияние добавок CO_2 в различные зоны реактора: в исходную смесь, в рабочую зону, в постпламенную зону, на процесс матричной конверсии метана;
2. Провести термодинамический и кинетический анализ процесса;
3. Оценить закономерности установления равновесия в системе.

Научная новизна. В диссертации впервые экспериментально исследован совместный процесс матричной и углекислотной конверсии метана при коэффициентах избытка окислителя $\alpha < 0,6$.

На основе кинетического моделирования определена последовательность стадий превращения метана в смеси с CO_2 в условиях матричной конверсии.

Предложены маршруты конверсии метана, этилена и ацетилена в различных зонах матричного конвертера.

Проведена оценка установления равновесия в процессе некаталитического парциального окисления и углекислотной конверсии метана.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана практическая возможность матричной конверсии метана с добавками CO_2 . Это позволяет говорить о возможности утилизации CO_2 или конверсии биогаза в ценные нефтехимические продукты.

Показано, что добавка CO_2 позволяет регулировать состав получаемого синтез-газа в широком диапазоне соотношения $\text{H}_2/\text{CO} = 1,0-1,8$.

Добавки CO_2 позволяет снизить выход ацетилена при матричной конверсии метана. Ацетилен, в данных условиях, может рассматриваться как предшественник образования сажи и каталитический яд на дальнейших технологических стадиях.

Сопоставление экспериментальных результатов и результатов моделирования кинетики показало адекватность используемых литературных

моделей для описания процессов парциального окисления богатых смесей метана в условиях матричной конверсии.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных результатов опирается на воспроизводимость массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-химического анализа (газовая хроматография, анализ газовых смесей на инфракрасных модулях и электрохимических сенсорах). Достоверность расчетных данных опирается на использование литературной кинетической модели, которая была подтверждена результатами различных экспериментов по парциальному окислению легких углеводородов.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на: Международной конференции «CATALYSIS: from science to industry» (Томск, Россия 2018); Международной конференции «6th Green and Sustainable Chemistry Conference» (Дрезден, Германия 2021) (онлайн); Международной конференции «MACSPRO'2021» (Москва, Россия, 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 5 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, в том числе отладка оборудования, проведение экспериментальных исследований, анализ состава реагентов и продуктов, монтаж и модернизация лабораторной установки матричной конверсии углеводородов проводились при его непосредственном участии. Кинетическое моделирование богатых топливном смесей в условиях матричной конверсии выполнены лично автором.

Содержание работы.

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

В первой главе представлен литературный обзор традиционных и альтернативных методов получения синтез-газа, предшествующих работ, посвященных матричной конверсии углеводородов. Рассмотрены работы по кинетическому моделированию парциального окисления богатых смесей

углеводородов в газовой фазе с использованием детальных кинетических схем. На основе анализа литературных источников сделан вывод о том, что кинетическая модель NUI Galway является предпочтительной для моделирования кинетики матричной конверсии углеводородов в синтез-газ.

Во второй главе описана используемая установка матричной конверсии метана, приведены методики анализа продуктов и исходных смесей. Эксперименты проводились на лабораторном испытательном стенде. Конструкции конвертера представлена на рисунке 1. В реакторе были установлены плоские круглые матрицы диаметром 21 мм и толщиной 8 мм, изготовленные из пресованной фехральной проволоки. Для снижения краевых эффектов уплотнение матриц производилось при помощи колец из нержавеющей стали с внешним и внутренним диаметром 22 и 19 мм, соответственно. На расстоянии 7 мм от матриц были установлены пластины из нержавеющей стали диаметром 22 мм и диаметром отверстия 2 мм для увеличения линейной скорости потока. Расстояние между матрицами составляло 45 мм.

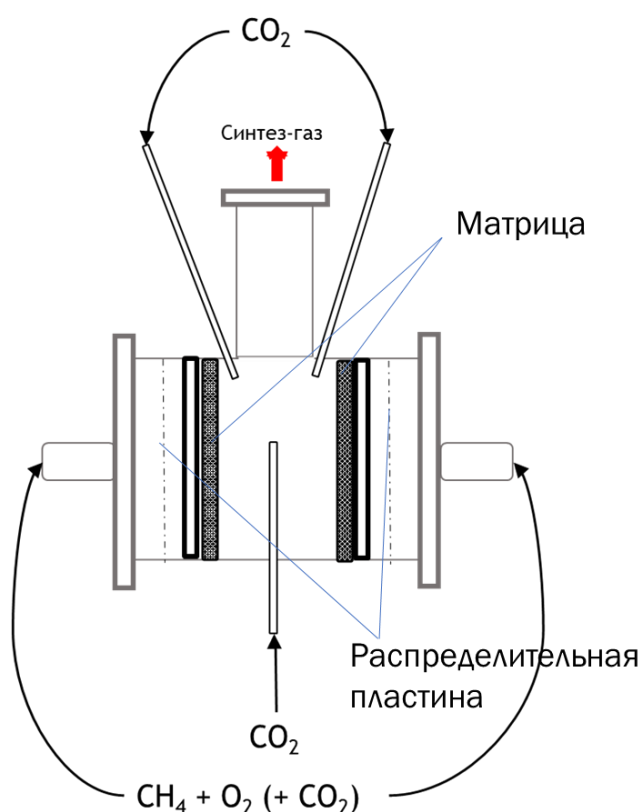


Рисунок 1. Схема лабораторного матричного конвертера.

Кроме того, в этой главе также представлена методика моделирования кинетики различных исследуемых процессов: матричной конверсии метана с добавками CO_2 и без них. Расчеты проведены в изотермическом режиме при

температуре 1600 К с использованием модели реактора идеального вытеснения (РИВ). На основании проведенных ранее расчетов сделано допущение, что матричный конвертер в случае температур до 1600 К представляет собой РИВ как для окислительной зоны, так и для зоны риформинга. Несмотря на то, что процесс окисления метана в матричном конвертере не является изотермическим было показано, условие неизотермичности не приводит к изменению путей превращения, а только изменяет его временные характеристики.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований матричной конверсии метана с добавлением CO_2 в различные зоны реактора: в исходную смесь, в рабочую зону, в постпламенную зону. Показано, что процесс остается стабильным при добавлении CO_2 в различные зоны реактора. Повышение коэффициента избытка окислителя α увеличивает диапазон возможных добавок CO_2 к метану. Так, при $\alpha = 0,45 - 0,5$ добавка CO_2 к метану достигает 50%, но при этом наблюдается не стабильный режим. При добавке 40% режим был стабильным. С увеличением добавки CO_2 к метану снижается температура входной поверхности матрицы, вероятно, за счет большей теплоемкости CO_2 к балластному азоту (рис. 2).

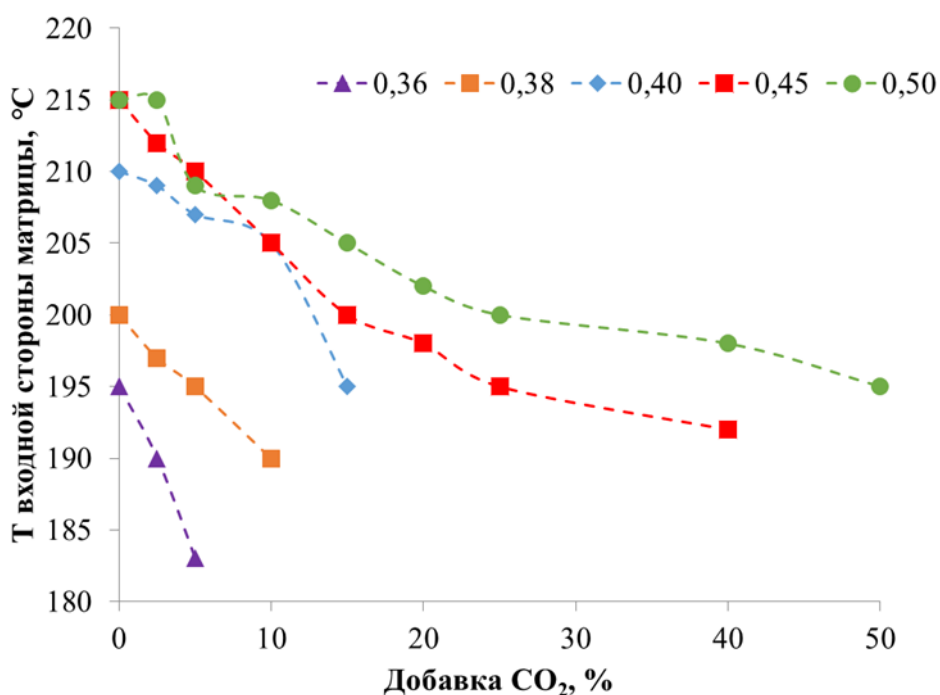


Рисунок 2. Зависимость температуры входной поверхности матрицы от добавки CO_2 .

