

УДК 544.4:544.45

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВОДОРОДА, МОНООКСИДА УГЛЕРОДА, СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДЯНОГО ПАРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТРИЧНОЙ КОНВЕРСИИ БОГАТЫХ МЕТАН-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

© 2020 г. В. И. Савченко<sup>1, \*</sup>, А. В. Никитин<sup>1, 2</sup>, А. В. Озерский<sup>1, 2</sup>,  
Я. С. Зимин<sup>1, 2</sup>, И. В. Седов<sup>1, 3</sup>, В. С. Арутюнов<sup>1, 2, 3</sup>

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

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

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: vsavch@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.02.2020 г.

После доработки 05.03.2020 г.

Принята к публикации 11.03.2020 г.

Проведено экспериментальное исследование и детальное кинетическое моделирование характеристик процесса матричной конверсии метан-кислородной смеси при введении в нее добавок водорода, монооксида углерода, синтез-газа и водяного пара. Показано, что наиболее существенное влияние на состав продуктов оказывает добавка водяного пара, снижающая выход ацетилена и одновременно увеличивающая соотношение  $H_2/CO$ . Получено хорошее согласие экспериментальных результатов и кинетического моделирования.

*Ключевые слова:* парциальное окисление, природный газ, синтез-газ, моделирование

DOI: 10.31857/S0028242120040139

При конверсии (горении) богатых метан-кислородных смесей в конверторах матричного типа при температурах 1400–1600 К и мольных соотношениях метана и кислорода (1 : 0.6)–(0.8) [1–3] получают газовую смесь, содержащую  $H_2$  и CO в соотношении 1.7–1.75 с примесью  $CO_2$  (до 5 об. %), непрореагировавшего метана (до 8 об. %) и ацетилена (2–3 об. %), образующегося при пиролизе части метана [4]. Процесс сопровождается заметным сажеобразованием. Ацетилен является предшественником образования сажи и других продуктов конденсации, поэтому снижение его содержания в получаемом газе является важной технологической задачей. Одним из эффективных способов снижения образования ацетилена в процессе горения богатых метан-кислородных смесей является добавка водяного пара [5, 6]. Было интересно исследовать влияние на характеристики процесса, особенно на содержание ацетилена в получаемом синтез-газе, и других добавок, в частности, основных продуктов процесса: водорода, CO и самого синтез-газа.

Известно [7–12], что добавки водорода промотируют горение углеводородов (УВ) в двигателях внутреннего сгорания. Присадки водорода к топливо-воздушным смесям позволяют существенно

расширить пределы воспламенения, что обеспечивает снижение расхода основного топлива, особенно на малых нагрузках и режиме холостого хода, снижение выбросов несгоревших УВ и оксидов азота. Аналогично действие и синтез-газа.

Влияние синтез-газа,  $H_2$  и CO на горение богатых метан-кислородных смесей исследовали в работах [13, 14], в которых показано, что в условиях установки статического типа при воспламенении с помощью пережигаемой проволоки или форкамерном зажигании при давлении 1.5 МПа и начальной температуре 300°C эти добавки снижают сажеобразование и повышают степень превращения метана до 99.5–99.7%. Проведенное автором [15] сравнение результатов гомогенного парциального окисления метан-кислородных смесей с  $\alpha = [O_2]/2[CH_4] = 0.35$  в различных реакторах, представленное в табл. 1, показало, что в условиях проточных установок различного типа показатели процесса существенно отличны от характеристик исследованного статического реактора и сопоставимы с представленными выше аналогичными характеристиками для процесса матричной конверсии.

Гомогенная конверсия богатых метан-кислородных смесей в присутствии паров воды позво-

**Таблица 1.** Сравнение состава смесей, получаемых при гомогенном парциальном окислении метан-кислородных смесей с  $\alpha = 0.35$  в реакторах различного типа по данным работ [2 и 15]

Соединение	Концентрация, об. %				
	статический реактор	проточный реактор	реактор с критическим сечением на базе ЖРД*	реактор с критическим сечением и с турбулизатором на базе ЖРД	матричный конвертор
H <sub>2</sub>	62.7	38.3	49.9	53.4	54.3
CO	33.8	25.6	26.0	28.3	31.3
CO <sub>2</sub>	2.7	7.4	6.4	7.1	5.3
CH <sub>4</sub>	0.8	22.7	11.6	6.1	7.2
O <sub>2</sub>	–	2.4	2	1.0	–
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	–	0.2	0.2	0.1	–
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	–	1.6	2.0	1.3	0.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	–	1.9	1.8	2.8	1.3
H <sub>2</sub> /CO	1.9	1.5	1.9	1.9	1.7
CO/CO <sub>2</sub>	12.5	3.5	4.1	4.0	5.9

\* ЖРД – жидкостной ракетный двигатель.

