

НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ЭМИССИИ CO₂ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

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

¹ Институт проблем химической физики РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,

119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

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

Поступила в Редакцию 29 июля 2022 г.

После доработки 12 октября 2022 г.

Принята к публикации 15 ноября 2022 г.

Разработка некаталитических методов переработки углеводородных газов — важный путь повышения эффективности газохимических процессов и снижения их энергопотребления. В статье представлены результаты термодинамического и кинетического моделирования некаталитических процессов парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии метана в области температур 1400–1800 К и анализ процесса получения синтез-газа матричной конверсией богатых метанокислородных смесей. Сравнение кинетических расчетов с экспериментальными данными показало возможность использования литературных моделей для описания процесса матричной конверсии метана. Обсуждена возможность создания на основе некаталитического парциального окисления углеводородов высокоэффективной технологии получения синтез-газа без эмиссии CO₂ в окружающую среду.

Ключевые слова: некаталитические процессы; парциальное окисление; паровой риформинг; углекислотный риформинг; синтез-газ; матричная конверсия; снижение эмиссии CO₂

DOI: 10.31857/S0044461822080126; EDN: NYCXNF

Увеличение объемов использования природного газа в качестве газохимического сырья и повышение внимания к экологическим проблемам, особенно ужесточение требований по выбросам CO₂, делают востребованной разработку высокоэффективных процессов получения синтез-газа без эмиссии CO₂ 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.

В последние годы предложено и исследовано несколько альтернативных процессов конверсии природного газа. Среди них можно отметить разработку

энергохимических технологий на основе газопоршневых и ракетных двигателей, использование высокотемпературных керамических мембран, например фильтрационного горения [1], окисления метана оксидами металлов [2], процессов кратковременного катализа [3] и др. Однако, несмотря на создание ряда достаточно крупных демонстрационных или пилотных установок, ни один из этих процессов пока не достиг промышленного уровня.

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:



Практическое осуществление такого процесса возможно при работе с богатыми метаноокислородными (метановоздушными) смесями, мольное отношение кислорода к метану в которых составляет около 0.6.

В отличие от каталитических процессов, осуществляемых при температурах около 1200 К [3, 4], в некаталитических процессах необходимо поддерживать температуру 1400–1800 К, при которой некаталитические процессы парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов протекают с приемлемой для создания эффективной технологии скоростью.

В настоящее время предложен и активно исследуется процесс некаталитического парциального окисления углеводородных газов в синтез-газ с использованием рекуперативных теплообменных матриц [5–7].

В основе матричной конверсии лежит принцип предварительного подогрева реагентов за счет рекуперации тепла продуктов конверсии к свежим реагентам непосредственно в процессе конверсии, без использования внешних теплообменных устройств. В матричном конверторе парциальное окисление газа протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала.

Исходная смесь подается через проницаемую матрицу в зону горения. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы фронт пламени стабилизируется на расстоянии 1.5–2 мм от поверхности, а внутренняя поверхность матрицы разогревается до 1200–1300 К. При этом почти до такой же температуры разогревается свежая газовая смесь, поступающая из матрицы во фронт пламени, в то время как температура продуктов конверсии снижается до 1500–1600 К. В этом случае благодаря эффективной рекуперации тепла продуктов реализуется горение в так называемом «сверхадиабатическом» режиме, а температура фронта пламени превышает адиабатическую температуру горения для данного состава реагентов. Это позволяет поддерживать устойчивое окисление богатых смесей, невозможное в других типах риформеров, и получать высокий выход синтез-газа [7].

Цель работы — исследование процесса получения синтез-газа матричной конверсией и обсуждение возможности создания на его основе технологии получения синтез-газа без эмиссии CO_2 в окружающую среду.

