

## О РАВНОВЕСНОМ СОСТАВЕ ПРОДУКТОВ В НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. В. И. Савченко<sup>1,2</sup>, Я. С. Зимин<sup>1,2,\*</sup>, Э. Бузилло<sup>3</sup>, А.В. Никитин<sup>1,2</sup>,  
И. В. Седов<sup>1,2</sup>, В. С. Арутюнов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup> Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: iaroslaw.zimin@gmail.com

Поступила в редакцию 8 февраля 2022 г.

После доработки 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 4 апреля 2022 г.

Проведен анализ кинетических закономерностей достижения равновесного состава продуктов в некаталитических процессах парциального окисления, паровой и уголекислотной конверсии углеводородов в характерной для этих процессов области температур 1400–1800 К. Необходимость такого анализа вызвана быстро расширяющимся объемом использования природного газа в качестве химического сырья и повышением внимания к экологическим проблемам, в частности, требованию снижения эмиссии CO<sub>2</sub> или его частичной утилизации. Важную роль в приближении к равновесному составу продуктов в указанных процессах играют прямая и обратная реакции водяного газа (WGSR). Анализ показал, что элементарные реакции, характерные для прямой и обратной реакций WGSR, начинают играть существенную роль задолго до достижения равновесия в системе. Уже на промежуточных этапах процесса распределение основных продуктов реакции – H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> – таково, что текущее значение  $K_t = ([H_2][CO_2])/([CO][H_2O])$  достигает почти равновесного значения, соответствующего константе равновесия  $K_{eq}$  для реакции WGSR, и дальнейшая конверсия продуктов протекает при значениях  $K_t$ , близких  $K_{eq}$ .

**Ключевые слова:** природный газ, парциальное окисление, паровая конверсия, уголекислотная конверсия, равновесный состав продуктов, реакция водяного газа, константа равновесия

**DOI:** 10.31857/S0028242122030066, **EDN:** IEEAVZ

В важнейших некаталитических процессах конверсии природного газа и отдельных углеводородов, таких как их парциальное окисление, паровая и уголекислотная конверсия, основными конечными продуктами являются CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, и их распределение в ходе процесса, что по его завершению является важной технологической характеристикой этих процессов. Хотя процессы некаталитической конверсии углеводородов контролируются преимущественно кинетическими факторами, при высокой температуре, необходимой для их протекания, распределение продуктов стремится к равновесному составу. Аналогичный состав продуктов харак-

терен и для достаточно хорошо изученной реакции паровой конверсии CO (Water Gas Shift Reaction – WGSR):



равновесное распределение компонентов в которой определяется константой равновесия

$$K_{eq} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}. \quad (2)$$

Вычисление значения  $K_{eq}$  для реакции WGSR при различных температурах давно занимало вни-

мание специалистов. В работе Габера за 1904 г. [1] приводится формула для  $K_{\text{eq}}$ , полученная еще в 19 в.:

$$\lg K_{\text{eq}} = -2232/T - 0.08463 \lg T - 0.002203T + \text{const.} \quad (3)$$

Ранее полагали [1], что при парциальном окислении богатых метан-кислородных смесей равновесие достигается уже в пламени. Однако этот вывод был основан на результатах экспериментов, в которых отбор проб продуктов из пламени осуществлялся пробоотборниками, изготовленными из платины, катализирующей реакцию (1). В настоящее время имеются уточненные формулы для расчета или таблицы со значениями  $K_{\text{eq}}$  при различных температурах.

В последние годы в связи с расширением использования природного газа в качестве газохимического сырья и повышением внимания к экологическим проблемам, в частности, ужесточению требований к снижению эмиссии  $\text{CO}_2$  и его частичной утилизации, важное значение приобретает обратная реакция водяного газа (rWGSR), так как взаимодействие  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  может стать одним из путей решения этой проблемы [2]. Наряду с каталитическими процессами, в которых равновесие, соответствующее реакции WGSR, устанавливается достаточно быстро [3], в настоящее время привлекают внимание и некаталитические процессы. В этих процессах достижение равновесия требует значительно большего времени, и поэтому оно устанавливается далеко не всегда, в связи с чем необходим анализ кинетических закономерностей газозных некаталитических прямой и обратной реакций паровой конверсии CO в области температур 1400–1800 К, характерных для некаталитических газохимических процессов, в том числе кинетики установления равновесия в некаталитических процессах парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов, который проведен в данной статье.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамический анализ распределения продуктов для некаталитических реакций WGSR, парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов при 1400–1800 К проводили с применением программы «Терра» [4]. Для кинетических расчетов использовали механизм окисления легких углеводородов [5, 6], основан-

ный на экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия при  $T = 770\text{--}1580$  К,  $P = 101\text{--}5050$  кПа, отношении кислород/алкан = 1.0–4.0, близких к условиям данного исследования. Его надежность подтверждена моделированием производства ацетилена парциальным окислением метана [7] в условиях, аналогичных условиям данной работы, а также наших экспериментов по селективному окислению попутных нефтяных газов [8]. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие между экспериментальными результатами и моделированием.

Моделирование проводили в программной среде Chemical Workbench для модели проточного реактора [9] в изотермических условиях. Хотя в реальных условиях процессы конверсии метана не являются изотермическими, чтобы упростить анализ для моделирования был выбран такой режим. Неизотермический характер процесса не оказывает принципиального влияния на его общую физико-химическую картину, влияя в значительной степени только на его временные характеристики [10]. Помимо существенного упрощения, моделирование в изотермических условиях было целесообразно и по той причине, что по данным предварительных исследований максимальная конверсия образующегося в качестве основного промежуточного продукта  $\text{C}_2\text{H}_2$ , и максимальный выход водорода и синтез-газа достигаются при высокой температуре. Поэтому для обеспечения максимального выхода синтез-газа желательно сохранять высокую температуру, поддерживая ее возможно более близкой к начальной.