ляет существенно снизить сажеобразование при получении синтез-газа методом автотермического риформинга (ATR). Однако влияние паров воды на закономерности некаталитического гомогенного окисления таких смесей при высоких температурах в литературе освещено недостаточно.

Цель данной работы – теоретическое и экспериментальное исследование влияния добавок водорода, CO, синтез-газа и водяного пара на характеристики матричной конверсии богатых метан–кислородных смесей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термодинамический анализ распределения продуктов проводился с использованием программы “Терра”. В кинетических расчетах использовали механизм Curnan et al. [17], расчеты проводили в программной среде Chemical Workbench для модели plug flow reactor [18] при изотермических условиях.

Эксперименты проводили на лабораторном конверторе, включающем два симметрично расположенных друг напротив друга матричных блока. Подобный дизайн конверторов был описан ранее в работах [1–5, 19]. В качестве окислителя использовали технический кислород (ГОСТ 5583–78). Расход метан-кислородной смеси составлял 10.3 мл/с (коэффициент избытка окислителя  $\alpha \sim 0.5$ ). Объем добавок водорода и монооксида углерода в исходную смесь варьировали, соответственно, от 0 до 25% и от 0 до 15% относительно расхода метана. Анализ газообразных реагентов и продуктов проводили на газовом хроматографе “Кристалл 5000 М” с тремя параллельными аналитическими

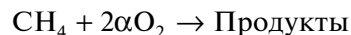
каналами, позволяющими одновременно регистрировать все основные компоненты газа. Погрешность измерения составляла 6 отн. %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Термодинамический анализ

Реальное распределение продуктов при матричной конверсии углеводородных газов определяется кинетическими закономерностями окисления, протекающего по сложному радикально-разветвленному механизму. Однако предварительный термодинамический анализ позволяет оценить предельные концентрации продуктов, которые могут образовываться при достижении равновесия в заданных условиях проведения процесса.

С использованием программы “Терра” [16] рассчитано распределение равновесной концентрации продуктов в системе:



без добавок и с добавками H<sub>2</sub>, CO и синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO = 1.7) в изотермических условиях.

В табл. 2 представлены данные расчета равновесного выхода компонентов реакции в системе CH<sub>4</sub> + 0.72 O<sub>2</sub> + добавки → продукты при температуре 1600 К, величины  $K_p = \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$ , а также важнейшего технологического параметра – соотношения  $k_p = \frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$ .

Как видно из табл. 2, при добавлении к исходным реагентам синтез-газа с соотношением H<sub>2</sub>/CO, близком к получаемому в продуктах при равнове-

**Таблица 2.** Равновесный выход компонентов реакции в системе:  $\text{CH}_4 + 0.72 \text{O}_2 + \text{добавки} \rightarrow \text{Продукты}$  при температуре 1600 К, моль на моль метана,  $K_p$  и соотношение  $k_p = [\text{H}_2/\text{CO}]$  ( $a = \text{CO}$ ;  $b = \text{H}_2$ ;  $c = \text{CO}_2$ ;  $d = \text{H}_2\text{O}$ )

Равновесный выход компонентов реакции, моль на моль метана	$\text{CH}_4 + 0.72 \text{O}_2 + \text{добавки}$					
	$a_p$	$b_p$	$c_p$	$d_p$	$K_p$	$k_p$
Без добавок	0.930	1.630	0.070	0.370	0.331	1.75
+0.25 CO + 0.425 H <sub>2</sub>	1.180	2.055	0.070	0.370	0.331	1.74
+0.25 CO	1.166	1.644	0.084	0.356	0.331	1.41
+0.425 H <sub>2</sub>	0.942	2.043	0.058	0.382	0.331	2.17
+1.0 H <sub>2</sub> O	0.798	1.702	0.202	1.298	0.331	2.13

сии, эта добавка не влияет на распределение продуктов. И это достаточно очевидно, так как при одних и тех же  $K_p$  и  $\text{H}_2/\text{CO}$  одинаковым должно быть и соотношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ .

