

НЕКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁–C₄© 2021 г. В. И. Савченко¹, Я. С. Зимин^{1,2,*}, А. В. Никитин^{1,2}, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}¹ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка Московской обл., 142432 Россия² ФГБУН Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 11 марта 2021 г.

После доработки 2 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Представлены результаты кинетического и термодинамического анализа некаталитической паровой конверсии (НПК) метана и углеводородов C₂–C₄ при температурах 1400–1800 К. Определена последовательность конверсии углеводородов в синтез-газ и временные интервалы, соответствующие основным стадиям этого процесса. Показано, что начальной стадией является пиролиз углеводородов с образованием ацетилен и H₂, в котором H₂O практически не принимает участия. Заметная конверсия H₂O начинается существенно позже термической конверсии углеводородов уже под воздействием образовавшихся при пиролизе радикалов и приводит к появлению радикалов OH•, в результате взаимодействия которых с ацетиленом образуются СО и H₂. Установлено, что ключевой стадией некаталитической паровой конверсии углеводородов C₁–C₄, также как и их высокотемпературного взаимодействия с СО₂ (углекислотной конверсии), является конверсия ацетилен, образующегося при пиролизе углеводородов. Полученные результаты важны для оптимизации высокотемпературных процессов получения синтез-газа парциальным окислением углеводородов.

Ключевые слова: паровая конверсия, некаталитическая паровая конверсия, метан, углеводороды, ацетилен, синтез-газ

DOI: 10.31857/S0028242121040079

Паровая конверсия метана (ПКМ) – крупномасштабный промышленный процесс превращения природного газа в синтез-газ и водород – основа современной газохимии, на базе которой помимо водорода ежегодно производится более 250 млн т таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак, метанол, синтетические жидкие углеводороды и др. Основные закономерности каталитического варианта ПКМ исследованы достаточно подробно. Процесс обычно проводят при температуре около 1200 К и давлении до 4 МПа с использованием никелевых катализаторов, имеющих, для снижения диффузионных ограничений, форму колец Рашига или Паля [1–4].

Для предотвращения образования углерода и связанного с этим закоксовывания катализатора, процесс проводят в избытке водяного пара, поддерживая соотношение пар : углерод на уровне 3 : 1. Примеси углеводородов C₂₊, которые могут

содержаться в природном газе, приводят к быстрой дезактивации никелевых катализаторов [5–7], поэтому основной стадии паровой конверсии предшествует предриформинг. Предриформинг углеводородов C₂₊ также проводят паровой конверсией с использованием никелевых катализаторов, но при более низкой температуре (ок. 700 К), чем основной процесс ПКМ, и при более низком соотношении пар : газ (< 0.6). В этих условиях углеводороды C₂₊ превращаются в СН₄, СО, СО₂ и водород, т.е. газ очищается от гомологов метана, что обеспечивает условия для его последующей паровой конверсии без осмоления и закоксовывания катализаторов основной стадии получения синтез-газа [8–11].

Каталитическая паровая конверсия углеводородов реализуется при температурах ниже 1200–1300 К. Но как показано в [12, 13], при паровой конверсии при 1000–1200 К даже в отсутствие катализатора углеводороды C₂₊ подвергаются кре-

кингу с образованием метана и непредельных углеводородов; при этом практически не образуются оксиды углерода, а пары воды не расходуются. В отсутствие катализаторов паровая конверсия углеводородов становится заметной только при температурах выше 1300 К. Поскольку закономерности некаталитического парциального окисления углеводородов при температурах 1400–1800 К пока мало изучены, необходимо более детальное исследование этого процесса в связи с появлением новых газохимических процессов получения синтез-газа парциальным окислением углеводородов в матричных конверторах [14], в реакторах с пористой насадкой [15, 16], в сверхадиабатических реакторах в режиме фронтального горения [17], при совместном получении ацетилена и синтез-газа [18] и в ряде других.

Получение синтез-газа в матричных конверторах открывает возможность использования мало-ресурсных и низконапорных источников углеводородных газов, попутного нефтяного газа, биогаза, метана угольных пластов, а также жидких углеводородов без необходимости их транспортировки на значительные расстояния. Это серьезное преимущество по сравнению с современными технологиями конверсии природного газа в водород и синтез-газ [19] даже с учетом возможности их модификации [20], которые слишком сложны и дороги для малотоннажного применения.

При матричной конверсии в результате окисления богатых углеводород-кислородных смесей в зоне пламени при температурах до 1800 К помимо H₂, CO, CO₂ и H₂O образуется смесь предельных и непредельных углеводородов C₁–C₃, которые при высокой температуре постпламенной зоны активно взаимодействуют с образовавшимися H₂O и CO₂. Ранее нами было исследовано влияние добавок H₂O при матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей и показана большая роль в этом процессе гомогенной паровой конверсии ацетилена, образующегося как промежуточный продукт пиролиза метана и других углеводородов [21, 22].