В случае добавок CO_2 в исходную смесь показано, что в продуктах реакции снижается концентрация ацетилена, но практически не меняется концентрация этилена и метана по отношению к исходной смеси. Зависимость

концентрации ацетилена от добавки CO_2 практически линейная, и выходит на плато при добавке CO_2 15% (рис. 3). Отсутствие дальнейшего снижения концентрации ацетилена, вероятно, связано со снижением температуры входной стороны матрицы и температуры фронта пламени.

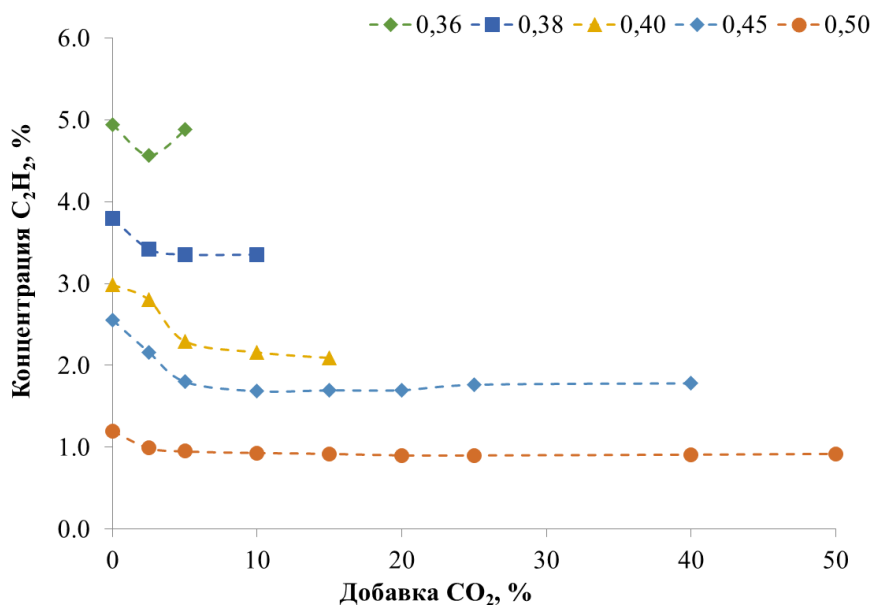


Рисунок 3. Зависимость концентрации ацетилена от добавки в исходную смесь CO_2 .

В случае добавок CO_2 в рабочую (а) и постпламенную (б) зоны концентрация ацетилена практически не менялась (рис.4).