Ввод в виде добавки отдельных компонентов синтез-газа, увеличивая равновесный выход этого компонента примерно на величину вводимой добавки, мало сказывается на равновесном выходе остальных продуктов, а постоянство величины  $K_p$  поддерживается за счет изменения малой по значению величины выхода  $\text{CO}_2$ .

Добавка водяного пара (1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{CH}_4$ ), как видно из табл. 2, оказывает более существенное влияние на равновесное распределение продуктов, увеличивая выход  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  и снижая выход  $\text{CO}$ , и тем самым существенно увеличивает соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

#### *Моделирование парциального окисления метана в присутствии добавок с использованием детальной кинетической схемы*

Хотя в реальных условиях процесс матричной конверсии метана не является изотермическим, для упрощения анализа кинетическое моделирование проведено для такого режима. Учет неизотермичности процесса как в зоне горения метана, так и в постпламенной зоне не сильно влияет на общую физико-химическую картину процесса, больше сказываясь на его временных характеристиках.

Детальное кинетическое моделирование позволяет проследить за изменением распределения продуктов в ходе реакции парциального окисления метана и за тем, как устанавливается равновесие в системе:  $\text{CH}_4 + 2\alpha\text{O}_2 \rightarrow \text{Продукты}$ . Для приведенных выше условий матричной конверсии (соотношение кислород : метан = 0.72 : 1,  $T = 1600 \text{ K}$ ) кривые изменения выхода компонентов реакции при парциальном окислении метана для модели plug flow reactor в изотермическом режиме с добавкой 25%  $\text{H}_2$  и 14.7%  $\text{CO}$  и без добавки представлены на рис. 1.

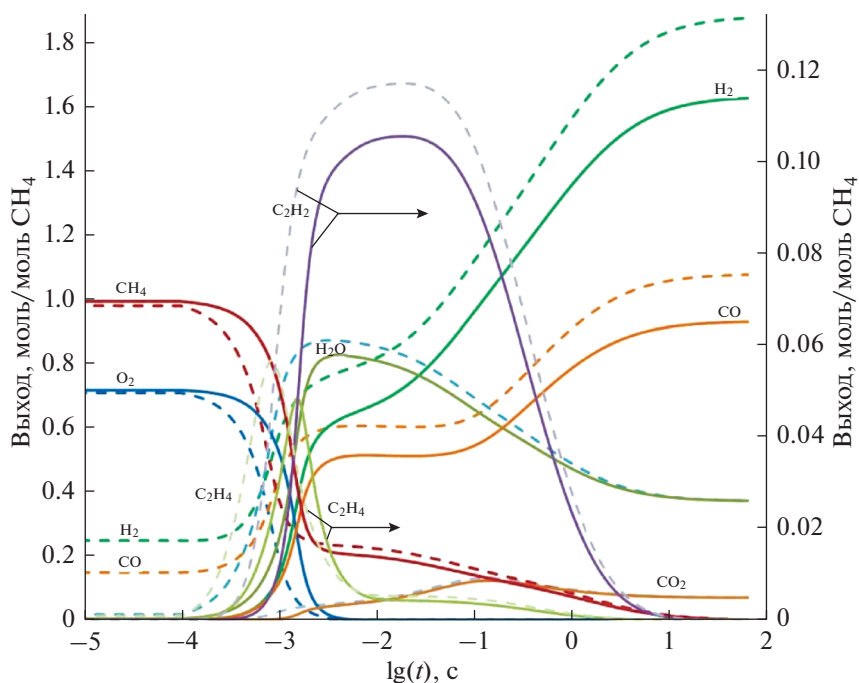
Представленные на рис. 1 расчетные кривые изменения состава газовой смеси как в отсутствие добавки, так и с добавкой синтез-газа, указывают на три характерные стадии гомогенного парциального окисления метана. *Первая* стадия быстрых реакций с участием кислорода (зона горения) завершается за очень малые времена (менее  $10^{-2}$  с при 1600 К) его практически полной конверсией, в результате которой образуются  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , но в далеком от равновесия соотношении, а также продукты пиролиза метана: этилен и ацетилен и в незначительных количествах этан. Условно временем завершения первой стадии процесса можно считать время достижения конверсии кислорода на уровне 99.5%.

На *второй* (постпламенной) стадии протекают более медленные реакции паровой конверсии образовавшихся продуктов. Концентрация водорода существенно возрастает, и как показано в [19], величина  $\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$  становится равной значению  $K_p$  при равновесии, хотя концентрации продуктов еще не достигают равновесных значений из-за неполного превращения ацетилена и неполной конверсии метана. Для приведенных условий процесса эта стадия протекает в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  с.