Роль ацетилена как важнейшего промежуточного продукта конверсии углеводородов показана в [23] при исследовании высокотемпературного взаимодействия CO₂ с углеводородами C₁–C₄. Установлено, что первой стадией сухого (углекислотного) риформинга углеводородов является их

пиролиз с образованием ацетилена и атомов Н[•], протекающий без заметного участия CO₂. Последующее взаимодействие атомов Н[•] с CO₂ приводит к образованию радикалов OH[•] и конверсии ацетилена в реакции с ними, приводящей к образованию конечных продуктов.

В работе на основе термодинамического анализа и кинетического моделирования исследованы равновесное распределение продуктов, кинетика и механизм некаталитической паровой конверсии углеводородов C₁–C₄ в диапазоне температур 1400–1800 К. Понимание закономерностей высокотемпературной паровой конверсии углеводородов C₁–C₄ имеет большое значение для создания новых высокоэффективных газохимических процессов парциального окисления углеводородов, увеличения в них выхода водорода и синтез-газа, снижения сажеобразования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

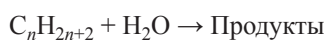
Используемые модели и программы

Термодинамический анализ распределения продуктов проводили с использованием программы «Терра» [24]. Для кинетических расчетов использовали механизм окисления легких углеводородов [25, 26], основанный на экспериментальных данных по окислению легких углеводородов в ударных трубах и машинах быстрого сжатия при $T = 770\text{--}1580\text{ К}$, $P = 101\text{--}5050\text{ кПа}$, отношении кислород/алкан = 1.0–4.0, близких к условиям данного исследования. Надежность механизма подтверждена моделированием производства ацетилена парциальным окислением метана [27] в условиях, аналогичных условиям данной работы, а также наших экспериментов по селективному окислению попутных нефтяных газов [28]. В обоих случаях было продемонстрировано хорошее согласие между экспериментальными результатами и моделированием.

Моделирование проводили в программной среде Chemical Workbench для модели проточного реактора [29] в изотермических условиях. Хотя в реальных условиях паровой риформинг не является изотермическим процессом, моделирование было выполнено для такого режима, чтобы упростить анализ. Неизотермический характер процесса не оказывает существенного влияния на общую физико-химическую картину процесса, в значи-

тельной степени изменяя только его временные характеристики, как это видно из приводимых ниже данных моделирования процесса при различных температурах. Помимо существенного упрощения, моделирование в изотермических условиях было целесообразно и по той причине, что по данным предварительных исследований максимальная конверсия образующегося C_2H_2 и максимальный выход синтез-газа достигаются при максимальной температуре в послепламенной зоне. Следовательно, для обеспечения максимального выхода синтез-газа желателно сохранять высокую температуру, поддерживая ее возможно более близкой к начальной.

Детальное кинетическое моделирование позволяет проследить кинетику изменения концентрации реагентов и продуктов в ходе процесса некаталитической паровой конверсии (НПК) и последовательностью изменений, происходящих в системе:



на ее пути к термодинамическому равновесию.

Также как и в нашей предыдущей работе [22], для верификации результатов, полученных с использованием механизма приведенного в [25], в ряде случаев проводили кинетическое моделирование с использованием механизмов San-Diego [30] и Konnov [31]; при этом установлена независимость основных выводов о последовательности превращения продуктов при паровой конверсии метана от выбора конкретной кинетической модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ

НПК углеводородных газов представляет собой сложный радикальный процесс, в ходе которого распределение продуктов определяется кинетическими закономерностями составляющих его реакций. Термодинамический анализ позволяет оценить предельные концентрации продуктов, соответствующие достижению равновесия в заданных условиях проведения процесса, и таким образом показать степень удаленности реагирующей системы от равновесного состояния.

В основополагающей работе Wagman [32] и в последующей работе [33] был проведен всесторонний термодинамический анализ НПК. Имеются программы, позволяющие получать необходи-

мую информацию о равновесном распределении продуктов, а выполненные к настоящему времени исследования охватывают широкий диапазон условий проведения процесса. Так, в работе [34] термодинамический анализ парового риформинга метана для получения водорода или синтез-газа был выполнен методом минимизации свободной энергии Гиббса системы в диапазонах соотношений пара и метана от 0.5 до 3, давления реакции от 0.1 до 5 МПа и рабочей температуры от 600 до 1200 К. Однако во многих работах не учитывается изменение равновесного распределения продуктов, связанное с появлением в системе твердого углерода ($C_{\text{ТВ}}$), хотя его образование является важным фактором, с которым связаны серьезные технологические проблемы. Но для температур выше 1100 К при соотношении пар : метан выше единицы при термодинамическом равновесии твердый углерод отсутствует [35].

В литературе мало работ, посвященных термодинамическому анализу НПК углеводородов C_2-C_4 , особенно при температурах выше 1400 К. Можно отметить работу [36], в которой представлен термодинамический анализ парового риформинга пропана и бутана в диапазоне температур $T = 550-1300$ К и отношений пар : углерод = 0.5–5. В работе [37] представлены расчеты равновесного выхода продуктов паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C_2-C_3 в интервале температур 700–1400 К при давлениях 0.1 и 4 МПа и установлены величины минимальных отношений O_2 и H_2O к метану, при которых образование $C_{\text{ТВ}}$ становится термодинамически невозможным. Таким образом, большинство исследований не выходит за рамки термодинамического анализа области температур менее 1400 К.