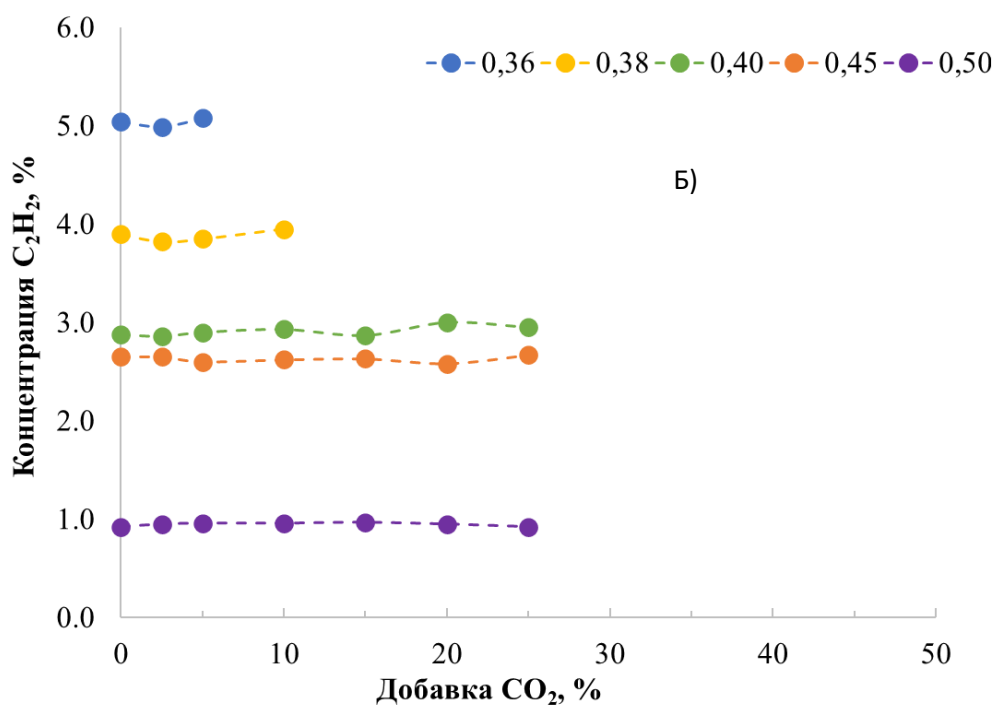
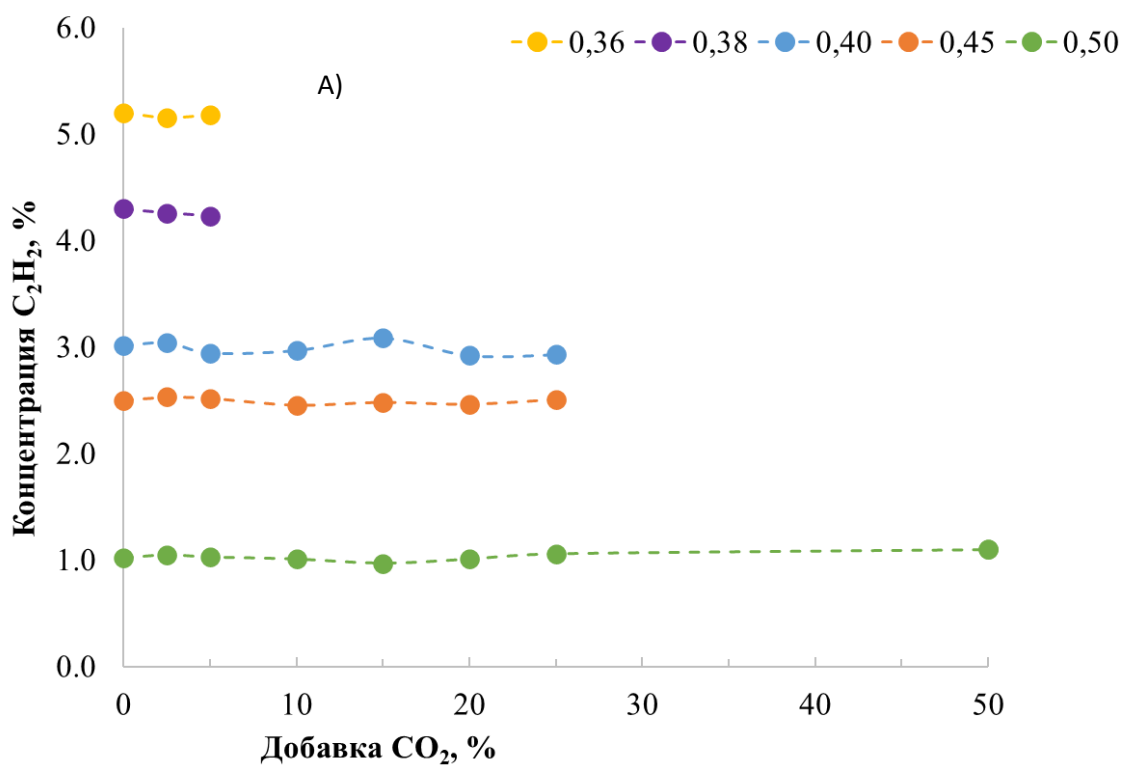
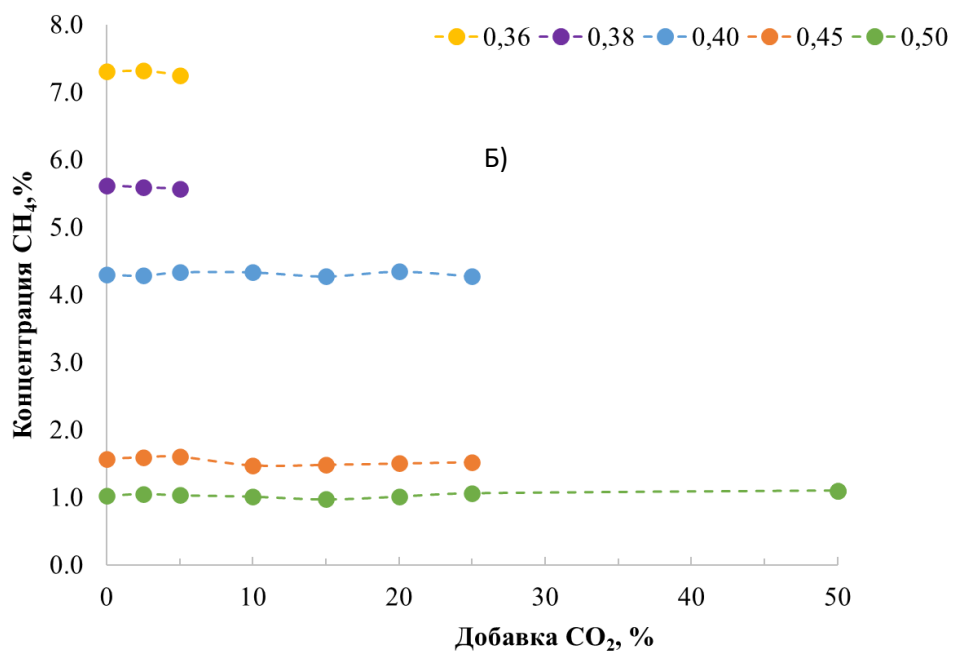
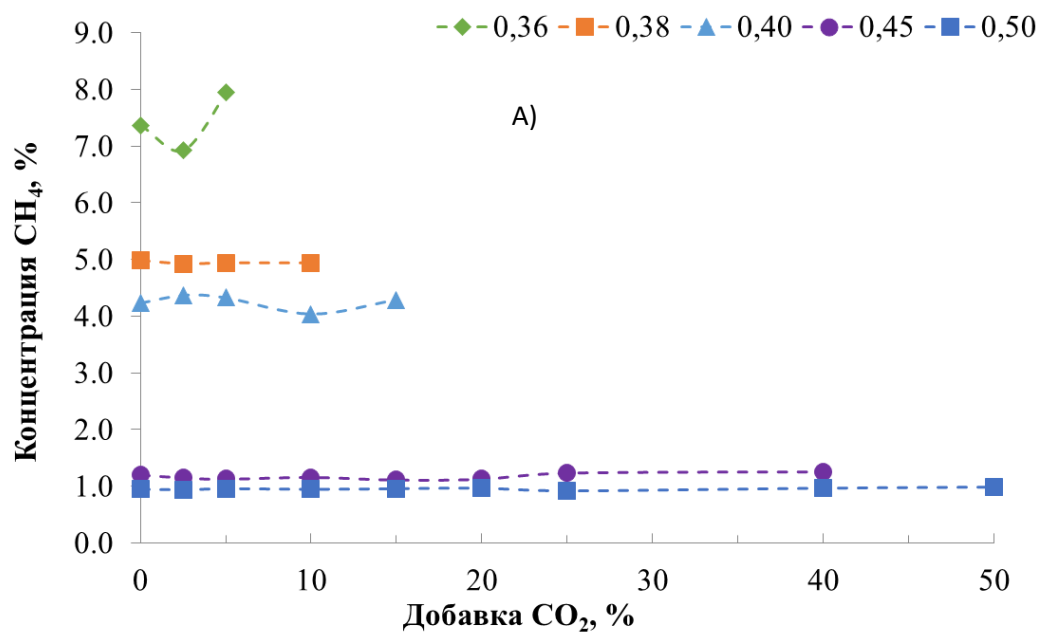


Рисунок 4. Зависимость концентрации ацетилена от добавки в рабочую (а) и постпламенную зону (б) CO₂.

При этом во всех рассмотренных случаях концентрация метана (рис. 6) и этилена (рис. 7) не зависела от добавки CO₂.



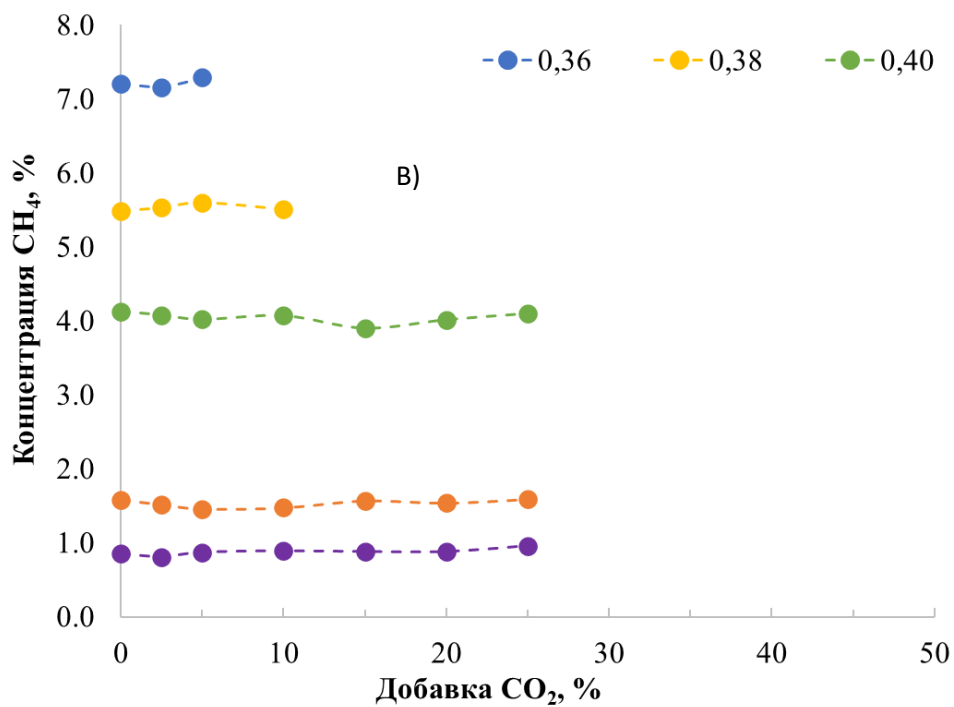
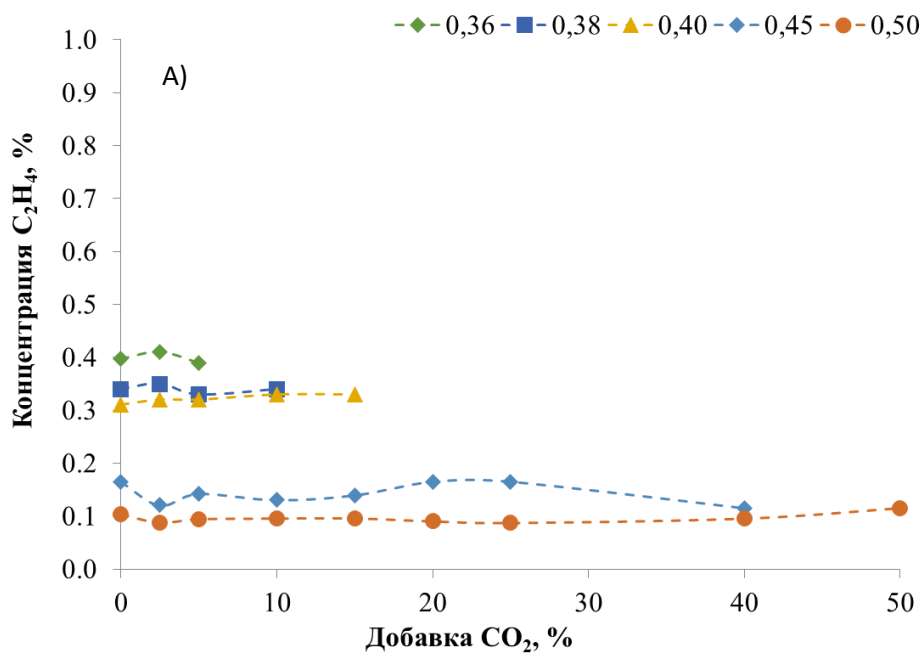