Окончательно равновесие устанавливается на *третьей* стадии, существенно более продолжительной по времени по сравнению с первыми двумя.

На основании кинетического расчета были получены материальные балансы по компонентам для реакции  $\text{CH}_4 + 2\alpha\text{O}_2 \rightarrow \text{Продукты}$  для первой и второй зон реакции и установлено влияние вводимых добавок на распределение продуктов. Данные расчетов приведены в табл. 3 и 4. В табл. 3 представлен материальный баланс для первой зоны горения (1) и второй постпламенной зоны (2) при проведении процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки синтез-газа в количестве 25%  $\text{H}_2$  и 14.7%  $\text{CO}$  по отношению к метану в расчете на 100 молей исходной смеси.

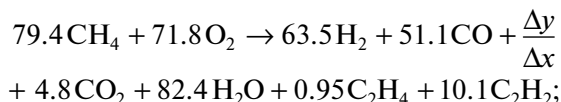
На основании данных, приведенных в табл. 3, уравнение баланса для зоны 1 в расчете на проре-



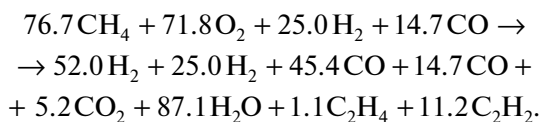
**Рис. 1.** Изменение состава газовой смеси при парциальном окислении метана с добавкой (25%  $H_2$  + 14.7%  $CO$ ) по отношению к метану (пунктирные кривые) и без добавки (сплошные кривые). Соотношение  $O_2/CH_4 = 0.72 : 1$ ,  $T = 1600$  К.

агировавшие метан и кислород имеет представленный ниже вид.

В отсутствие добавки:



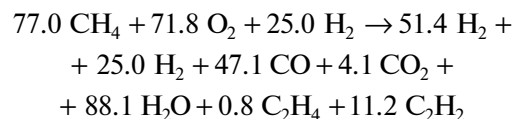
с добавлением 25%  $H_2$  + 14.7%  $CO$  по отношению к метану



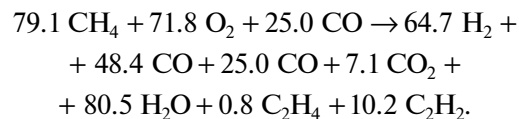
Видно, что при введении добавки синтез-газа часть кислорода в зоне 1 расходуется на окисление дополнительно вводимого водорода, снижая его количество, идущее на окисление метана, что было показано нами в [4]. В результате этого снижается доля окисленного метана, снижается образование  $H_2$  и  $CO$ , но увеличивается образование  $H_2O$ . Негативным фактором введения добавки синтез-газа является увеличение (хоть и небольшое) содержания наиболее нежелательной примеси — ацетилена. Из компонентов синтез-газа более негативно влияет добавка водорода, приводящая к отмеченному выше дополнительному расходу кислорода на его окисление и увеличению доли  $H_2O$ . Добавка  $CO$  несколько увеличивает содержание  $CO_2$ , мало влияя на содержание  $C_2H_2$ .

Это видно из следующих балансовых уравнений, полученных при анализе данных кинетического моделирования процесса в присутствии отдельно взятых добавок  $H_2$  и  $CO$ :

добавка 25%  $H_2$  по отношению к метану:

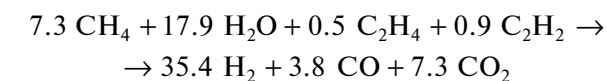
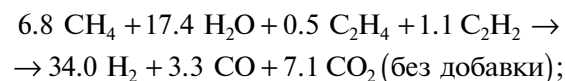


добавка 25%  $CO$  по отношению к метану:



Таким образом, добавление в исходную смесь синтез-газа и водорода приводит к небольшому увеличению количества ацетилена, то есть предшественника сажи.

Вводимые добавки, проходя постпламенную зону 2, почти не оказывают влияния на итоговое распределение компонентов, что видно из табл. 3, и следующих примерных балансов в расчете на прореагировавшие в зоне 2 компоненты:



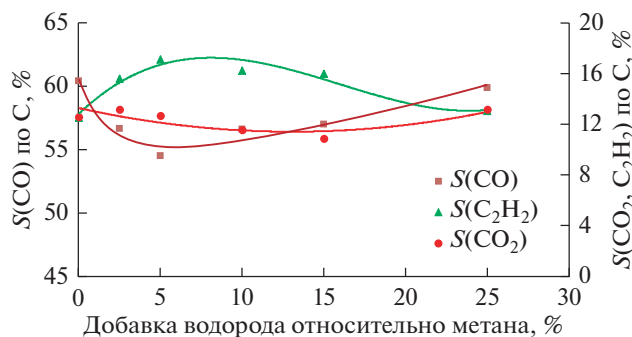
(с добавкой синтез-газа в начало процесса).