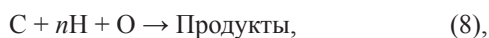
Ниже рассмотрены некоторые закономерности распределения равновесного выхода продуктов при ПК углеводородов (в расчете на 1 моль С) при температурах 1200–1800 К для следующих реакций:



Таблица 1. Равновесный выход продуктов реакции C + nH + O → Продукты в расчете на 1 моль C при температурах 1200–1800 К и давлении 0.1 МПа

Выход, моль/моль С	n = 3.0					n = 4.5					n = 6.0				
	T, К	1200	1300	1400	1600	1800	1200	1300	1400	1600	1800	1200	1300	1400	1600
CO	0.9717	0.9904	0.9961	0.9988	0.9995	0.9706	0.9881	0.9946	0.9984	0.9994	0.9658	0.9861	0.9936	0.9983	0.9992
H ₂	1.4579	1.4803	1.4905	1.4972	1.4986	2.1850	2.2224	2.2369	2.2460	2.2480	2.9197	2.9658	2.9837	2.9952	2.9975
CO ₂	0.0070	0.0021	0.0005	0.0002	0.0001	0.0058	0.0020	0.0008	0.0002	0.0001	0.0055	0.0019	0.0008	0.0001	0.0001
H ₂ O	0.0143	0.0055	0.0028	0.0008	0.0004	0.0178	0.0079	0.0039	0.0012	0.0005	0.0231	0.0101	0.0049	0.0016	0.0007
CH ₄	0.0139	0.0071	0.0033	0.0009	0.0003	0.0236	0.0099	0.0046	0.0013	0.0005	0.0286	0.0120	0.0057	0.0016	0.0006
C _{тв}	0.0073	0.0004	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
H ₂ /CO	1.500	1.495	1.496	1.499	1.499	2.251	2.249	2.249	2.249	2.249	3.023	3.008	3.003	3.000	3.000

Термодинамические расчеты и выявление общих закономерностей реакций (1)–(7) в расчете на 1 моль С проводили, как и ранее при рассмотрении термодинамики УК углеводородов C₁–C₄ [23], путем анализа равновесия в системе:



где n изменяется в пределах от 3 до 6. В качестве начального состояния выбран синтез компонентов непосредственно из элементов. Например, для реакции (1) это начальное состояние будет в расчете на один атом С: C + 6H + O; для реакции (2): C + 5H + O; для реакции (3): C + 4H + O; для реакции (4): C + 3H + O; для реакции (5): C + 4.67H + O и т.д. Таким образом, вместо того, чтобы рассматривать равновесие для каждой из реакций (1)–(7), можно рассмотреть общие закономерности установления равновесия в реакции (8), где n изменяется в пределах от 3 до 6.

Данные по изменению равновесного выхода продуктов в расчете на 1 моль С при $n = 3.0, 4.5$ и 6.0 при температурах 1200–1800 К приведены в табл. 1. В табл. 1 представлено также расчетное значение важного технологического параметра – соотношения CO/H₂. Как видно из таблицы, при 1400–1800 К равновесный выход CO и H₂ практически соответствует стехиометрии реакции взаимодействия соответствующего углеводорода и H₂O. Такие компоненты, как H₂O, CO₂, CH₄ присутствуют в следовых количествах. При температурах ниже 1600 К в составе продуктов появляется C_{тв} (в расчетах – графит), выход которого тем выше, чем меньше n .

Для рассматриваемого интервала температур уже незначительное превышение количества углеводорода над H₂O по сравнению со стехиометрией даже при значениях $n = 6$ из-за пиролиза избытка углеводорода приводит к появлению C_{тв}. Наоборот, даже небольшой избыток H₂O предотвращает образование C_{тв}, что особенно заметно на примере реакции (4), для которой характерно наибольшее значение C_{тв}. При избытке H₂O по сравнению со стехиометрическим равновесное распределение концентраций (выхода) CO, H₂, CO₂ и H₂O соответствует равновесию реакции водяного газа:



Кинетическое моделирование реакции НПК углеводородов C₁–C₄ при температурах 1400–1800 К

Некаталитическая паровая конверсия метана. На рис. 1 и 2 представлены результаты расчетов конверсии реагентов и выхода основных продуктов в ходе паровой конверсии метана при 1600 К в изотермическом режиме при различных соотношениях [CH₄]:[H₂O].