Детальное кинетическое моделирование позволяет проследить кинетику изменения концентрации реагентов и продуктов в ходе процесса и последовательность изменений, происходящих в системе на ее пути к термодинамическому равновесию.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Термодинамический анализ равновесия в системе C–H–O

Равновесное распределение компонентов в результате реакции WGSR определяется константой равновесия (см. уравнение (2)).

**Таблица 1.** Значения константы равновесия  $K_{eq}$  реакции паровой конверсии CO в интервале температур 1200–1800 К

Температура, К	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
$K_{eq}$	0.727	0.566	0.459	0.385	0.331	0.291	0.260
$K_{eq}$ (3)	0.733	0.572	0.466	0.393	0.339	0.300	0.269

**Таблица 2.** Равновесный состав продуктов термической конверсии  $CH_4$ 

Концентрация, моль/моль $CH_4$	Температура, К								
	500	700	800	900	1000	1100	1300	1400	1500
$CH_4$	0.990	0.832	0.607	0.337	0.152	0.066	0.016	0.010	0.005
$H_2$	0.020	0.335	0.786	1.327	1.697	1.868	1.964	1.980	1.990
$C_{тв}$	0.010	0.168	0.393	0.664	0.848	0.934	0.984	0.990	0.995

В современных публикациях, например в [3], приводятся уточненные формулы для расчета или таблицы со значениями  $K_{eq}$  при различных температурах, аналогичные формуле в уравнении (3).

Значения  $K_{eq}$  для реакции WGSR, определенные на основании расчетов по программе «Терра» [4] равновесных концентраций  $H_2$ , CO,  $H_2O$  и  $CO_2$  при температурах в интервале 1200–1800 К, и с использованием уравнения (3) приведены в табл. 1.

Для указанного интервала температур  $K_{eq}$  можно также определять по простой, но достаточно точной формуле [11]:

$$K_{eq} = 0.0305e^{3811/T} \text{ или } \ln K_{eq} = 3811/T - 3.49. \quad (4)$$

Элементную основу реакции паровой конверсии CO составляют атомы C, H и O, а наиболее стабильными при температурах 1400–1800 К газофазными соединениями являются CO,  $H_2O$ ,  $H_2$  и  $CO_2$ , между которыми практически и распределены при равновесии эти атомы. Равновесные концентрации других газофазных соединений, которые могли бы содержать эти атомы, например, метана, в данном температурном диапазоне слишком низки (табл. 2), чтобы заметно влиять на распределение, описываемое прямой и обратной реакциями паровой конверсии CO.

В высокотемпературных некаталитических процессах парциального окисления богатых метан (углеводород)-кислородных смесей, паровой и углекислотной конверсии углеводородов и ряде других процессов также протекают реакции с участием трех элементов – C, H, O, и получаемые в

результате таких процессов газовые смеси при равновесии при температурах выше 1400 К в качестве основных продуктов, также как и в реакции паровой конверсии CO, могут содержать только CO,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ .

Так как при равновесии распределение продуктов не зависит от пути реакции и полностью определяется начальным соотношением атомов C, H и O, то возможно представление равновесного распределения рассматриваемых реакций, также как и реакции паровой конверсии CO, через элементы в форме выражений



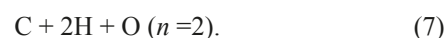
То есть вместо того, чтобы рассматривать равновесие для каждой из протекающих в системе реакций, можно рассмотреть общие закономерности установления равновесия в системе (5), где  $n$  и  $m$  изменяются в определенных пределах.

Для реакции паровой конверсии CO  $n = 2$  и  $m = 2$ .

Для реакций углекислотной конверсии углеводородов  $C_1$ – $C_4$  (от  $CH_4$  до  $C_4H_2$ ) при  $m = 1$   $n$  установление равновесия варьируется между 0.25 и 2. Например, для реакции



это начальное состояние будет  $2C + 4H + 2O$  или в расчете на один моль C:



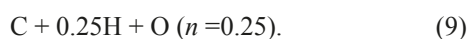
**Таблица 3.** Равновесный выход продуктов реакции  $C + nH + O \rightarrow$  Продукты в расчете на 1 моль углерода при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

Выход, моль/моль С	Температура, К							
	1200	1400	1600	1800	1200	1400	1600	1800
	$n = 0.25$				$n = 2.0$			
CO	0.9649	0.9965	0.9994	0.9998	0.9815	0.9964	0.9993	0.9996
H <sub>2</sub>	0.1218	0.1245	0.1248	0.1249	0.9769	0.9937	0.9984	0.9990
CO <sub>2</sub>	0.0162	0.0015	0.0003	0.0001	0.0055	0.0009	0.0001	<0.0001
H <sub>2</sub> O	0.0028	0.0004	0.0001	<0.0001	0.0075	0.0019	0.0004	0.0003
CH <sub>4</sub>	0.0002	0.0001	<0.0001	<0.0001	0.0078	0.0022	0.0005	0.0002
C <sub>тв</sub>	0.0187	0.0019	0.0003	<0.0001	0.0052	0.0006	–	–
H <sub>2</sub> /CO	0.126	0.125	0.125	0.125	1.00	1.00	1.00	1.00
K <sub>p</sub>	0.73	0.46	0.33	0.26	0.73	0.46	0.33	0.26
	$n = 2.5$				$n = 6.0$			
CO	0.9788	0.9962	0.9989	0.9995	0.9658	0.9936	0.9983	0.9992
H <sub>2</sub>	1.2187	1.2419	1.2476	1.2488	2.9197	2.9837	2.9952	2.9975
CO <sub>2</sub>	0.0057	0.0008	0.0002	0.0001	0.0055	0.0008	0.0001	0.0001
H <sub>2</sub> O	0.0097	0.0022	0.0007	0.0003	0.0231	0.0049	0.0016	0.0007
CH <sub>4</sub>	0.0108	0.0029	0.0008	0.0003	0.0286	0.0057	0.0016	0.0006
C <sub>тв</sub>	0.0047	–	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> /CO	1.245	1.247	1.249	1.249	3.023	3.003	3.000	3.000
K <sub>p</sub>	0.73	0.46	0.33	0.27	0.26	0.33	0.46	0.73