**Таблица 3.** Материальные балансы компонентов реакции (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) для процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки синтез-газа в количестве 25% H<sub>2</sub> и 14.7% CO по отношению к метану для зоны горения 1 и постпламенной зоны 2

Выход продуктов, моль	В отсутствие синтез-газа					При добавке синтез-газа				
	вход в зону 1	выход из зоны 1	разность для зоны 1	выход из зоны 2	разность между зонами 2 и 1	вход в зону 1	выход из зоны 1	разность для зоны 1	выход из зоны 2	разность между зонами 2 и 1
H <sub>2</sub>	0.0	63.5	63.5	97.5	34.0	25.0	77.0	52.0	112.3	35.3
O <sub>2</sub>	72.0	0.3	-1.7	0	-0.3	72.1	0.3	-71.7	0	-0.3
H <sub>2</sub> O	0.0	82.4	82.4	64.9	-17.5	0.0	87.1	87.1	69.1	-18.0
CO	0.0	51.1	51.1	54.9	3.8	14.7	60.2	45.5	63.7	3.5
CO <sub>2</sub>	0.0	4.8	4.8	12.1	7.3	0.0	5.2	5.2	12.9	7.7
CH <sub>4</sub>	100.0	20.6	-79.4	13.8	-6.8	100.0	23.3	-76.7	16.0	-7.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0	0.8	0.8	0.3	-0.5	0.0	1.0	1.0	0.5	-0.5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.0	10.1	10.1	9.0	-1.1	0.0	11.2	11.2	10.3	-0.9
lg(t) [с]		-2.3		-0.9			-2.4		-1.0	

**Таблица 4.** Материальные балансы компонентов реакции (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) для процесса в присутствии добавки водорода и добавок синтез-газа в начале постпламенной зоны 2

Выход продуктов, моль	При добавке синтез-газа в начало постпламенной зоны 2 (при значении $\lg(t, c) = -2.0$ )						При добавке $H_2$ в начало постпламенной зоны 2 (при значении $\lg(t, c) = -2.0$ )					
	вход в зону 1	выход из зоны 1	ввод добавки синтез-газа в начало зоны 2	выход из зоны 2	разность для зоны 2		вход в зону 1	выход из зоны 1	ввод добавки $H_2$	выход из зоны 2	разность для зоны 2	
$H_2$	0.0	66.9	39.5	127.2	20.8		0.0	70.5	39.5	129.9	19.9	
$O_2$	72.0	0.3	—	0	-0.3		72.0	0.3	—	0	-0.3	
$H_2O$	0.0	1.1	—	68.9	-12.2		0.0	79.3	—	68.8	-10.5	
$CO$	0.0	1.4	23.3	74.4	-0.3		0.0	51.2	—	55.6	4.4	
$CO_2$	0.0	5.7	—	11.9	6.1		0.0	6.8	—	9.8	3.0	
$CH_4$	100.0	19.9	—	15.8	-4.1		100.0	19.0	—	15.3	-3.7	
$C_2H_4$	0.0	0.5	—	0.4	-0.1		0.0	0.45	—	0.45	0	
$C_2H_2$	0.0	10.5	—	9.7	-0.8		0.0	10.5	—	9.0	-1.5	
$\lg(t) [c]$		-2.01	-2.01	-0.98	—			-1.81	-1.81	-0.86	—	



**Рис. 2.** Зависимости селективностей ( $S$ ) образования по углероду CO, ацетилена и CO<sub>2</sub> от добавки H<sub>2</sub> в исходную смесь (по отношению к метану).

Учитывая, что введение синтез-газа и водорода в исходные реагенты приводит к дополнительному расходу кислорода на горение части вводимого водорода, нами был рассмотрен вариант влияния на распределение компонентов и образование ацетилена прямого ввода этих добавок в постпламенную зону, минуя зону горения. Полученные расчетные данные представлены в табл. 4.