Рисунок 6. Зависимость концентрации метана от добавки CO_2 в исходную смесь (а), в рабочую зону (б), в постпламенную зону (в).



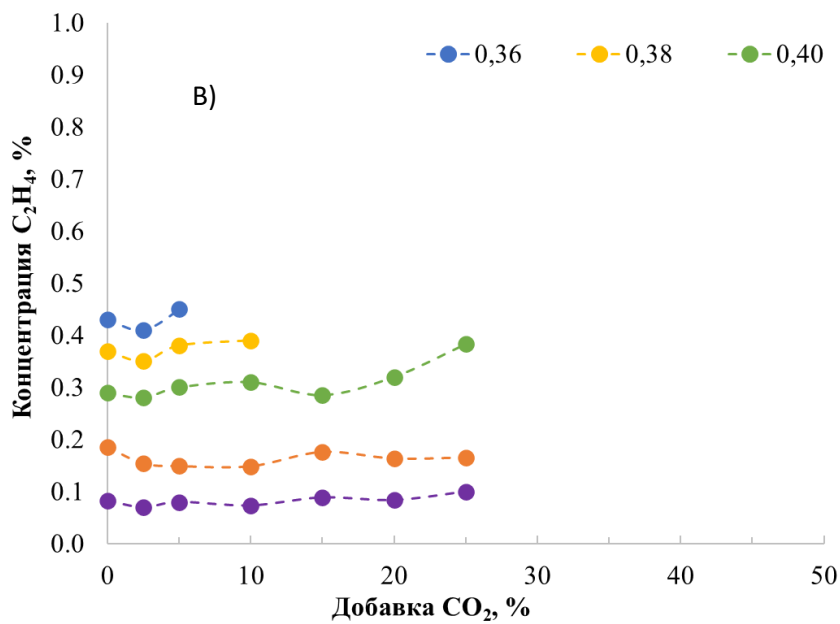
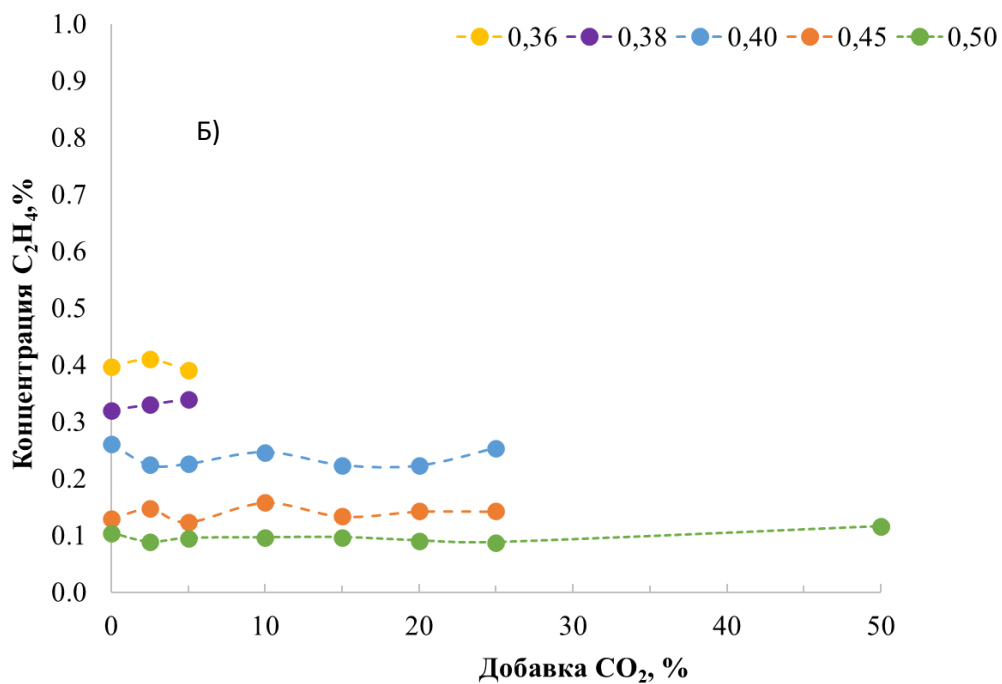


Рисунок 7. Зависимость концентрации этилена от добавки CO_2 в исходную смесь (а), в рабочую зону (б), в постпламенную зону (в).

Добавки CO_2 оказывают влияние на распределение H_2 и CO в продуктах смеси – снижая концентрацию H_2 и увеличивая концентрацию CO , что говорит о протекании обратной реакции паровой конверсии CO (рис. 8, 9).