Анализ результатов, представленных на рис. 1 показывает, что скорость конверсии метана практически не зависит от начального соотношения [CH₄]:[H₂O]. При этом в начальный период времени в интервале $\sim 10^{-4}$ – 2×10^{-2} с конверсия метана происходит, в основном, за счет его пиролиза с образованием C₂-углеводородов – сначала этилена, затем ацетилен, а H₂O практически не расходует-

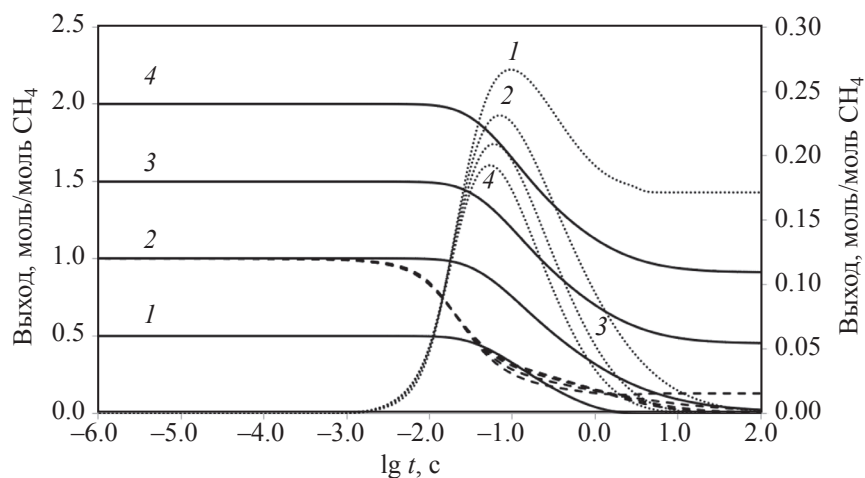


Рис. 1. Конверсия реагентов и выход ацетилена при различных соотношениях $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}]$ при 1600 К в изотермическом режиме. Сплошные линии – H_2O , пунктирные линии – CH_4 , точки – C_2H_2 . 1 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 0.5$; 2 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1$; 3 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1.5$; 4 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$.