Для реакции:



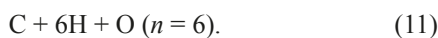
начальное состояние имеет вид:  $8C + 2H + 8O$  или в расчете на один моль С:



Для паровой конверсии углеводородов  $C_1-C_4$  при  $m = 1$   $n$  установление равновесия варьируется между 2.5 и 6, так как для реакции



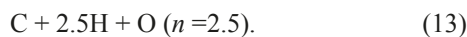
начальное состояние имеет вид:



Для реакции:

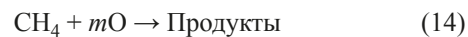


начальное состояние будет  $4C + 10H + 4O$  или в расчете на один моль С:



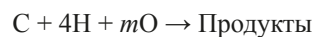
В табл. 3 представлены результаты расчета равновесного выхода продуктов в реакциях паровой и углекислотной конверсии углеводородов  $C_1-C_4$  в расчете на 1 моль С при  $n =$  от 0.25 до 6.0 при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа. Как видно из таблицы, при 1400–1800 К равновесный выход CO и H<sub>2</sub> практически соответствует стехиометрии реакции взаимодействия соответствующего углеводорода H<sub>2</sub>O или CO<sub>2</sub>. Такие компоненты, как H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> присутствуют в следовых количествах. При температурах ниже 1600 К в составе продуктов появляется C<sub>тв</sub> (в расчетах – графит), выход которого тем выше, чем меньше  $n$ .

Для реакций парциального окисления метана



$m$  изменяется обычно в пределах от ~1.1 до 1.5 ( $m = 2\psi$ , где  $\psi$  – мольное соотношение O<sub>2</sub>: CH<sub>4</sub>).

Данные по равновесному выходу продуктов реакции (14) или реакции



**Таблица 4.** Равновесный выход продуктов реакции  $C + 4H + mO \rightarrow$  Продукты в расчете на 1 моль углерода при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

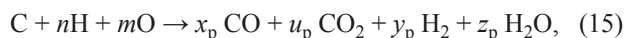
Выход, моль/моль С	Температура, К							
	1200	1400	1600	1800	1200	1400	1600	1800
	$m = 1.1$				$m = 1.3$			
CO	0.9677	0.9808	0.9854	0.9881	0.9168	0.9408	0.9540	0.9622
H <sub>2</sub>	1.9152	1.9186	1.9145	1.9114	1.7787	1.7590	1.7459	1.7374
CO <sub>2</sub>	0.0280	0.0190	0.0146	0.0119	0.0821	0.0592	0.0460	0.0378
H <sub>2</sub> O	0.0762	0.0811	0.0855	0.0881	0.2191	0.2409	0.2540	0.2622
CH <sub>4</sub>	0.0043	0.0002	<0.0001	–	0.0011	<0.0001	–	–
C <sub>ТВ</sub>	–	–	–	–	–	–	–	–
H <sub>2</sub> /CO	1.979	1.956	1.943	1.934	1.940	1.870	1.830	1.806
K <sub>p</sub>	0.727	0.458	0.332	0.261	0.727	0.459	0.331	0.260
	$m = 1.5$							
CO	0.8611	0.8977	0.9193	0.9329				
H <sub>2</sub>	1.6369	1.6023	1.5807	1.5668				
CO <sub>2</sub>	0.1384	0.1023	0.0807	0.0671				
H <sub>2</sub> O	0.3621	0.3977	0.4193	0.4329				
CH <sub>4</sub>	0.0005	<0.0001	–	–				
C <sub>ТВ</sub>	–	–	–	–				
H <sub>2</sub> /CO	1.901	1.785	1.719	1.680				
K <sub>p</sub>	0.726	0.459	0.331	0.260				

в расчете на 1 моль С при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа приведены в табл. 4.

Как следует из табл. 4, с увеличением  $m$  возрастает вклад продуктов глубокого окисления метана – H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> – и, соответственно снижается выход CO и H<sub>2</sub>. Одновременно снижается соотношение H<sub>2</sub>/CO. В рассматриваемом интервале температур C<sub>ТВ</sub> при равновесии отсутствует.

В табл. 3 и 4 приведены также рассчитанные на основании данных о распределении выхода компонентов реакции значения  $K_p = [H_2]_p[CO_2]_p/[CO]_p[H_2O]_p$  при достижении ею равновесия, которые при одинаковой температуре для всех рассматриваемых реакций равны и совпадают со значениями  $K_{eq}$  для реакции паровой конверсии CO. Так как данные по  $K_{eq}$  для этой реакции наиболее полно представлены в литературе, их можно использовать для расчета равновесия в других реакциях с участием этих же элементов при температурах выше 1400 К, в частности, для некаталитических реакций парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии.

Поэтому, для реакции:



где  $x_p, u_p, y_p, z_p$  – выход компонентов реакции при равновесии, последние могут быть определены путем составления баланса по каждому из элементов (три уравнения) и четвертого уравнения – соотношения концентраций при равновесии в заданных условиях, отражаемого выражением

$$[H_2]_p[CO_2]_p/[CO]_p[H_2O]_p = K_p = K_{eq}. \quad (16)$$

Балансовые уравнения по элементам:

для С:

$$x_p + u_p = 1, \quad (17)$$

для Н:

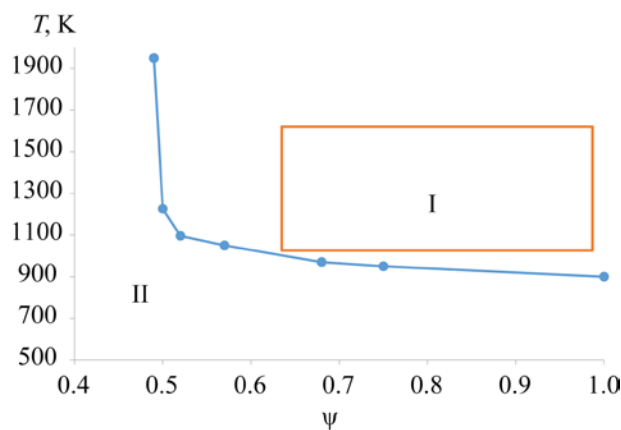
$$y_p + z_p = 0.5n, \quad (18)$$

для О:

$$x_p + 2u_p + z_p = m \quad (19)$$

уравнение константы равновесия:

$$K_p = u_p y_p / x_p z_p, \quad (20)$$



**Рис. 1.** Зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов  $C_{ТВ}$  при различных соотношениях  $O_2:CH_4$ . Область рабочих температур и значений  $\psi$ , при которых может осуществляться процесс матричной конверсии, условно представлена прямоугольником.

причем для некаталитических процессов в области температур 1400–1800 К  $K_p$  может быть определена по формуле (4) для реакции паровой конверсии CO:

$$K_p = K_{eq} = 0.0305e^{3811/T}. \quad (21)$$

Решение системы четырех уравнений (17)–(20) относительно значений  $x_p$ ,  $u_p$ ,  $y_p$ , и  $z_p$  дает искомые значения равновесного выхода каждого продукта при данной температуре и соотношениях  $n$  и  $m$ .

Отметим, что помимо рассмотренных выше 4-х процессов, к числу реакций с участием трех элементов C, H, O, равновесными продуктами в которых являются CO,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , относятся также реакции термического пиролиза и крекинга спиртов, эфиров, кетонов, альдегидов, органических кислот, углеводов и др. При равновесии распределение продуктов этих реакций, описываемое формулой (16), также соответствует константе равновесия реакции WGSR. Более того, реакция полного окисления метана  $CH_4 + 2O_2$  (для которой  $n = 4$  и  $m = 4$ ) в области температур 1200–1800 К, помимо  $CO_2$  и  $H_2O$ , содержит незначительные концентрации CO и  $H_2$  и также характеризуется равновесным распределением продуктов, соответствующем формуле (16).

### Критическая температура появления $C_{ТВ}$ в составе равновесных продуктов

Для всех рассматриваемых процессов характерна критическая температура, при которой в числе равновесных продуктов появляется  $C_{ТВ}$ . На рис. 1 представлена зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов  $C_{ТВ}$  (более 0.01 мольн. %) для процесса парциального окисления богатых метан-кислородных смесей при различных соотношениях  $\psi = O_2:CH_4$  [12].

Как следует из рис. 1, значение  $\psi = 0.5$  является граничным, при котором еще можно определить температурную границу, выше которой процесс получения синтез-газа не сопровождается сажеобразованием. При  $\psi < 0.5$  из-за недостатка кислорода всегда протекает термическая конверсия метана и CO, и во всем температурном интервале в качестве равновесного компонента присутствует  $C_{ТВ}$ . Даже небольшое увеличение  $\psi$  выше границы  $\psi = 0.5$  приводит к резкому уменьшению температуры, до которой в системе в качестве одного из продуктов отмечается выход  $C_{ТВ}$ . Так, если при  $\psi = 0.5$  расчетная температура, ниже которой начинается сажеобразование ( $T_{кр}$  сажеобразования), составляет ~1226 К, то уже при  $\psi = 0.52$  она более чем на 100 К ниже и составляет ~1096 К. Появлению в системе в качестве одного из продуктов  $C_{ТВ}$  предшествует появление в составе равновесных продуктов и постепенный рост по мере снижения температуры концентрации метана.

Из рис. 1 следует, что можно условно выделить две характерные области: первую – при  $\psi > 0.5$  и температурах выше 1000–1200 К (в зависимости от  $\psi$ ), когда в системе отсутствует  $C_{ТВ}$  (I), и вторую (II) – когда в системе этот компонент присутствует. Интервал рабочих температур и значений  $\psi$ , при которых целесообразно осуществлять парциальное окисление богатых метан-кислородных смесей, попадает в область I. В этой области при равновесии достигается практически полная конверсия кислорода и метана. Расчеты также показали, что для этой области характерно существенное влияние  $\psi$  на равновесный выход водорода и слабое влияние на его выход температуры (отмечается небольшое его снижение с ростом температуры при  $\psi > 0.5$ ). Равновесный выход водорода достигает максимального значения при  $\psi = 0.5$  и не изменяется при дальнейшем уменьшении  $\psi$ , совпадая с равновес-

ным выходом водорода при термической конверсии метана  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{ТВ}} + 2\text{H}_2$ , то есть при  $\psi = 0$ .

Для реакции углекислотной конверсии метана (1) рассчитанные температуры начала появления в составе равновесных продуктов  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  в зависимости от соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  при  $P = 1$  атм представлены на рис. 2 (кривая 1). При повышении давления температуры начала появления в составе равновесных продуктов  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  возрастают, и кривая зависимости располагается выше (кривая 2).

Из рис. 2 видно, что по мере снижения соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$   $T_{\text{кр}}$  возрастает, при этом при соотношении  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  чуть меньше единицы  $T_{\text{кр}}$  сажеобразование резко возрастает и будет наблюдаться при любой практически значимой температуре (из-за нехватки кислорода от молекул  $\text{CO}_2$  на полную конверсию метана и появления в системе непрореагировавшего метана). Ниже значений температур, ограниченных линиями 1 или 2 (в зависимости от давления), находится участок I – область реакции, сопровождаемой сажеобразованием, выше – участок II – область без сажеобразования.

Паровая конверсия метана при соотношениях  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 \geq 1$  протекает без побочного образования  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  [13].