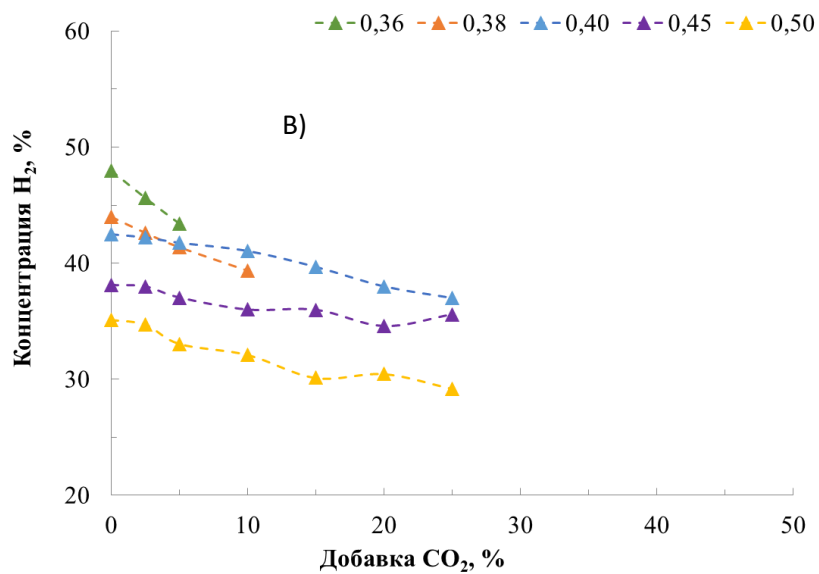
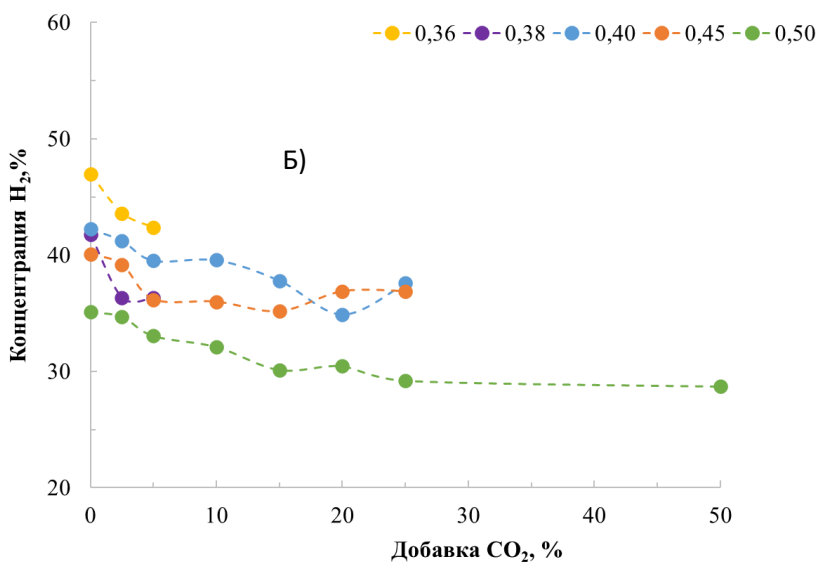
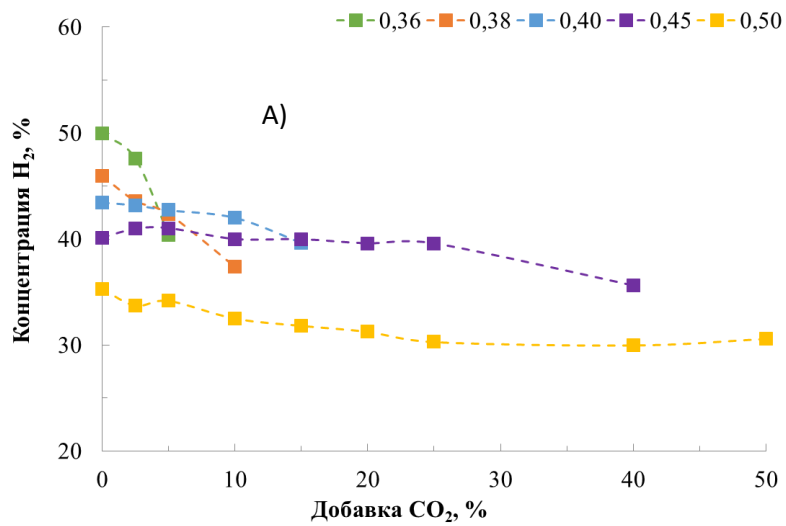


Рисунок 8. Зависимость концентрации H_2 от добавки CO_2 в исходную смесь (а), в рабочую зону (б), в пост пламенную зону (в).

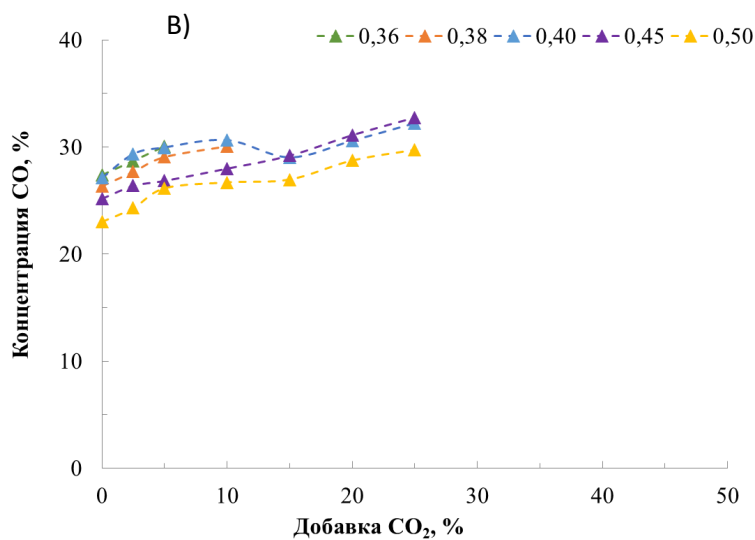
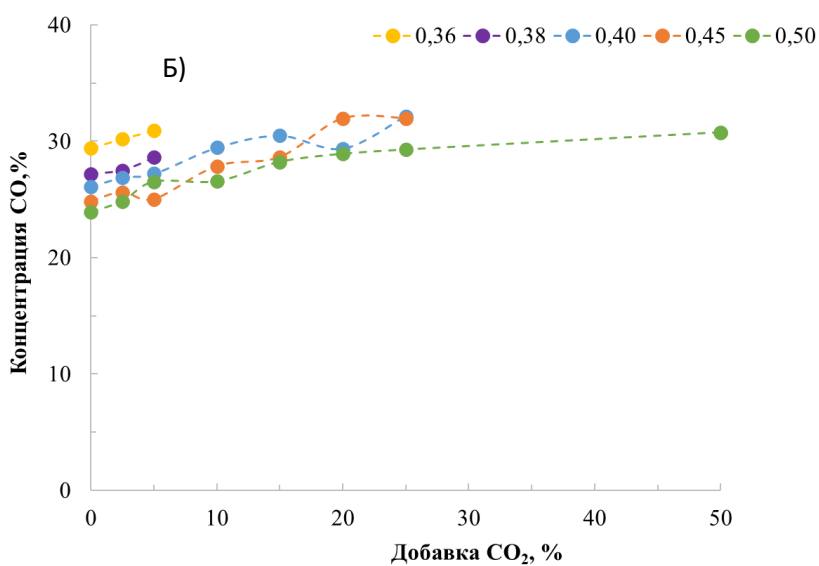
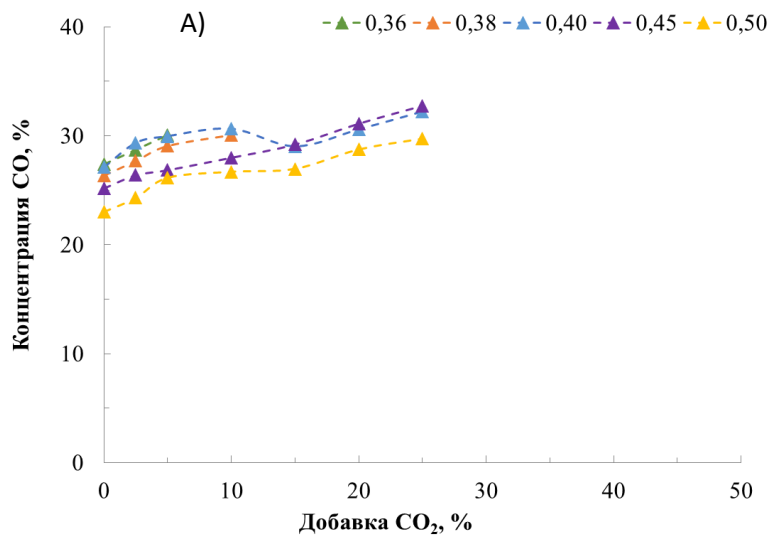


Рисунок 9. Зависимость концентрации CO от добавки CO₂ в исходную смесь (а), в рабочую зону (б), в пост пламенную зону (в).