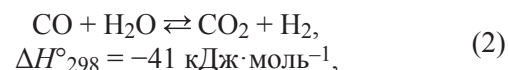
Экспериментальная часть

Термодинамический анализ распределения продуктов для некаталитических реакций паровой конверсии CO или WGSR (Water Gas Shift Reaction), парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии углеводородов проводили с использованием программы Terra [8]. Для кинетических расчетов использовали кинетическую схему окисления легких углеводородов [9],* корректность которой подтверждена моделированием производства ацетилена парциальным окислением метана [10] в условиях, аналогичных условиям данной работы, а также нашими экспериментами по селективному окислению попутных нефтяных газов [11]. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие между экспериментальными результатами и моделированием.

Описание экспериментальной установки матричной конверсии и методики проведения на ней экспериментальных работ приведено в [7].

Обсуждение результатов

Термодинамический анализ. В важнейших некаталитических процессах конверсии природного газа и углеводородов, таких как их парциальное окисление, паровая и углекислотная конверсия, основными конечными продуктами являются CO, H_2 , CO_2 , H_2O , и их распределение в ходе процесса и по его завершении является важной технологической характеристикой. Хотя процессы некаталитической конверсии углеводородов контролируются преимущественно кинетическими факторами, однако при высокой температуре, необходимой для их протекания, и достаточном времени реакции распределение продуктов стремится к равновесному составу. Аналогичный компонентный состав продуктов характерен и для хорошо изученной реакции паровой конверсии CO:



равновесное распределение компонентов в которой определяется константой равновесия

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]} \quad (1)$$

Все соединения, участвующие в реакциях, состоят из атомов C, H и O, равновесными газофазными сое-

* NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads>

динениями при температурах 1400–1800 К являются CO, H₂, H₂O и CO₂, между которыми и распределены при равновесии эти атомы. Так как при равновесии распределение продуктов не зависит от пути реакции и полностью определяется начальным соотношением атомов С, Н и О, то возможно представление равновесного распределения рассматриваемых реакций через элементы в форме выражений



В таком случае можно рассмотреть общие закономерности установления равновесия в системе (4), где n и m изменяются в определенных пределах — от 0.25 до 6 и 1 до 2 соответственно, а не рассматривать равновесие для каждой из протекающих в системе реакций. Поэтому для реакции



где x_p, u_p, y_p, z_p — выходы компонентов реакции при равновесии, выходы компонентов могут быть определены путем составления баланса по каждому из элементов (III)–(V) и с использованием уравнения (II) — соотношения концентраций при равновесии в заданных условиях:

$$[\text{H}_2]_p [\text{CO}_2]_p / [\text{CO}]_p [\text{H}_2\text{O}]_p = K_p = K_{\text{eq}}. \quad (\text{II})$$

Балансовые уравнения по элементам:

$$\text{для С: } x_p + u_p = 1, \quad (\text{III})$$

$$\text{для Н: } y_p + z_p = 0.5n, \quad (\text{IV})$$

$$\text{для О: } x_p + 2u_p + z_p = m. \quad (\text{V})$$

Уравнение константы равновесия

$$K_p = u_p y_p / x_p z_p, \quad (\text{VI})$$

причем K_p некаталитических процессов может быть определена по предложенным в литературе [12–18] уравнениям для реакции паровой конверсии CO, в

частности, для области температур 1400–1800 К по формуле

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

Решение системы четырех уравнений (III)–(VI) 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 для всех некаталитических процессов конверсии.

Важной особенностью равновесного распределения компонентов рассматриваемых некаталитических реакций является пороговая температура, при которой в числе равновесных продуктов появляется C_{ТВ} (табл 1).

При увеличении соотношения CH₄:O₂ температура появления в составе равновесных продуктов C_{ТВ} снижается (а при CH₄:O₂ → 1:2 горение метана протекает без образования C_{ТВ}). При увеличении давления при CH₄:O₂ ≥ 0.5 повышается и температура начала сажеобразования; это необходимо учитывать при выборе условий проведения парциального окисления углеводородов.