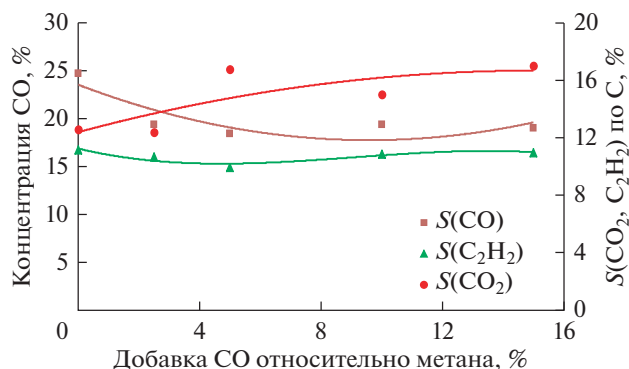
Из табл. 4 видно, что введение добавок синтез-газа и водорода в начало постпламенной зоны 2 практически не влияет на кинетику образования продуктов реакции. Вводимые добавки следуют через зону 2 как бы “транзитом”, мало влияя на распределение продуктов, особенно на образование и расходование ацетилена, несколько увеличивая время достижения постоянства величин

$$\frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

*Экспериментальное исследование влияния добавок водорода и монооксида углерода на матричную конверсию метана в синтез-газ*

Ранее экспериментально было показано, что добавление кислорода снижает выход ацетилена при окислительном крекинге легких алканов за счет увеличения доли УВ, вступающих в реакции окисления, а не термического пиролиза [20]. В данной работе было установлено (рис. 2), что добавки водорода до соотношения CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> ~ 4 приводят к увеличению селективности образования ацетилена, так как из-за конкуренции между молекулами метана и водорода за кислород происходит увеличение доли метана, расходуемого в процессе пиролиза.

До добавки H<sub>2</sub> ~ 5% происходит уменьшение селективности образования CO и CO<sub>2</sub> (рис. 2), что свидетельствует о снижении скорости окисления метана при добавках водорода в условиях матричной конверсии. Максимальная селектив-



**Рис. 3.** Зависимости концентрации С монооксида углерода в выходящем газе, селективностей ( $S$ ) образования по углероду ацетилена и CO<sub>2</sub> от добавки CO в исходную смесь по отношению к метану.

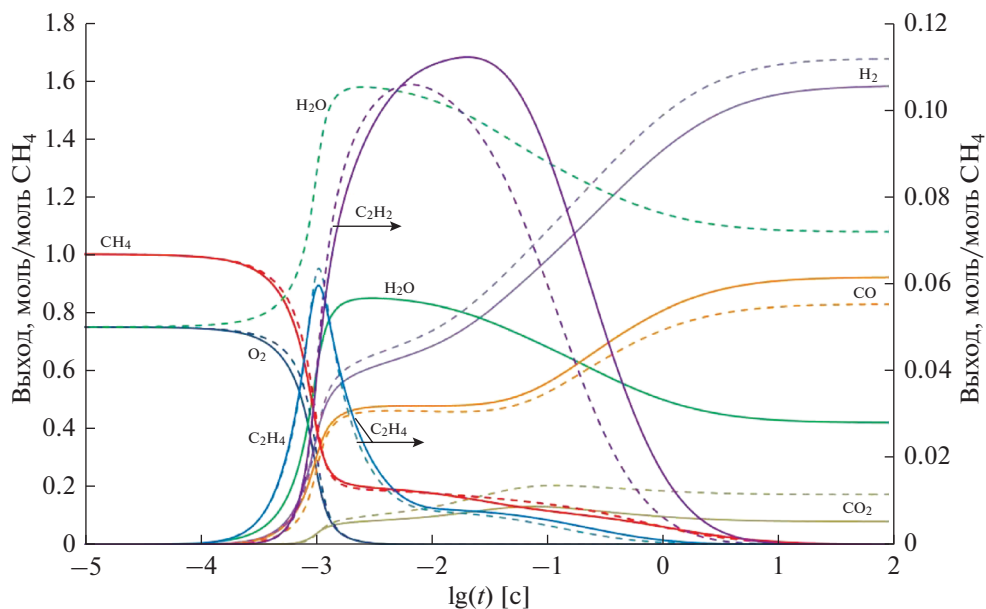
ность образования ацетилена наблюдается для добавки H<sub>2</sub> = 5%, для которой симбатно снижается селективность образования CO. Снижение селективности образования ацетилена при добавках H<sub>2</sub> > 10% обусловлено, вероятно, изменением температурного режима работы конвертора. При этом значении, несмотря на увеличение расхода исходной смеси из-за введения добавки водорода, наблюдали повышение температуры входной стороны матрицы.