### Кинетика некаталитических процессов конверсии углеводородов и WGSР при 1400–1800 К

#### Кинетика прямой и обратной некаталитических реакций WGSР

Высокая степень превращения  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  для прямой реакции паровой конверсии  $\text{CO}$  (1) достигается при низких температурах. Большая практическая роль этой реакции в каталитических процессах, проводимых, как правило, при температурах ниже 873 К, стала причиной значительного числа исследований каталитической версии этого процесса [3, 14]. В последние годы, в связи с интересом к высокотемпературным некаталитическим процессам переработки углеводородных газов, стали актуальными кинетические исследования прямой и обратной некаталитической WGSР в этих условиях. Аналитический обзор данных по кинетике реакции WGSР при повышенных температурах представлен в работах F. Bustamante с соавторами [15, 16]. При исследовании кинетики высокотемпе-

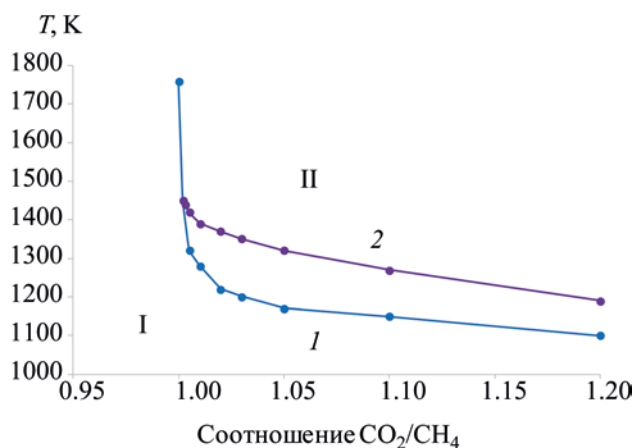
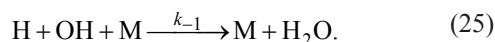
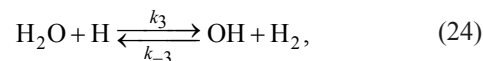
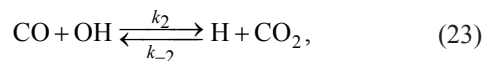
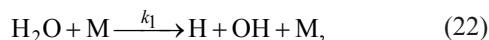


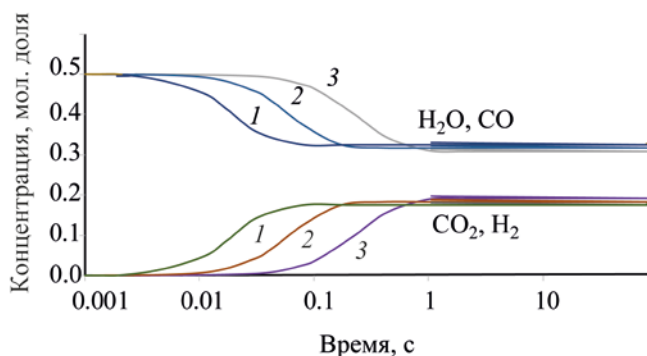
Рис. 2. Зависимость температуры появления в составе равновесных продуктов  $\text{C}_{\text{ТВ}}$  от соотношения  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  для реакции углекислотной конверсии метана. Давление: 1 – 1 атм; 2 – 10 атм.

ратурной (1070–1134 К) реакции WGSР в пустом кварцевом реакторе и кварцевом реакторе, заполненном частицами кварца, было установлено, что при невысокой конверсии степенное выражение для скорости реакции соответствовало механизму Брэдфорда и не зависело от давления.

Брэдфорд [17] предложил простой газофазный механизм для паровой конверсии  $\text{CO}$ , представленный ниже, который для прямой реакции является механизмом цепной реакции. Реакция (22) обеспечивает инициирование цепи при взаимодействии  $\text{H}_2\text{O}$  с любой молекулой в газовой фазе (обозначенной M). Реакции (23) и (24) представляют собой стадии продолжения цепи, тогда как реакция (25) представляет собой стадию ее обрыва.



В приближении стационарных концентраций носителей цепи H и OH в условиях низкой конверсии выражение для скорости реакции.



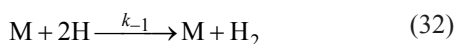
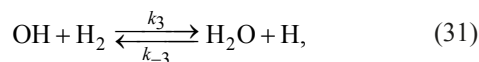
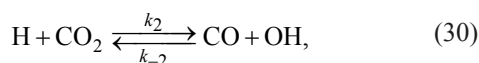
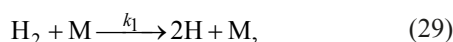
**Рис. 3.** Изменение состава газовой смеси при некаталитической паровой конверсии CO в изотермических условиях.  $H_2O/CO = 1:1$ . Температура: 1 – 1700, 2 – 1600, 3 – 1500 К.

$$r = \frac{d[CO_2]}{dt} = \left[ \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 k_3 \right]^{0.5} [CO]^{0.5} [H_2O], \quad (26)$$

$$k = \left[ \frac{k_1}{k_{-1}} k_2 k_3 \right]^{0.5}, \quad (27)$$

$$r = \frac{d[CO_2]}{dt} = k [CO]^{0.5} [H_2O]. \quad (28)$$

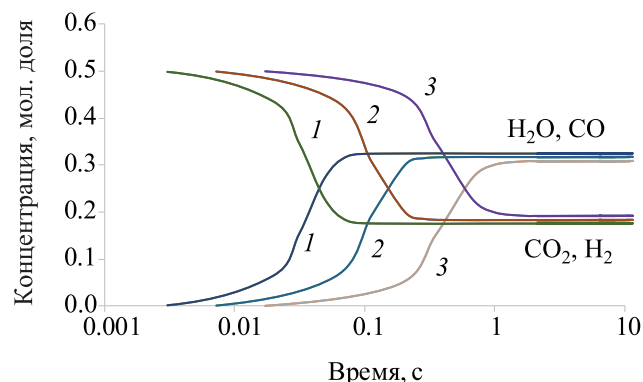
Аналогично для высокотемпературной обратной реакции паровой конверсии CO:



и в условиях низкой конверсии скорость реакции:

$$r = \frac{d[CO]}{dt} = \left[ \frac{k_1}{k_{-1}} \right]^{0.5} k_2 [H_2]^{0.5} [CO_2] \quad (33)$$

или



**Рис. 4.** Изменение состава газовой смеси в ходе некаталитической обратной реакции паровой конверсии CO в изотермическом режиме.  $CO_2/H_2=1:1$ . Температура: 1 – 1700, 2 – 1600, 3 – 1500 К.

$$r = \frac{d[CO]}{dt} = k [H_2]^{0.5} [CO_2]. \quad (34)$$

Для любого значения конверсии в соответствии с механизмом Брэдфорда скорость реакции паровой конверсии CO описывается выражением:

$$r = \frac{d[CO]}{dt} = k_2 [CO_2][H] - k_{-2} [CO][OH]. \quad (35)$$

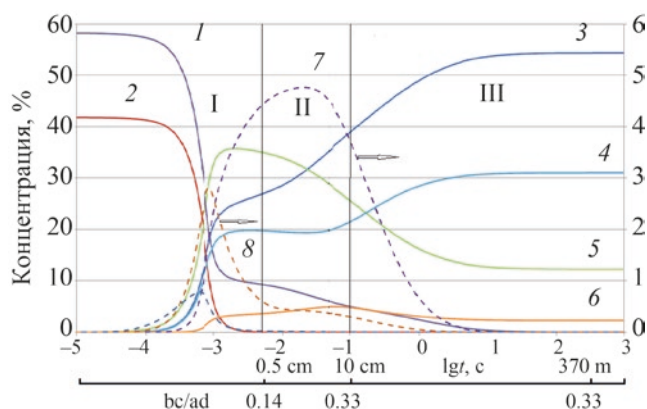
Показано, что кинетическое описание реакции с использованием более подробного перечня элементарных реакций и компонентов, используемых в современных программах по кинетическому моделированию окислительной конверсии метана, дает результаты, почти идентичные механизму Брэдфорда [16].

В [10] нами было проведено моделирование кинетики реакции паровой конверсии CO при 1600 К. На рис. 3 представлены результаты моделирования в более широком интервале температур, демонстрирующие сокращение периода индукции этой реакции при повышении температуры.

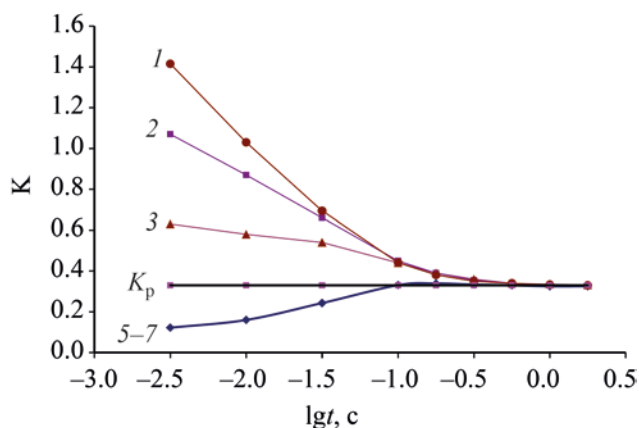
Кинетическое моделирование обратной некаталитической реакции WGSR при температурах 1500–1700 К (рис. 4) свидетельствует о том, что и эта реакция также имеет значительный период индукции, сокращающийся при увеличении температуры.

Таким образом, представленные результаты кинетического моделирования указывают на наличие





**Рис. 5.** Кинетические кривые изменения концентрации компонентов в реакции парциального окисления метана в изотермическом режиме при объемном соотношении  $O_2/CH_4 = 0.72:1$  и температуре 1600 К: 1 –  $CH_4$ , 2 –  $O_2$ , 3 –  $H_2$ , 4 –  $CO$ , 5 –  $H_2O$ , 6 –  $CO_2$ , 7 –  $C_2H_2$ , 8 –  $C_2H_4$ .  $bc/ad = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$ .



**Рис. 6.** Изменение величины  $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$  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.

периода индукции как у прямой, так и у обратной реакции паровой конверсии  $CO$ , и быстрое достижение равновесия при временах в диапазоне 0.1–1 с. Период индукции прямой и обратной реакций можно существенно сократить введением добавок некоторых соединений, например,  $C_2H_6$ .

### Кинетика достижения равновесия в процессах парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии метана

#### Парциальное окисление метана

Ранее кинетическим моделированием нами было показано [18], что при гомогенном парциальном окислении метана можно выделить три этапа протекания этого процесса (рис. 5).

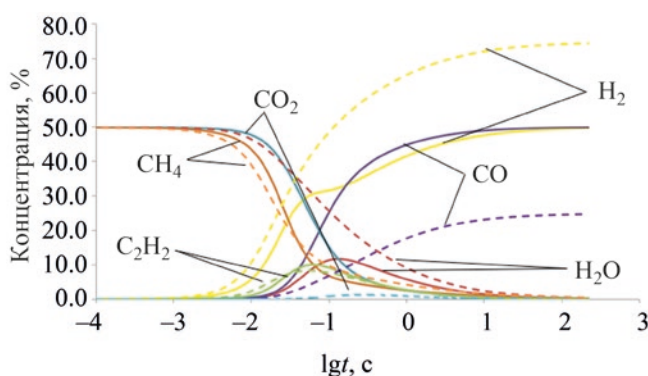
Первоначальная стадия быстрых реакций с участием кислорода (I) – зона пламени – завершается за очень малые времена (при 1600 К – около  $5 \times 10^{-3}$  с) его практически полной конверсией и образованием таких основных продуктов, как  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ . Газовая смесь, содержащая эти компоненты плюс непрореагировавший метан, поступает в послепламенную 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 отсутствие кислорода протекают более медленные реакции. На этих стадиях активным конвертирующим агентом становятся пары  $H_2O$ , количество которых в этой зоне снижается на 15–20%. Если на выходе из зоны пламени величина  $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$  далека от значения  $K_p$  при данной температуре (рис. 6), то по мере протекания реакций в послепламенной зоне (II), при временах  $\sim 0.1$  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.