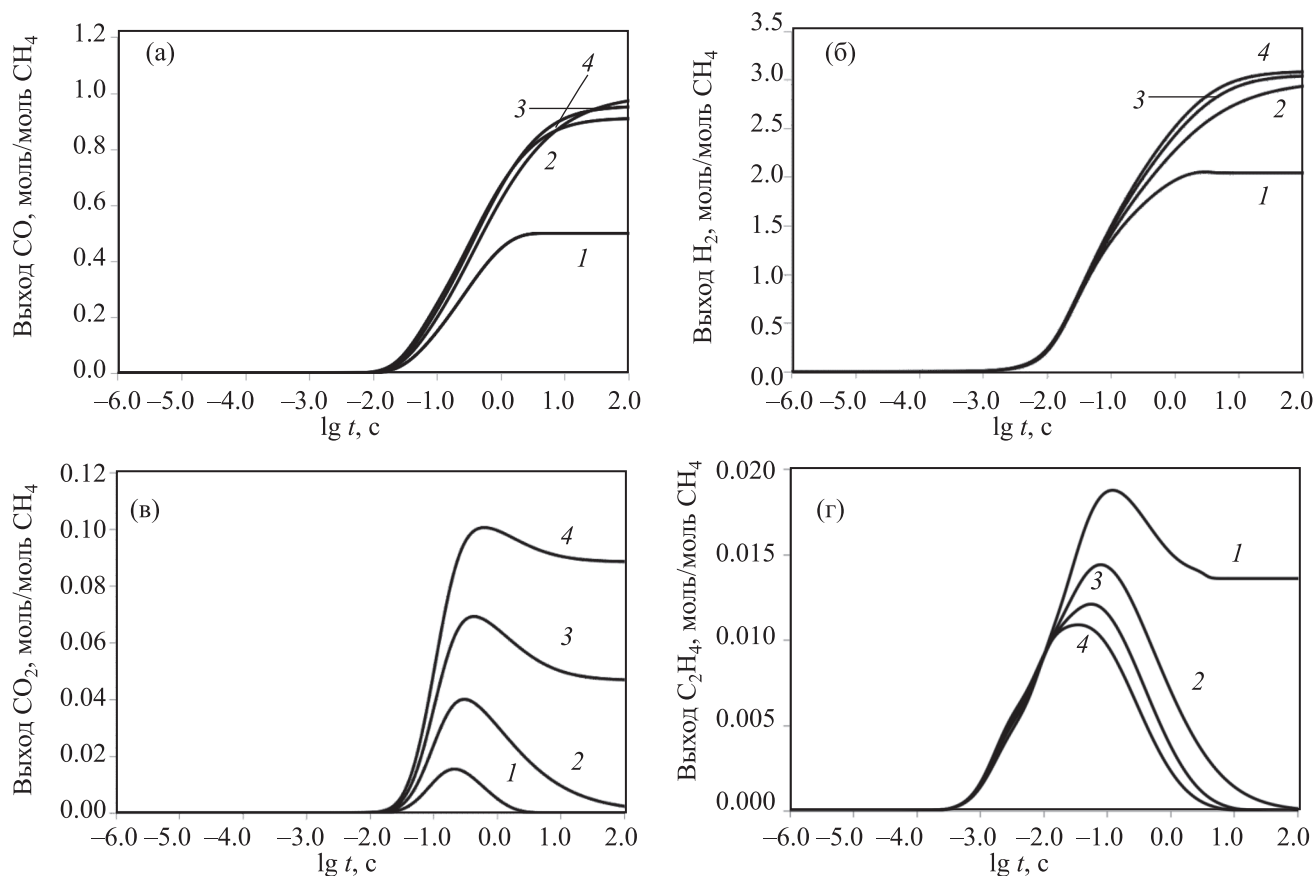


Рис. 2. Изменение выхода CO (а), H_2 (б), CO_2 (в) и C_2H_4 (г) в ходе паровой конверсии метана при различных соотношениях $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}]$ при 1600 К в изотермическом режиме. 1 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 0.5$; 2 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1$; 3 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 1.5$; 4 – $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$.

ся. Скорости образования этилена и ацетилена не зависят от начального соотношения [CH₄] : [H₂O]. При всех приведенных на рис. 1 соотношениях [CH₄] : [H₂O] заметная конверсия H₂O начинается при времени реакции >10⁻² с, т.е. уже после заметной конверсии метана и появления в системе ацетилена. После достижения максимума, при времени реакции около 10⁻¹ с и конверсии ~70% метана, концентрация ацетилена снижается. При этом, чем выше начальная концентрация H₂O, тем быстрее расходуется ацетилен и ниже пик его концентрации. При соотношении [CH₄] : [H₂O] = 1 : 0.5 H₂O расходуется за ~10 с, после чего реакция прекращается, и остается непрореагировавший C₂H₂. Представленные результаты, а также расчеты баланса компонентов указывают, что при паровой конверсии практически весь метан расходуется в процессе пиролиза на образование C₂-углеводородов, а конверсия H₂O становится заметной только после их образования, и преимущественно связана с паровой конверсией образовавшегося ацетилена.

Представленные на рис. 2 результаты расчета выхода H₂, CO и CO₂ в ходе процесса показывают его слабую зависимость от соотношения [CH₄]:[H₂O] при [CH₄]:[H₂O] ≤ 1.

Расчеты с использованием других известных кинетических механизмов окислительной конверсии углеводородов, в частности механизмов San-Diego и Konnov [30, 31], показали независимость сделанных выводов о последовательности превращения продуктов при паровой конверсии метана от выбора конкретной кинетической модели.

Отметим, что представленные на рис. 1 данные практически совпадают с полученными ранее данными для системы CH₄ : CO₂ [23], что свидетельствует о близости механизмов высокотемпературной некаталитической паровой и уголекислотной конверсий метана.

Таким образом, H₂O преимущественно расходуется в процессе паровой конверсии ацетилена, а не метана, хотя, возможно, небольшая доля метана x в итоге также подвергается паровой конверсии. Но эта доля x существенно меньше доли метана (1- x), уходящей на пиролиз, а паровая конверсия ацетилена завершается быстрее, чем паровая конверсия метана (рис. 1, интервал lg t > 1).

Некаталитическая паровая конверсия C₂-углеводородов. Так как наряду с ацетиленом в качестве

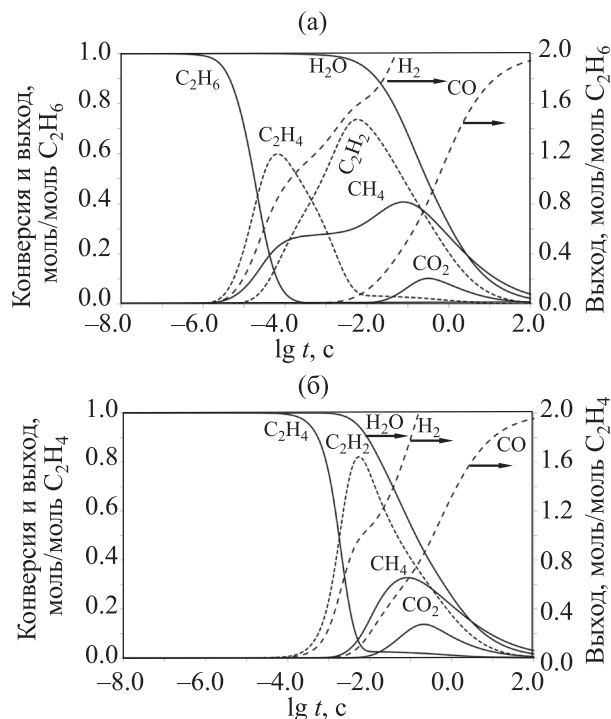


Рис. 3. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а) и этилена (б) в изотермических условиях при объемном соотношении H₂O/C₂H₆ и H₂O/C₂H₄ = 2:1 и T = 1600 К.