Детальный кинетический анализ. Как отмечено выше, процессы некаталитической конверсии углеводородов относятся к типу цепных разветвленных реакций и контролируются преимущественно кинетическими факторами. Выполненный в последние годы кинетический анализ рассматриваемых процессов методами детального кинетического моделирования с использованием различных механизмов: NUI Galway [9]*, San-Diego**, Konnov A. A. [14] и др. — показывает независимость основных выводов о последовательности превращения продуктов в рассматриваемых некаталитических процессах при температурах 1400–1800 К от выбора конкретной кинетической

* NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads>

** Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism> (дата обращения 30 апреля 2022).

Таблица 1

Температуры появления в составе равновесных продуктов частиц сажи для реакции парциального окисления CH₄ при различных соотношениях CH₄:O₂ при давлениях 1 и 10 атм

Температура, °С, при CH ₄ :O ₂									
Давление, атм	1:0.49	1:0.5	1:0.52	1:0.56	1:0.60	1:0.68	1:0.72	1:0.76	1:1
1	1952	1224	1096	1036	1005	963	948	932	846
10	1901	1230	1181	1132	1099	1051	1030	1012	869

модели и удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными.

Кинетика парциального окисления метана. При кинетическом моделировании гомогенного парциального окисления метана показано [15], что процесс парциального окисления протекает в три этапа (рис. 1).

Первоначальная стадия быстрых реакций с участием кислорода (I) — зона пламени — завершается за очень малое время (при 1600 К — около $5 \cdot 10^{-3}$ с) его практически полной конверсией и образованием таких основных продуктов, как CO, H₂, H₂O, C₂H₄, C₂H₂, CO₂. Газовая смесь, содержащая эти компоненты и непрореагировавший метан, поступает в послепламенную зону, в которой при температурах ~1600 К происходят 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 являются пары H₂O, количество которых в этой зоне за счет реакции паровой конверсии CO и взаимодействия с C₂H₂ снижается на 15–20%. При этом если на выходе из зоны пламени величина $K_t = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ далека от значения K_p при данной температуре (рис. 2), то по мере протекания реакций в послепламенной зоне (II) при времени ~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), т. е. в условиях, когда система в целом еще далека от равновесия.

На третьей стадии процесса отмечается также снижение концентрации образовавшегося CO₂ за

счет обратной реакции паровой конверсии CO и его взаимодействия с C₂H₂.

Кинетика процессов паровой и углекислотной конверсии углеводородов. Так как в послепламенной зоне большое значение приобретают процессы паровой и углекислотной конверсии углеводородов, кинетика этих реакций была рассмотрена нами более подробно [16, 17].

При углекислотной и паровой конверсии метана при небольшом времени пребывания от 10^{-3} до $\sim 10^{-2}$ с протекает только пиролиз метана с последовательным образованием этилена и ацетилена. CO₂ и H₂O в этот период практически не расходуются. Их заметный расход начинается при времени реакции $>10^{-2}$ с, когда в реакционной смеси появляется ацетилен в значительном количестве. При конверсии ~80% метана концентрация ацетилена достигает максимума и далее снижается. В работе [13] 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 по одинаковым маршрутам и за одно и то же время. Основным первичным продуктом наряду с водородом является ацетилен. При этом при паровой и углекислотной конверсии изменение концентрации H₂O и CO₂ соответственно протекает с заметной задержкой по отношению к изменению концентрации метана. Их конверсия начинает активно протекать уже после накопления в системе радикалов H•, приводя к образованию активных радикалов OH•.