На рис. 6 показано изменение величины  $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$  в ходе парциального окисления метана при 1600 К (кривая 4). На этом же рисунке показано изменение  $K_t$  при проведении в тех же условиях парциального окисления метана в присутствии добавок  $CO_2$  (кривые 1–3) и  $H_2O$  (кривые 5–7).

Как видно, при температуре 1600 К при парциальном окислении метана значения  $K_t = ([CO_2][H_2])/([CO][H_2O])$  на выходе из зоны горения меньше величины  $K_p = K_{eq} = 0.33$ , что указывает на



**Рис. 7.** Кинетические кривые углекислотной (сплошные линии) и паровой (пунктирные линии) конверсии метана в изотермических условиях при  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$  и  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ .  $T = 1600 \text{ K}$  [11].

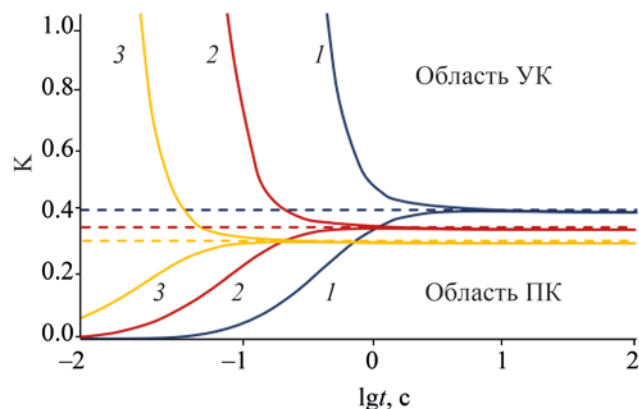
достижение равновесия реакции в этом случае за счет прямой реакции паровой конверсии CO. Аналогично достигается выход на равновесие и при проведении процесса в присутствии добавок  $\text{H}_2\text{O}$ .

При проведении парциального окисления метана в присутствии добавок  $\text{CO}_2$  значения  $K = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}])$  при  $\lg t \leq -2.5$  и соотношениях  $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4] > 0.5$  существенно выше константы равновесия реакции (17), что приводит к возможности протекания в этих условиях обратной реакции паровой конверсии CO. Отметим, что такой характер зависимости величины  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}])$  от соотношения  $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4]$  свидетельствует, что при соотношении  $[\text{CO}_2]:[\text{CH}_4]$  около 0.23 (при 1600 K) процесс в послепламенной зоне может протекать таким образом, что  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]) \approx 0.33$ , то есть при кажущемся равновесии во всей послепламенной зоне, хотя текущие концентрации продуктов реакции продолжают изменяться во времени.

#### Процессы углекислотной и паровой конверсии

На рис. 7 представлены результаты моделирования кинетики паровой и углекислотной конверсии метана при 1600 K для изотермических условий модели «plug flow reactor».

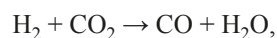
Как видно, при углекислотной и паровой конверсии (УК и ПК) метана при небольших временах пребывания от  $10^{-3}$  до  $\sim 10^{-2}$  с протекает только пиролиз метана с последовательным образовани-



**Рис. 8.** Изменение величины  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}])$  в ходе углекислотной конверсии (УК) и паровой конверсий (ПК) метана при: 1 – 1700 K; 2 – 1600 K; 3 – 1500 K.

ем этилена и ацетилена.  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в этот период практически не расходуются. Их заметный расход начинается при времени реакции  $> 10^{-2}$  с, когда в реакционной смеси появляется значительная концентрация ацетилена. При конверсии  $\sim 80\%$  метана концентрация ацетилена достигает максимума и далее снижается. В работе [19] нами было проведено сопоставление кинетики конверсии метана в процессах паровой и углекислотной конверсии метана с кинетикой его конверсии при термическом пиролизе, которое показало, что во всех рассматриваемых случаях конверсия метана протекает практически одинаково и за одно и то же время. Основным первичным продуктом, наряду с водородом, является ацетилен. При этом при паровой и углекислотной конверсии изменение концентрации воды и углекислого газа, соответственно, протекают с заметной задержкой по отношению к изменению концентрации метана, то есть их конверсия начинает активно протекать уже после накопления в системе радикалов H.

При углекислотной конверсии метана образовавшийся в результате пиролиза метана водород может вступать в обратную реакцию водяного газа (см. уравнение (1)):



и из-за высокой концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  на начальном этапе процесса  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]) > K_{\text{eq}}$  (рис. 8, область УК). По мере его конверсии

концентрация  $\text{CO}_2$  уменьшается, а концентрации  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  увеличиваются, и  $K_t$  стремится к  $K_{\text{eq}}$ .

Снижение концентрации  $\text{CO}_2$  обуславливается также протекающей одновременно с обратной реакцией паровой конверсии  $\text{CO}$  его реакцией с ацетиленом. В результате, текущее значение отношения  $K_t$  на промежуточном этапе конверсии достигает значения  $K_{\text{eq}}$ , и процесс дальнейшей конверсии  $\text{CO}_2$  и ацетилена протекает при текущих значениях отношения  $K_t$ , соответствующих равновесному значению  $K_{\text{eq}}$ .

При паровой конверсии метана начальное значение отношения  $K_t \approx 0$ . В результате роста концентрации  $\text{H}_2$  и реакции между  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ , образующимися при паровой конверсии ацетилена,  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}])$  начинает возрастать (рис. 8, область ПК), и текущее значение отношения  $K_t$  на промежуточном этапе конверсии достигает значения  $K_p$ . Процесс дальнейшей конверсии  $\text{H}_2\text{O}$  и ацетилена протекает при текущих значениях  $K_p$  близких  $K_{\text{eq}}$ .