В четвертой главе представлен анализ кинетики матричной конверсии метана в отсутствие и с различными добавками CO_2 .

Ранее кинетическим моделированием было показано [1], что при гомогенном парциальном окислении метана можно выделить три этапа протекания этого процесса (рис. 10). Первоначальная стадия быстрых реакций с участием кислорода (I) – зона пламени – завершается за очень малые времена (при 1600 К - около $5 \cdot 10^{-3}$ с) его практически полной конверсией и образованием таких основных продуктов, как CO , H_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_2 . Газовая смесь, содержащая эти компоненты и непрореагировавший метан, поступает в постпламенную зону, в которой при температурах около 1600 К протекают дальнейшие превращения компонентов смеси. Условно временем завершения первой стадии процесса можно считать время достижения конверсии кислорода на уровне 99.8%,

Затем на стадиях II и III в бескислородной среде протекают более медленные реакции. На этих стадиях активным конвертирующим агентом становятся пары H_2O , количество которых в этой зоне снижается на 15–20%.

На выходе из зоны пламени величина $Kt = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ далека от значения K_p

при данной температуре, то по мере протекания реакций в постпламенной зоне (II), при временах ~ 0.1 с (при 1600 К) она становится равной K_{eq} и остается неизменной до завершения конверсии непрореагировавшего метана и образовавшегося ацетилена в зоне (III), то есть в условиях, когда система в целом еще далека от равновесия.

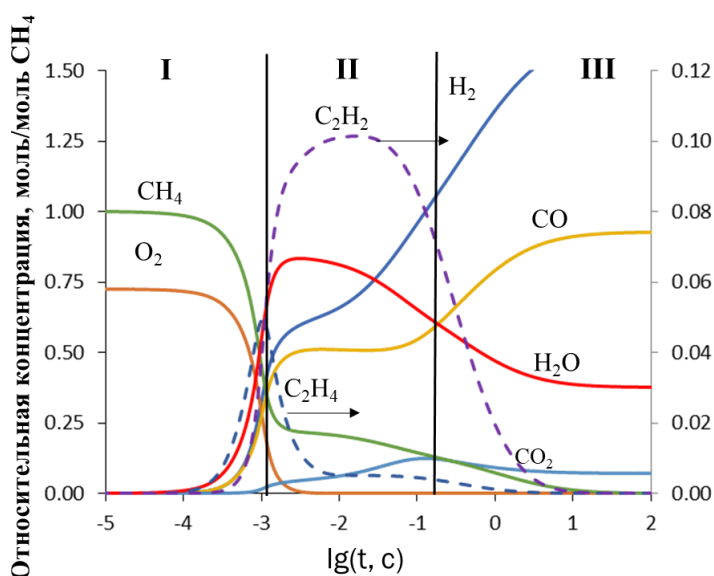


Рисунок 10. Кинетическая закономерность парциального окисления метана при $\alpha = 0,36$ и $T = 1600\text{K}$.

Моделирование кинетики проводилось с использованием кинетического механизма NUI Galway. Несмотря на то, что матричная конверсия метана не является изотермическим процессом, для упрощения анализа моделирование осуществлялось в условиях изотермического реактора. Использовался стандартный программный пакет Chemical WorkBench. Неизотермический характер окисления метана и процессов, протекающих в постпламенной зоне, существенно не влияет на общую картину, сказываясь, в основном, на продолжительности процесса. Более значительным параметром является время пребывания реагирующей смеси (рис. 11).

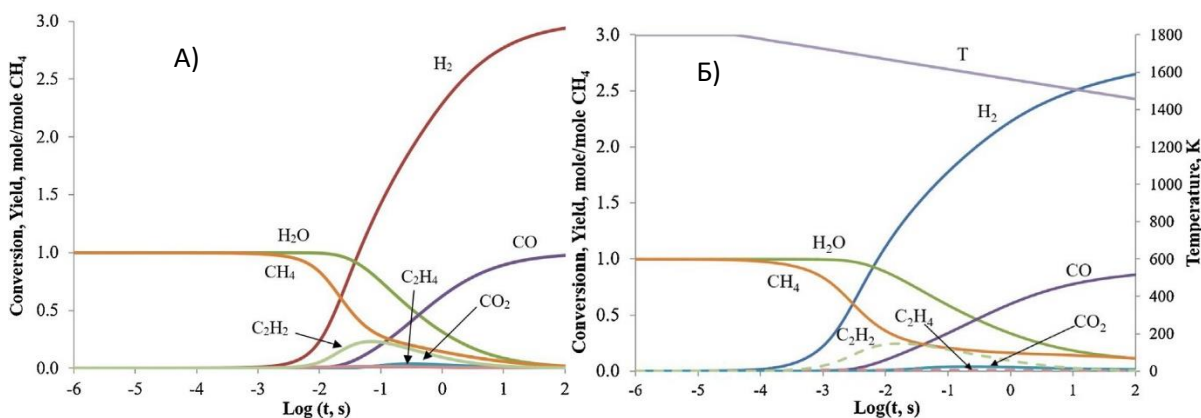


Рисунок 11. Кинетическая закономерность паровой конверсии метана, протекающей в постпламенной зоне в изотермическом (а) и с заданным температурным профилем (б).

Поэтому дальнейшие результаты представлены с использованием изотермического режима для упрощения расчетов.

С увеличением добавки CO_2 к метану в смеси снижается количество образующегося ацетилена, но добавки CO_2 практически не влияют на конверсию метана и кислорода (рис. 12).

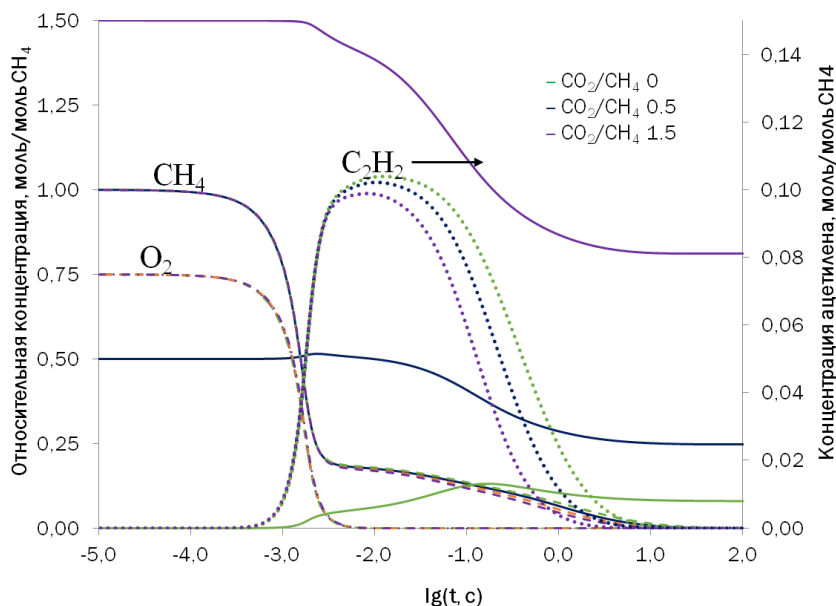


Рисунок 12. Кинетическая закономерность парциального окисления метана при $\alpha = 0,375$ с различными добавками CO_2 .

Стоит отметить, что момент начала конверсии CO_2 во всех рассмотренных случаях одинаковый и совпадает с переходом из 1 зоны – зоны окисления, во 2 зону – зону постпламенных процессов.