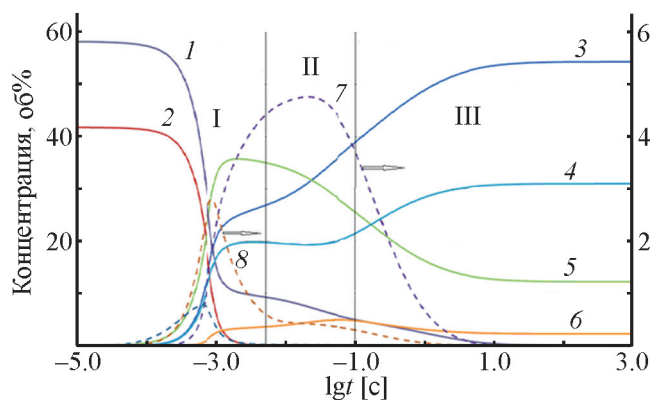


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации компонентов в реакции парциального окисления метана в изотермическом режиме при объемном соотношении $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0.72:1$ и $T = 1600$ К.

1 — CH₄, 2 — O₂, 3 — H₂, 4 — CO, 5 — H₂O, 6 — CO₂, 7 — C₂H₂, 8 — C₂H₄.

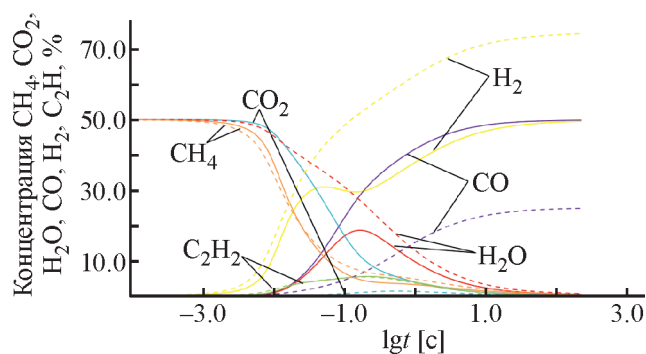
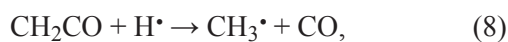


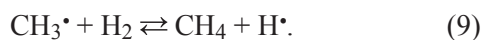
Рис. 2. Кинетика углекислотной (сплошные линии) и паровой (штриховые линии) конверсии метана в изотермических условиях при $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ и $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$, $T = 1600$ К [16].

Появление в результате взаимодействия H_2O и CO_2 с атомами H^\bullet радикалов OH^\bullet приводит к конверсии ацетилена по реакциям



что объясняет механизм паровой и углекислотной конверсии C_2H_2 , в результате которой его концентрация снижается, а выход CO и H_2 растет. Поэтому именно конверсия ацетилена, образующегося при окислении и пиролизе углеводородов, является ключевой стадией процессов углекислотной и паровой конверсии метана и в послепламенной зоне парциального окисления.

Следует отметить, что по мере увеличения в газовой фазе концентрации водорода пиролиз метана замедляется (рис. 3), возможно, из-за реакции



Поэтому при больших соотношениях $\text{H}_2:\text{CH}_4$, т. е. в области высокой степени превращения метана, избыток H_2 тормозит процесс пиролиза метана, и его медленный расход в конце процесса обусловлен расходом C_2H_2 в реакции с H_2O и CO_2 .

Экспериментальное исследование некаталитической матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ

На основе результатов термодинамического и кинетического моделирования некаталитических процессов проведены разработка и экспериментальное (табл. 2) исследование некаталитической матричной

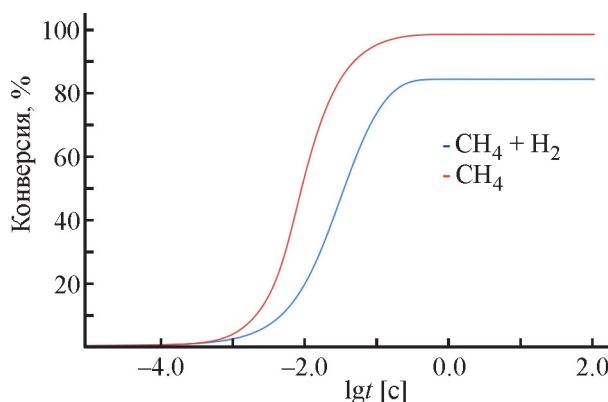


Рис. 3. Влияние добавки водорода на конверсию метана при его пиролизе при $T = 1700$ К.