основных промежуточных продуктов конверсии метана образуются этилен и в незначительных количествах этан, было проведено моделирование кинетики паровой конверсии в данных условиях и этих соединений (рис. 3). Этан в интервале от 10⁻⁷ < t < 10⁻⁴ с практически нацело и без участия H₂O конвертируется первоначально в этилен и метан (рис. 2а). Образовавшийся этилен в интервале 3.16×10⁻⁵ < t < 3.16×10⁻³ с практически полностью и тоже без участия H₂O в результате термического распада превращается в ацетилен. Превращение и расход H₂O при временах t > 3.16×10⁻⁴ с, как и при паровой конверсии метана, связаны с паровой конверсией образовавшегося ацетилена. При паровой конверсии этилена (рис. 3б) он первоначально превращается в ацетилен, а расход H₂O, начинающийся при времени t > 3.16×10⁻⁴ с, также связан с паровой конверсией образовавшегося ацетилена. Помимо CO и H₂ в продуктах конверсии появляются CH₄, концентрация которого достигает максимума при времени реакции t ~ 10⁻¹ с и далее снижается, а затем и CO₂. Далее при времени реакции

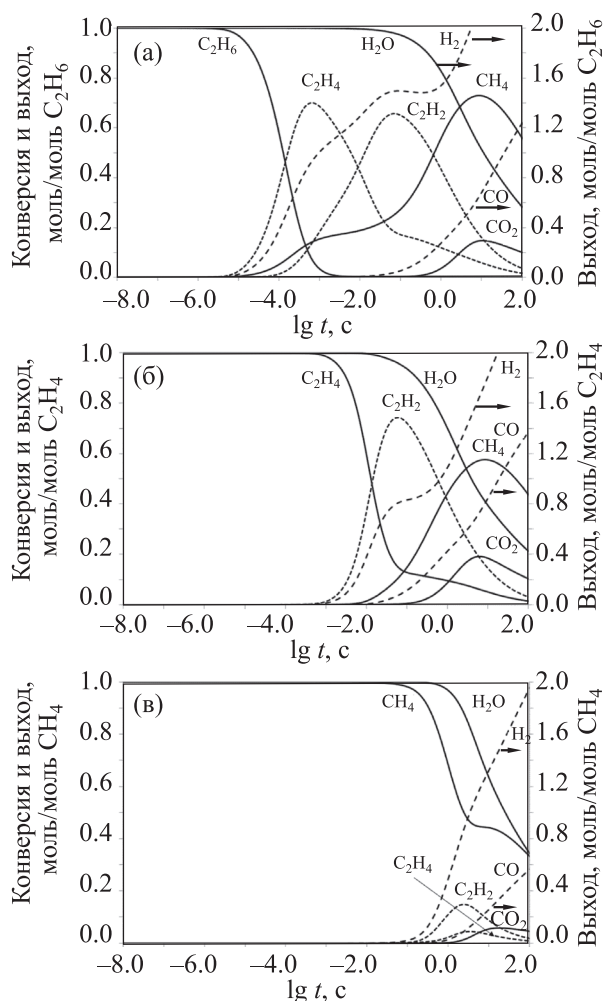


Рис. 4. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а), этилена (б) и метана (в) в изотермическом режиме при температуре 1400 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 2:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1:1$.

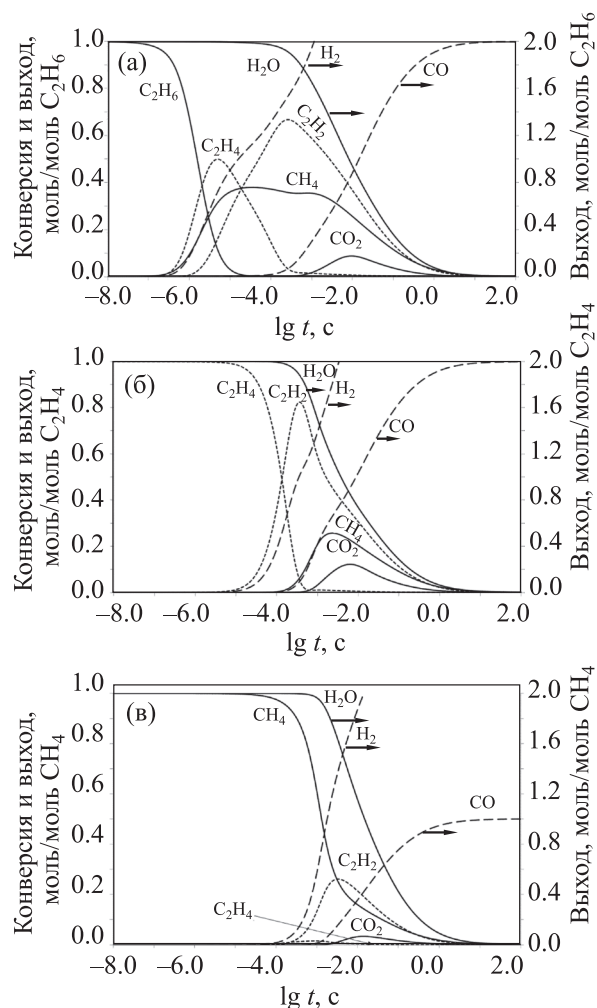


Рис. 5. Конверсия реагентов и выход продуктов паровой конверсии этана (а), этилена (б) и метана (в) в изотермическом режиме при температуре 1800 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 2:1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1:1$.