При добавках CO до значения ~6% происходит уменьшение концентрации CO при одновременном росте селективности образования CO<sub>2</sub> (рис. 3), что свидетельствует о более высокой скорости реакции глубокого окисления CO до CO<sub>2</sub> по сравнению со скоростью окислительных стадий конверсии метана в условиях матричного риформинга.

При этом происходит незначительное уменьшение селективности образования ацетилена, достигающей минимума при добавлении 5% CO. Увеличение концентрации CO в исходной смеси приводило к постепенному затуханию процесса. Так в экспериментах с добавлением более 16% CO мы уже наблюдали полный срыв пламени с поверхности матрицы и прекращение матричной конверсии.

*Влияние добавок H<sub>2</sub>O*

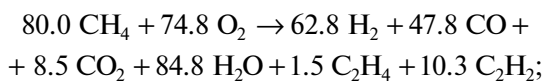
На рис. 4 представлены результаты кинетического моделирования распределения компонентов в ходе реакции CH<sub>4</sub> + 0.75 O<sub>2</sub> → Продукты при 1600 К в отсутствие и в присутствии добавки 1 моль H<sub>2</sub>O на 1 моль CH<sub>4</sub>. Видно, что в этом случае влияние добавки более существенно, чем в случае добавок синтез-газа и водорода. Снижение концентрации ацетилена особенно заметно для времени реакции 0.1–0.5 с, характерном для процесса матричной конверсии.



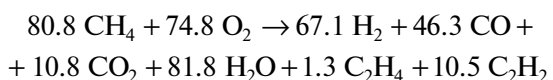
**Рис. 4.** Изменение состава продуктов при парциальном окислении метана с добавкой 1 моля  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{CH}_4$  в исходной смеси (пунктирные кривые) и без добавки (сплошные кривые). Соотношение  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.75 : 1$ ,  $T = 1600$  К.

Материальный баланс для зоны горения (в расчете на 100 молей прореагировавшего метана исходной смеси) может быть представлен следующими выражениями:

в отсутствие добавки  $\text{H}_2\text{O}$ :



при добавке  $\text{H}_2\text{O}$  (1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль  $\text{CH}_4$ ):



Небольшое различие в распределении компонентов при добавке  $\text{H}_2\text{O}$  в пользу  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  связано, видимо, с небольшим смещением равновесия реакции водяного сдвига; при этом добавка  $\text{H}_2\text{O}$  практически не оказывает влияния на выход  $\text{C}_2\text{H}_2$  в зоне горения.

Для постпламенной зоны 2 материальные балансы компонентов реакции при проведении процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки водяного пара приведены в табл. 5.

Как следует из табл. 5, проведение процесса с добавкой воды (в данном случае 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{CH}_4$  в исходной смеси) приводит к большему расходу воды на паровую конверсию метана и продуктов реакции, и соответственно, к увеличению выхода  $\text{H}_2$ , снижению выхода  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Соотношение  $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$  возрастает до 2.06 против 1.75 в отсутствие добавки.

Экспериментальное исследование матричной конверсии метан-кислородной смеси при соотношении  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 0.75$  показало [5], что введение добавки  $\text{H}_2\text{O}$  до соотношения метан/пар  $\sim 1.5$  приводит к увеличению выхода водорода, так что соотношение  $\frac{[\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$  выше, чем при конверсии без добавки воды (2.0 по сравнению с 1.7). При этом конверсия метана практически не изменилась, но заметно уменьшился выход ацетилена [5].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально и детальным кинетическим моделированием определено влияние добавок водорода, монооксида углерода, синтез-газа и водяного пара на состав продуктов матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей. Установлено, что добавки водорода, монооксида углерода и синтез-газа, как при их введении в исходную смесь так и в постпламенную, зону оказывают незначительное влияние на характеристики процесса, в то время как добавки водяного пара снижают выход ацетилена и увеличивают соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ , существенно улучшая характеристики процесса. Результаты экспериментов с добавками водорода и монооксида углерода в исходную смесь хорошо согласуются с результатами кинетического моделирования: при матричной конверсии в присутствии этих добавок наблюдается увеличение селективности образования ацетилена за счет увеличения доли метана, расходуемого в результате пиролиза.