Конечно, отнесение установленных особенностей рассматриваемых процессов к реакции паровой конверсии  $\text{CO}$  является формальным, так как в реагирующей системе присутствует большое число различных радикалов, обеспечивающих протекание разнообразных реакций, но отмеченные выше характерные для WGSР процессы могут превалировать.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсий метана, также как и паровая конверсия  $\text{CO}$  – это реакции с участием трех элементов –  $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ , и получаемые в результате конверсии газовые смеси при температурах 1400–1800 К при равновесии в качестве основных продуктов могут содержать в газовой фазе только  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , распределение которых соответствует константе равновесия  $K_{\text{eq}}$  реакции паровой конверсии  $\text{CO}$ . При заданном начальном содержании элементов  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  и  $\text{O}$  равновесный выход каждого из обозначенных четырех продуктов определяется системой из четырех уравнений, три из которых – уравнения баланса по каждому из элементов ( $\text{C}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ), а четвертое уравнение – это выражение  $K_p = [\text{H}_2]_p[\text{CO}_2]_p/[\text{CO}]_p[\text{H}_2\text{O}]_p = K_{\text{eq}}$ .

При некоторых начальных соотношениях  $\text{C}:\text{H}:\text{O}$  и условиях проведения процесса в качестве равновесного продукта в системе может наблюдаться также появление твердофазного углерода  $\text{C}_{\text{тв}}$ .

Для кинетических кривых, описывающих прямую и обратную реакции паровой конверсии  $\text{CO}$ , характерно наличие индукционного периода, который можно существенно сократить введением определенных добавок. Некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсий метана начинаются при концентрациях  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , далеких от их равновесных значений, так что для парциального окисления и паровой конверсий метана  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]) < K_{\text{eq}}$ , а для углекислотной конверсии  $K_t = ([\text{CO}_2][\text{H}_2])/([\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]) > K_{\text{eq}}$ . На этой стадии процесса существенную роль могут играть элементарные реакции, характерные для прямой и обратной реакций паровой конверсии  $\text{CO}$ . Затем в еще далеком от завершения процессе текущее значение  $K_t$  достигает значения  $K_p \approx K_{\text{eq}}$ , и дальнейшая конверсия непрореагировавших  $\text{CH}_4$  и ацетилена протекает при текущих значениях  $K_p$  близких  $K_{\text{eq}}$ .

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы № 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (Номер гос. регистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 0082-2019-0014 (ФИЦ ХФ РАН) (Номер гос. регистрации АААА-А20-120020590084-9).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов Игорь Владимирович является действующим зам. гл. редактора журнала «Нефтехимия».

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Зимин Ярослав Сергеевич, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3645-9361>

Бузилло Эммануэль, магистрант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3456-0351>

Никитин Алексей Витальевич, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

Седов Игорь Владимирович, зав. отделом, 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. *Haber F. and Richard F.* Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1904. № 38. S. 5–64. <https://doi.org/10.1002/zaac.19040380103>
2. *Ashok Jangam, Sonali Das, Dewangan N., Plaifa Hongmanorom P., Wai Ming Hui, Sibudjing Kawi.* Conversion of CO<sub>2</sub> to C<sub>1</sub> chemicals: Catalyst design, kinetics and mechanism aspects of the reactions // *Catalysis Today* 2020. V. 358. P. 3–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.049>
3. *Byron Smith R.J., Muruganandam L., Murthy Shekhar Shantha.* A review of the water gas shift reaction kinetics // *Intern. J. of Chemical Reactor Engineering.* 2010. V. 8. № 1. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>
4. *Trusov B.G.* Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics.* 2002. P. 483.
5. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* Oxidation of C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // *Energy Fuel.* 2010. V. 24. № 3. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
6. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/> (дата обращения 21 декабря 2020)
7. *Zhang Q., Wang J.F., Wang T.F.* Effect of ethane and propane addition on acetylene production in the partial oxidation process of methane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 5174–5184. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00406>
8. *Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L.* Selective oxy cracking 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. I. 122706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
9. Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd., <http://www.kintechlab.com> (дата обращения 21 сентября 2021)
10. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // *Chem. Engineering Research and Design.* 2021. V. 175. № 11. P. 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
11. *Savchenko V.I., Zimin Y.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. of CO<sub>2</sub> Utilization.* 2021. V. 47. № 5. I. 101490. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
12. *Savchenko V.I., Shapovalova O.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S., Sedov I.V.* Analysis of the fundamental aspects of oxidation of rich methane mixtures in matrix-type converters // *Russian J. of Applied Chemistry.* 2018. V. 91. V. 9. P. 1501–1513.
13. *Savchenko V.I., Zimin Y.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>
14. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2014. № 39. P. 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
15. *Bustamante F., Enick R.M., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Cugini A.V., Morreale B.D., Ciocco M.V.* Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics. // *AIChE J.* 2005. № 51. P. 1440–1454. <https://doi.org/10.1002/aic.10396>
16. *Bustamante F., Enick R.M., Cugini A.V., Killmeyer R.P., Howard B.H., Rothenberger K.S., Ciocco M.V., Morreale B.D., Chattopadhyay S., Shi S.* High temperature kinetics of the homogeneous reverse water-gas shift reaction // *AIChE J.* 2004. № 50. P. 1028–1041. <https://doi.org/10.1002/aic.10099>
17. *Bradford B.W.* The water-gas reaction in low-pressure explosions // *J. Chem. Soc.* 1933. P. 1557–1563.
18. *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. P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>
19. *Busillo E., Savchenko V.I., Arutyunov V.S.* On the mechanism of methane conversion in the noncatalytic processes of its thermal pyrolysis and steam and carbon dioxide reforming // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. P. 1–5. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110037> [Бузилло Е., Савченко В.И., Арутюнов В.С. О механизме метана в некаталитических процессах его термического пиролиза и пароуглеродистого риформинга. Нефтехимия. 2021. Т. 61. С. 1–6. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110037>].