$t > 10$ с происходит конверсия остаточных углеводородов и система приближается к равновесию.

Аналогичные результаты кинетического моделирования паровой конверсии CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 дает и при температурах 1400 и 1800 К (рис. 4 и 5). Также как и при 1600 К, но при других временных интервалах, одинакова общая физико-химическая картина процесса, стадиям с участием H_2O предшествует пиролиз углеводородов с образованием ацетилена без участия H_2O . Последующий расход H_2O связан с паровой конверсией образовавшегося ацетилена.

При температурах ниже 1200 К расход H_2O на паровую конверсию углеводородов при временах

реакции $< 10^2$ с падает практически до нуля и происходит только пиролиз этана и этилена, что и отмечено ранее в [12].

Некаталитическая паровая конверсия пропана и пропилена. Проведено моделирование кинетики паровой конверсии пропана и пропилена в изотермическом режиме при температуре 1600 К и объемных соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6 = 3:1$ (рис. 6).

При паровой конверсии пропана (рис. 6а) в интервале от $10^{-7} < t < 10^{-4}$ с наблюдается практически полный его пиролиз с образованием C_3H_6 , C_3H_4 , C_2H_4 и CH_4 . Полученные C_2 – C_3 -углеводороды при времени от $10^{-5} < t < 10^{-3}$ с пиролизуются до

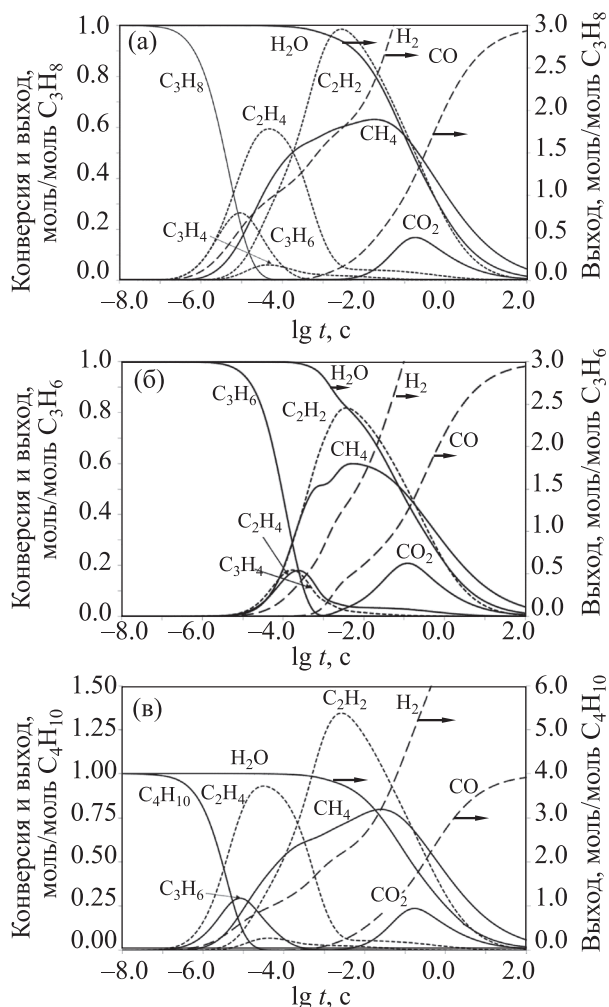


Рис. 6. Кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии пропана (а), пропилена (б) и бутана (в) в изотермическом режиме при температуре 1600 К и объемных соотношениях H_2O/C_3H_8 и $H_2O/C_3H_6 = 3:1$, $H_2O/C_4H_{10} = 4:1$.

ацетилена. Указанные превращения осуществляются без участия H_2O . Расход H_2O и образование CO начинаются при времени $t < 3.16 \times 10^{-4}$ с, когда в системе появляется заметное количество ацетилена. Дальнейшие превращения в системе аналогичны описанным выше превращениям при ПК этана и этилена при времени $t < 3.16 \times 10^{-4}$ с.

Картина ПК пропилена (рис. 6б) после времени реакции $t > 5 \times 10^{-3}$ с аналогична описанным выше превращениям при ПК пропана (рис. 6а), несколько отличаясь величинами выхода продуктов (меньше H_2) и более поздним временем начала расхода H_2O .

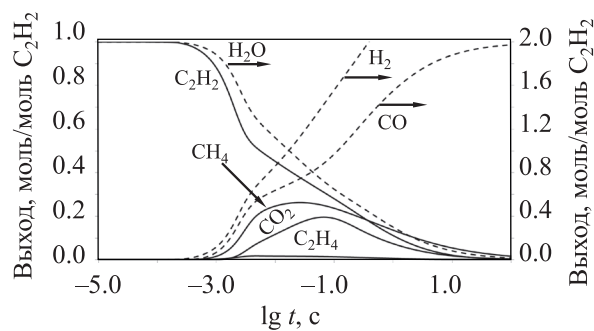


Рис. 7. Кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии ацетилена в изотермических условиях при объемном соотношении $H_2O/C_2H_2 = 2:1$ и $T = 1600$ К.