конверсии углеводородов в синтез-газ. Задачей проводимых экспериментальных исследований было достижение максимальной конверсии метана и кислорода, максимального выхода H_2 и CO и оптимального отношения $\text{H}_2:\text{CO}$, которое составляло бы не менее 1.6–1.8, а также сопоставление расчетных и опытных данных по характеристикам процесса. Важнейшим параметром, определяющим основные характеристики процесса и состав получаемого синтез-газа, является отношение $\text{O}_2:\text{CH}_4$. Как показали проведенные исследования, его оптимальная величина лежит в пределах 0.68–0.72. При более низкой величине этого отношения снижается конверсия углеводородного газа и повышается вероятность сажеобразования. При более высокой величине снижаются выход и концентрация H_2 и CO в получаемом газе. Так как условия матричной конверсии углеводородных газов близки к условиям парциального окисления метана при получении ацетилена [18], в получаемых продуктах помимо CO и H_2 содержатся примеси продуктов термического пиролиза метана — преимущественно ацетилен, а также этилен, сажа и непрореагировавший метан.

В настоящее время технология отработана в масштабе демонстрационных установок с производительностью по входящему газу до $10 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (до $20 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ по водороду) (рис. 4).

Приведенное сопоставление экспериментальных результатов, результатов кинетического моделирования и результатов вычислений по формулам, приведенных в [19], показало хорошее совпадение концентраций основных продуктов окислительной конверсии метана — H_2 и CO — и некоторое завышение по сравнению с экспериментальными данными концентрации CO_2 , что, возможно, связано с потерей части CO_2 при конденсации водяного пара.

Таблица 2

Результаты испытаний демонстрационного конвертора и сопоставление экспериментальных и расчетных результатов

Расход, м ³ ·ч ⁻¹		O ₂ /CH ₄	H ₂ /CO	Конверсия, %		CO, мол. доля		H ₂ , мол. доля		CO ₂ , мол. доля	
CH ₄	O ₂			CH ₄	O ₂	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
5.5	3.8	0.69	1.8	78.4	98.4	0.30	0.29	0.51	0.50	0.07	0.06
5.5	4	0.73	1.8	81.3	99.3	0.30	0.30	0.53	0.52	0.06	0.05
5.5	3.8	0.69	1.7	78.7	99.3	0.30	0.29	0.51	0.50	0.06	0.06
5.3	3.8	0.72	1.7	85.5	99.6	0.31	0.31	0.53	0.53	0.07	0.06
5.3	3.8	0.72	1.7	87.9	100	0.31	0.31	0.55	0.54	0.06	0.06
5.3	3.8	0.72	1.7	89.0	100	0.32	0.32	0.54	0.55	0.06	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	85.7	99.9	0.32	0.32	0.53	0.53	0.06	0.06
5.3	3.8	0.72	1.7	90.2	100	0.32	0.32	0.55	0.55	0.07	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	88.8	100	0.32	0.32	0.55	0.55	0.06	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	87.5	100	0.32	0.32	0.55	0.54	0.06	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	89.0	100	0.32	0.32	0.55	0.55	0.06	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	85.7	99.9	0.32	0.32	0.53	0.53	0.07	0.06
5.3	3.8	0.72	1.7	90.2	100	0.32	0.32	0.55	0.56	0.05	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	88.8	100	0.32	0.32	0.55	0.55	0.05	0.05
5.3	3.8	0.72	1.7	87.5	100	0.32	0.32	0.54	0.54	0.06	0.05

Выход водорода и соотношение H₂:CO могут быть увеличены за счет паровой конверсии образовавшегося CO (реакции водяного газа). Показана возможность получения газа с содержанием водорода более 70 об% (в традиционных процессах — 75–80%) при снижении расхода топливного газа в несколько раз.