При помощи анализа чувствительности описаны основные маршруты протекания процессов в постпламенной зоне (рис. 13):

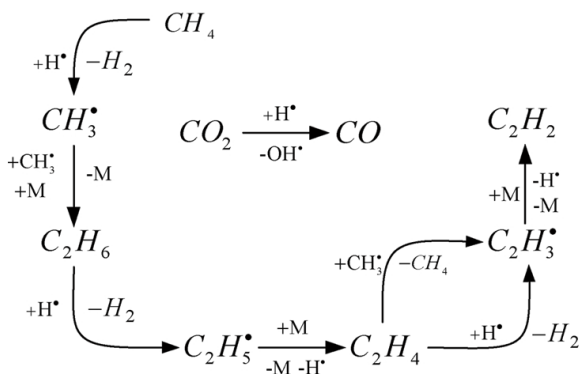


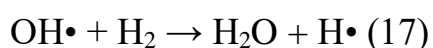
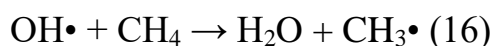
Рисунок 13а. Маршруты образования продуктов при $-3 < \lg(t, s) < -2$.

При $-3 < \lg(t, s) < -2$ термический пиролиз метана приводит к увеличению концентрации ацетилена, который, образуется в основном по схеме, представленной выше. Этилен является промежуточным продуктом пиролиза, который быстро превращается в ацетилен – более стабильное вещество в этих условиях, благодаря взаимодействию с радикалами CH_3^\bullet и H^\bullet .

При $-2 < \lg(t, s) < -0,5$ наблюдается высокая скорость превращения CO_2 , основным каналом которого является его взаимодействие с атомами водорода с образованием CO и гидроксильного радикала



При коротком времени реакции это основной канал преобразования CO_2 . Образующиеся радикалы $\text{OH}\cdot$ вступают в реакцию с метаном и водородом примерно с одинаковой скоростью с образованием воды:



Увеличение концентрации радикалов, образующихся в результате реакции (15), приводит к взаимодействию ацетилена с $\text{OH}\cdot$ с образованием CH_2CO с последующим разложением на CO и метильный радикал (рис. 12б):

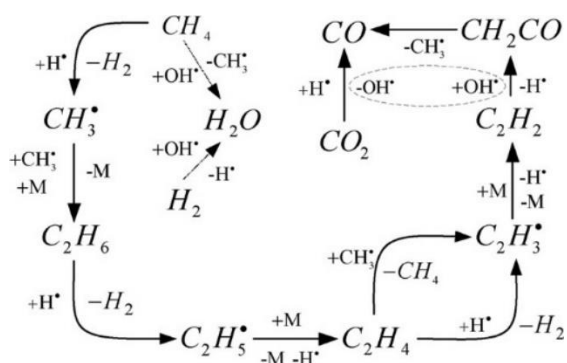
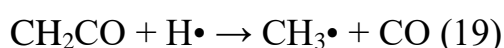
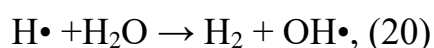


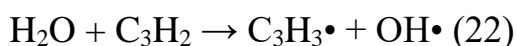
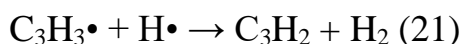
Рисунок 13б. Маршруты образования продуктов при $-2 < \lg(t, s) < -0,5$.

По мере увеличения концентрации радикалов $\text{OH}\cdot$ увеличивается и скорость их взаимодействия с ацетиленом, т.е. вклад дополнительного образования CO в результате реакций (18)–(19). Из-за этих процессов, после прохождения максимума, концентрация ацетилена снижается. Из-за при увеличении концентрации радикалов $\text{OH}\cdot$ вода накапливается в результате реакций (16) и (17), особенно (17), и достигается ее максимальный выход. В то же время рост концентрации водорода замедляется (рис. 1). По мере увеличения концентрации водяного пара в системе увеличивается и скорость реакции (20)



которая является обратной реакции (17). Таким образом, в системе, все еще содержащей большое количество CO_2 , появляется дополнительный путь образования радикалов водорода и $\text{OH}\cdot$, который усиливает вклад из параллельных процессов парового риформинга продуктов. Образование радикала $\text{C}_3\text{H}_3\cdot$ в этих процессах (рис. 13в) и его последующие превращения могут привести к образованию сажи. Поскольку используемая кинетическая модель не включает реакции образования сажи, один из важных путей дальнейшей конверсии ацетилена [1], образование CO по реакциям (18) и (19), остается основным процессом его конверсии в рассматриваемой схеме.

Наблюдаемое увеличение выхода CO при высокой конверсии CO_2 может связан с реакцией ацетилена с радикалами $\text{OH}\cdot$, образующимися главным образом при взаимодействии воды с C_3H_2 [1]:



В моменты времени $\lg(t, s) > -0,5$ происходит сухой риформинг и паровой риформинг оставшихся ацетилена и метана, и система приближается к равновесию.

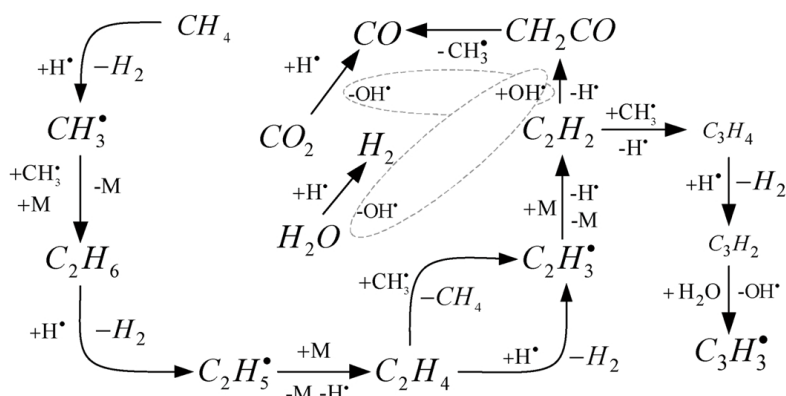


Рисунок 13в. Маршруты образования продуктов при $\lg(t, s) > -0,5$.

Исследование кинетики некаталитического парциального окисления богатых метаноокислородных смесей при температуре 1500–1700 К в присутствии добавок CO_2 показало, что при указанных температурах дополнительный ввод CO_2 способствует частичному взаимодействию CO_2 с образующимся при окислении ацетиленом и водородом с образованием CO . Для компенсации увода CO_2 при парциальном окислении в результате указанного выше взаимодействия возможен его дополнительный ввод в количестве 3–5%. Расчеты показали, что при 1600 К и времени пребывания газовой смеси в конверторах матричного типа около 0.1 с баланс достигается при вводе добавки CO_2 в количестве ~ 0.275 моль на 1 моль подаваемого на

конверсию метана (рис. 14). Проведение процесса с добавкой CO_2 позволяет исключить потерю метана на образование побочных продуктов. Одновременно примерно в 1.5 раза снижается выход C_2H_2 . Получаемый синтез-газ характеризуется более высоким соотношением CO/H_2 .

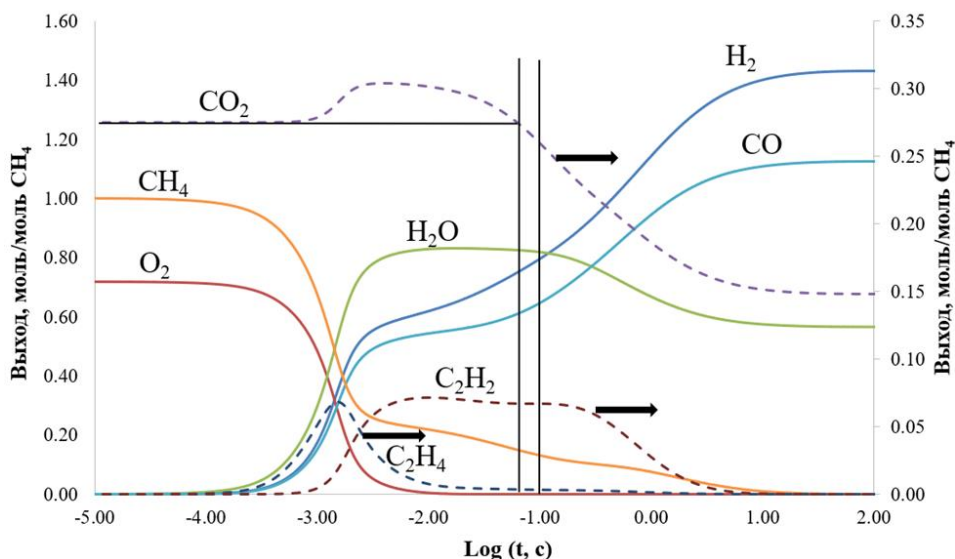


Рисунок 14. Изменение состава продуктов в ходе парциального окисления метана с добавкой 0.275 моль CO_2 на 1 моль CH_4 в исходной смеси.