**Таблица 5.** Материальные балансы компонентов реакции (в расчете на 100 молей метана в исходной смеси) при проведении процесса в отсутствие добавок и в присутствии добавки водяного пара количестве 1 моля  $H_2O$  на 1 моль  $CH_4$  в исходной смеси для постпламенной зоны 2

	В отсутствие $H_2O$			При добавке $H_2O$		
	вход в зону 2	выход	разность	вход в зону 2	выход	разность
$H_2$	62.8	101.6	38.8	67.1	112.4	45.3
$O_2$	0.2	0.0	-0.2	0.2	-	-0.2
$H_2O$	84.8	66.4	-18.4	156.9	129.5	-27.4
$C_2H_4$	1.5	0.5	-1.0	1.3	0.4	-0.9
$C_2H_2$	10.1	8.3	-1.8	10.4	5.2	-5.2
CO	47.8	58.0	10.2	46.2	54.7	8.5
$CO_2$	8.5	12.8	4.3	10.7	20.4	9.7
$CH_4$	19.3	11.3	-8.0	18.6	13.5	-5.1
$\lg(t)$ [с]	-2.3	-0.8	-	-2.3	-0.8	-

### ФИНАНСИРОВНИЕ РАБОТЫ

Математическое и кинетическое моделирование выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00291) в ИПХФ РАН.

Экспериментальные исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук. Темы 0089-2019-0018 (ИПХФ РАН) (Номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3) и № 47.16 “Химические аспекты энергетики; моделирование процессов окисления и горения” (ФИЦ ХФ РАН) (Номер государственной регистрации АААА-А20-120020590084-9) с использованием оборудования ЦКП “Новые нефтехимические продукты, полимерные композиты и адгезивы” (№ 77601).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов Игорь Владимирович является действующим заместителем главного редактора журнала “Нефтехимия”.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Озерский Алексей Валериевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>

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

Седов Игорь Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. // Chemical Engineering J. 2011. V. 176–177. P. 291.
2. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N. // Chemical Engineering J. 2015. V. 282. P. 206.
3. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эсанов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А. // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 11. С. 1450.
4. Савченко В.И., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С., Седов И.В. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1332.
5. Никитин А.В., Озерский А.В., Тимофеев К.А., Комаров И.К., Зимин Я.С., Седов И.В., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 2. С. 18.
6. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. // Chemical Engineering J. 2019. V. 377. № 120833.
7. Gupta S.B., Biruduganti M., Bihari B., Sekar R. Natural Gas Fired Reciprocating Engines for Power Generation: Concerns and Recent Advances. 2012. Chapter 10. P. 211. <https://doi.org/10.5772/45992>. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/40563.pdf>
8. Иванов С.С., Тарасов М.Ю. // Нефтяное хозяйство. 2011. № 1. С. 102.
9. Houseman J., Cerini D.J. On-board hydrogen generator for a partial hydrogen injection internal combustion engine. 1974. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology. Contract No. NAS7-100, 74600.
10. Mobasheri R., Seddiq M., Peng Z.J. // International J. of Hydrogen Energy. 2018. V. 43. I. 3. P. 1875.
11. Niu R., Yu X., Du Y., Xie H., Wu H., Sun Y. // Fuel. 2016. V. 186. P. 792.
12. Kim J., Chun K. M., Song S., Baek Hong-Kil, Lee S. W. // International J. of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. №. 39. P. 25074.

13. *Билера И.В., Буравцев Н.Н., Россихин И.В.* // Журн. прикладной химии. 2020. Т. 93. № 3. С. 446.
14. *Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Политенкова Г.Г., Колбановский Ю.А.* // Химическая физика. 2006. Т. 25. № 1. С. 61.
15. *Богданов В. А.* Автореферат дис. на соискание звания к.х.н. “Процесс получения синтез-газа при горении сверхбогатых смесей метана и аппараты для его реализации”. МГУИЭ. 2007. [https://new-diss-eg.ru/\\_avtoreferats/01003307904.pdf](https://new-diss-eg.ru/_avtoreferats/01003307904.pdf) (дата обращения 19.11.2019).
16. *Trusov V.G.* In: Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics. 2002. St-Petersburg, Russia. P. 483.
17. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H. J.* // Energy and Fuels. 2010. V. 24. № 3. P. 1521.
18. URL: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/> сайт программы “Chemical Work-Bench” (дата обращения: 07.10.2019).
19. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.V., Arutyunov V.S.* // Chem. 1 Engineering Science. 2019. V. 207. P. 744.
20. *Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 54. № 6. С. 584.