Снижение эмиссии CO₂ в окружающую среду при получении синтез-газа в конверторах матричного типа

Теоретическое и экспериментальное исследование кинетики некаталитического парциального окисления богатых метанокислородных смесей при температуре

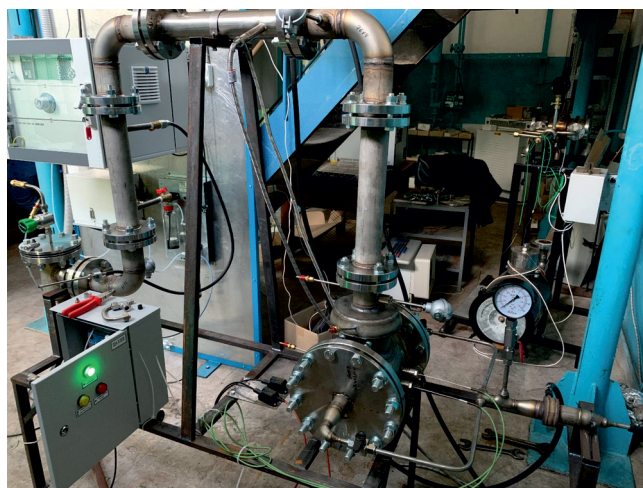


Рис. 4. Общий вид демонстрационной установки матричной конверсии природного газа в синтез-газ воздухом или кислородом с производительностью по входящему газу до 10 м³·ч⁻¹.

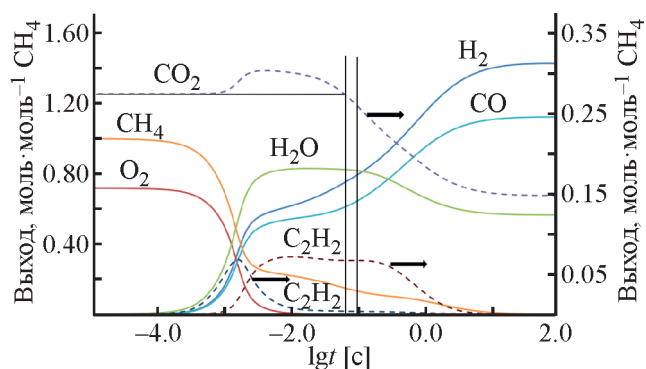


Рис. 5. Изменение состава продуктов в ходе парциального окисления метана с добавкой 0.275 моль CO_2 на 1 моль CH_4 в исходной смеси.

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. 5).

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 и может быть использован для получения диметилового эфира, в синтезе по Фишеру–Тропшу и других процессах.

Выводы

Развитие некаталитических технологий получения синтез-газа парциальным окислением метана, паровой и углекислотной конверсией углеводородных газов является перспективным направлением в газохимии. Среди этих процессов важное значение может иметь метод некаталитической конверсии углеводородов путем матричного парциального окисления с получением водорода и синтез-газа, который является принципиально новым и не имеет мировых аналогов.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что матричное окисление осуществляется в автотермическом режиме без использования внешних источников тепла или энергии, не требует катализа-

торов и обеспечивает удельную объемную производительность на порядок выше, чем при паровой конверсии, и получаемый синтез-газ имеет достаточно хороший состав для использования его в дальнейших процессах: H_2 — 50%, CO — 30%, CO_2 — 5%.

Кинетические расчеты показали, что при проведении процесса с добавками CO_2OH также является реагентом в исследуемых условиях. Это позволит существенно снизить эмиссию CO_2 в окружающую среду и снизить количество непредельных углеводородов, в частности ацетилена, в получаемом синтез-газе в 1.5–2 раза.

Финансирование работы

Результаты исследований, представленные в разделе «Термодинамический анализ», получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119022690098-3).

Результаты исследований, представленные в разделе «Детальный кинетический анализ», получены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040500068-0).