В главе 5 был представлен анализ установления равновесия в системе.

На рис. 15 показано изменение величины $Kt = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ в ходе

парциального окисления метана при 1600 К (кривая 4). На этом же рисунке показано изменение Kt при проведении в тех же условиях парциального окисления метана в присутствии добавок CO_2 (кривые 1–3) и H_2O (кривые 5–7).

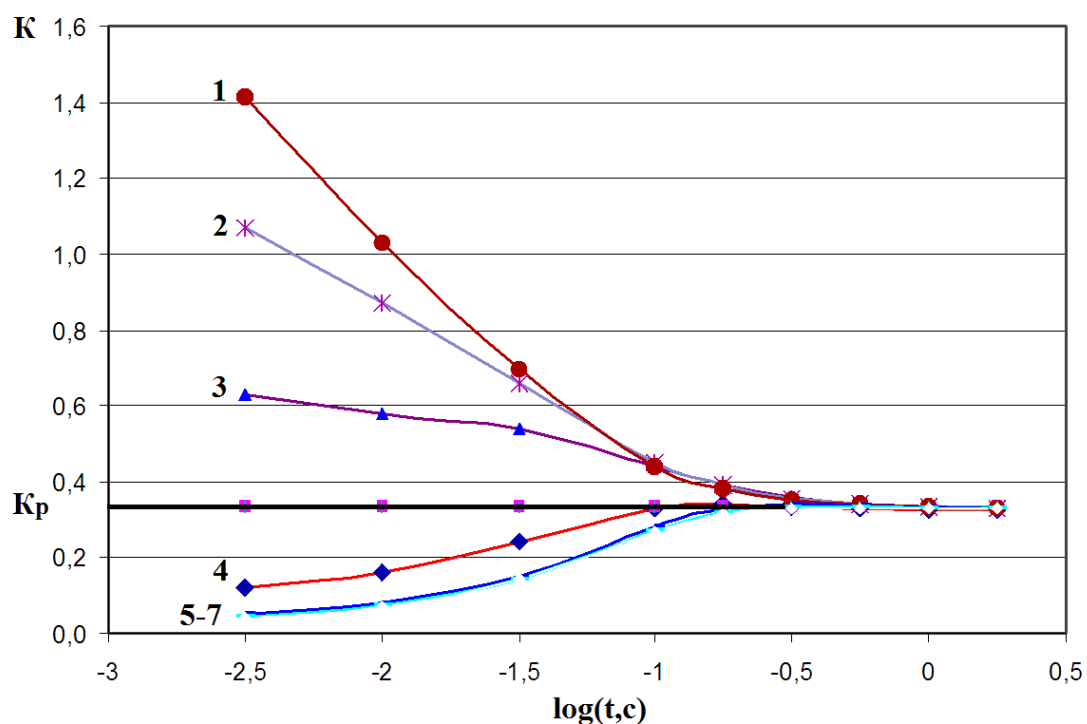


Рисунок 15. Изменение величины $K_t = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ при парциальном окислении метана (кривая 4) при 1600 К и при парциальном окислении метана в присутствии добавок CO_2 (кривые 1–3) и H_2O (кривые 5–7). Соотношение $CO_2:CH_4$: 1 – 1.5:1, 2 – 1:1, 3 – 0,5:1; соотношение $H_2O:CH_4$: 5 – 0,5:1, 6 – 1:1, 7 – 1.5:1.

Как видно, при температуре 1600 К при парциальном окислении метана значения $K_t = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ на выходе из зоны горения меньше величины $K_p = K_{eq} = 0.33$, что указывает на достижение равновесия реакции в этом случае за счет прямой реакции WGSR. Аналогично достигается выход на равновесие и при проведении процесса в присутствии добавок H_2O .

При проведении парциального окисления метана в присутствии добавок CO_2 значения $K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ при $\lg t \leq -2,5$ и соотношениях $[CO_2]:[CH_4] > 0.5$ существенно выше константы равновесия реакции, что приводит к возможности протекания в этих условиях обратной реакции WGSR. Отметим, что такой характер зависимости величины $K_t = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ от соотношения $[CO_2]:[CH_4]$ свидетельствует, что при соотношении $[CO_2]:[CH_4]$ около 0.23 (при 1600 К) процесс в послепламенной зоне может протекать таким образом, что $K_t = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \approx 0.33$, то есть при кажущемся

равновесии во всей послепламенной зоне, хотя текущие концентрации продуктов реакции продолжают изменяться во времени.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально реализована матричная конверсия смеси метана и CO_2 с концентрацией CO_2 к метану до 50%об.
2. Установлены основные маршруты расходования реагентов и образования продуктов в различных зонах матричного конвертора.
3. Показано, что этилен и ацетилен образуются в постпламенной зоне, определены маршруты их взаимодействия с водой и CO_2 .
4. Введение CO_2 при матричной конверсии метана позволяет снизить скорость образования ацетилена.

Список литературы

1. 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. Sci. 2019. №207. С. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>

ПУБЛИКАЦИИ

Статьи (Web of Science) – 5

1. Utilization of CO_2 in non-catalytic dry reforming of C1-C4 hydrocarbons / Savchenko V.I., Zimin Y.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // JOURNAL OF CO_2 UTILIZATION. 2021. V. 47. 101490
2. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer / Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Chemical Engineering Research and Design. V. 175. 2021. P. 250-258.
3. Equilibrium Composition of Products Formed by Non-catalytic Conversion of Hydrocarbons / Savchenko V.I., Zimin Y.S., Busillo E., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // Petroleum Chemistry. 2022. V.62. P. 515–525.

4. Noncatalytic Syngas Production Processes and Possibilities of Reducing the CO₂ Emission into the Environment / Savchenko, V.I., Zimin, Y.S., Nikitin, A.V., I.V. Sedov, V.S. Arutyunov // Russ J Appl Chem. 2022. V.95. P. 1199–1206.
5. Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление газохимии и энергетики / В. С. Арутюнов, А. В. Никитин, Л. Н. Стрекова, В. И. Савченко, И. В. Седов, А. В. Озерский, Я. С. Зимин // Журнал технической физики. 2021. Т. 91. №. 5. С. 713 – 720.

Тезисы – 3

1. CO₂ utilization in methane matrix reforming / Iaroslav Zimin, Valery Savchenko, Alexey Nikitin, Igor Sedov, Vladimir Arutyunov // 6th Green and Sustainable Chemistry Conference. 16-18 ноября 2021 (онлайн)
2. Utilization of CO₂ during synthesis gas production in matrix convertors / Ya. S. Zimin, A. V. Nikitin // MACSPRO'2021. Москва 16 – 18 декабря 2021г.
3. Influence of steam addition on matrix conversion of methane to syngas / Ozerskii A.V., Komarov I.K., Zimin Ya. S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // V INTERNATIONAL SCIENTIFIC SCHOOL-CONFERENCE FOR YOUNG SCIENTISTS “CATALYSIS: FROM SCIENCE TO INDUSTRY”, Томск, Россия, 25-29 сентября 2018, стендовый