Результаты исследований, представленные в разделах «Экспериментальное исследование некаталитической матричной конверсии углеводородных газов в синтез-газ» и «Снижение эмиссии CO_2 в окружающую среду при получении синтез-газа в конверторах матричного типа», получены за счет средств Российского научного фонда (проект № 22-13-00324).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. И. Савченко — постановка задач исследования, проведение термодинамических расчетов, анализ результатов исследования; Я. С. Зимин — кинетическое моделирование химического процесса в программном пакете Chemical Workbench, обработка и анализ результатов расчета, проведение экспериментов на опытной установке матричной конверсии; А. В. Никитин — разработка алгоритма и программы кинетического расчета, проведение расчетов, проведение экспериментов на опытной установке матричной конверсии; В. С. Арутюнов — разработка алго-

ритма и методики проведения экспериментальных исследований; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования, отбор адекватных кинетических моделей.

Информация об авторах

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

Зимин Ярослав Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3645-9361>

Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

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

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

Седов Игорь Владимирович, к.х.н.

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

Список литературы

- [1] Chen C. M., Bennett D. L., Carolan M. F., Foster E. P., Schinski W. L., Taylor D. M. ITM syngas ceramic membrane technology for synthesis gas production // Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symp., June 6–10, Dalian, China. Studies in Surface Science and Catalysis. V. 147. Natural Gas Conversion VII / Eds. X. Bao and Y. Xu. Elsevier, 2004. P. 55.
- [2] Dorofeenko S. O., Polianczyk E. V. Gasification of pulverized coal in a counterflow moving bed filtration combustion reactor: In search of the optimum // Fuel. 2021. V. 291. ID 120255. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120255>
- [3] Локтев А. С., Мухин И. Е., Быков М. А., Садовников А. А., Осипов А. К., Дедов А. Г. Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 387–407. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030078> [Loktev A. S., Mukhin I. E., Bykov M. A., Sadovnikov A. A., Osipov A. K., Dedov A. G. Novel high-performance catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // Petrol. Chem. V. 62. N 5. P. 526–543. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020207>].
- [4] Zhang H., Sun Z., Hu Y. H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // Renewable Sustainable Energy Rev. 2021. V. 149. ID 111330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>
- [5] Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Sinev M. Yu., Shapovalova O. V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>
- [6] Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Rakhmetov A. N., Shapovalova O. V. 3D Matrix burners: A Method for small-scale syngas production // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. N 5. P. 1754–1759. <https://doi.org/10.1021/ie4022489>
- [7] Nikitin A., Ozerskii A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The Main parameters of the process and possible applications // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. ID 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>
- [8] Trusov B. G. Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics. 2002. P. 483.
- [9] Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J. Oxidation of C₁–C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // Energy Fuel. 2010. V. 24. N 3. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
- [10] 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>
- [11] 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. ID 122706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
- [12] Smith B., Loganathan M., Shantha M. S. A Review of the water gas shift reaction kinetics // Int. J. Chem. React. Eng. 2010. V. 8. ID R4. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>
- [13] Бузилло Э., Савченко В. И., Арутюнов В. С. О механизме конверсии метана в некаталитических процессах его термической, паровой и углекислотной конверсии // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 820–826. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060071> [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. Chem. 2021. V. 61. N 6. P. 820–826. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110037>].
- [14] Konnov A. A. Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons // 28th Symp. (Int.) on Combustion. 2000. P. 317. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/me.htm>
- [15] 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. V. 207 P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>

- [16] *Савченко В. И., Зимин Я. С., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.* Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C₁–C₄ // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 520–531.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121040079>
[*Savchenko V. I., Zimin Y. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Non-catalytic steam reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 4. P. 762–772.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>].
- [17] *Savchenko V. I., Zimin Y. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S.* Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 47. N 5. ID 101490.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
- [18] *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>
- [19] *Савченко В. И., Шаповалова О. В., Никитин А. В., Арутюнов В. С., Седов И. В.* Анализ закономерностей окисления богатых метановых смесей в конверторах матричного типа // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 9. С. 1332–1345.
<https://doi.org/10.1134/S0044461818090128>
[*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 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 9. P. 1501–1513.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218090136>].
-