Близкая картина распределения продуктов характерна и для ПК бутана (рис. 6в). Быстрые реакции термической конверсии бутана и образующихся пропилена, метилацетилена, аллена и частично этилена протекают при времени реакции $t < 10^{-3}$ с. Далее протекает ПК ацетилена, а после образования CO_2 наблюдается и углекислотная конверсия ацетилена и метана.

Приведенные результаты показывают, что для углеводородов C₂–C₄ временные интервалы характерных областей НПК при $T = 1600$ К практически совпадают, демонстрируя лишь небольшое различие во времени начала конверсии этих углеводородов в этилен, пропилен, C₃H₄ и примеси других непредельных углеводородов C₃–C₄.

Некаталитическая паровая конверсия ацетилена.

Представленные выше результаты указывают на ключевую роль при паровой конверсии углеводородов паровой конверсии ацетилена – наиболее стабильного в этих условиях углеводорода. Относительная стабильность ацетилена при высоких температурах обусловлена его уникальными свойствами, в частности тем, что его свободная энергия уменьшается с повышением температуры, в то время как свободная энергия всех других углеводородов с температурой растет [38]. Таким образом, в исследуемом диапазоне температур ацетилен становится наиболее стабильным углеводородом. В связи с этим необходимо исследование кинетики паровой конверсии самого ацетилена.

На рис. 7 представлена кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов паровой конверсии

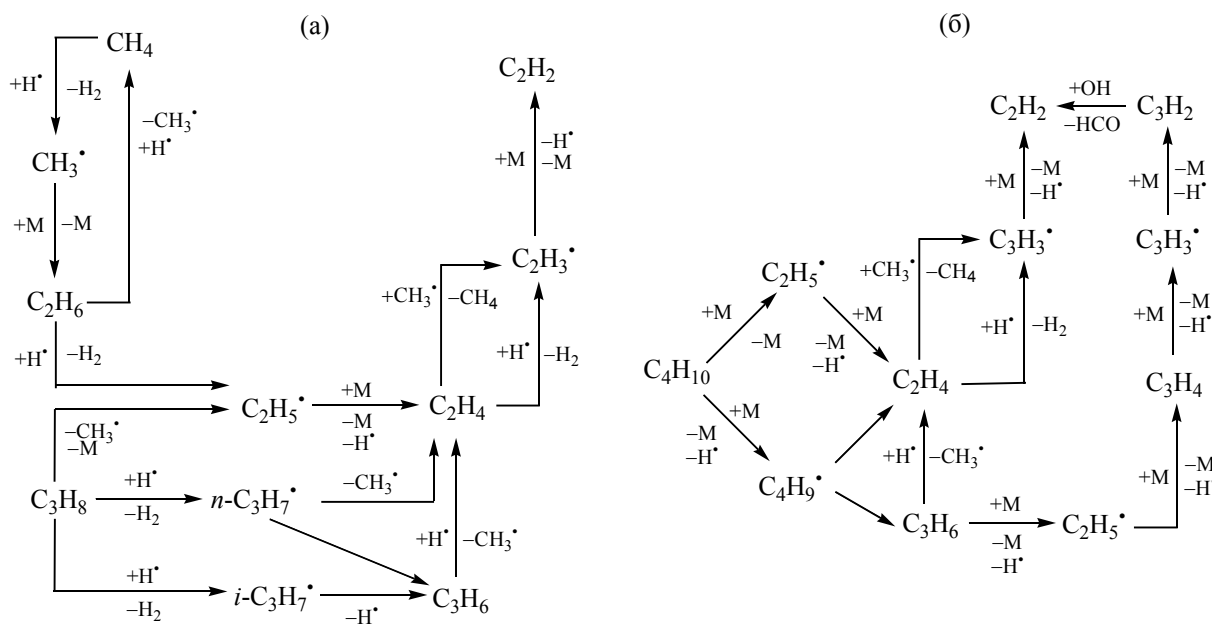


Рис. 8. Маршруты термических превращений: (а) метана, этана и пропана; (б) *n*-бутана.

индивидуального ацетилена в изотермических условиях при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2 = 2:1$ и $T = 1600$ К.

Важной отличительной особенностью ПК ацетилена от ПК других углеводородов является то, что конверсия C_2H_2 и H_2O начинается практически одновременно при $t \sim 2 \times 10^{-4}$ с, причем на начальном этапе реакции кроме H_2 и CO наблюдается образование CH_4 и CO_2 , которые по мере расходования C_2H_2 также конвертируются в H_2 и CO .

Таким образом при ПК углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ можно выделить определенные характерные этапы процесса и на основе анализа чувствительности параметров кинетической модели представить основные маршруты протекающих реакций:

а) в диапазоне $10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-2}$ с термический пиролиз метана и этана приводит к росту концентрации ацетилена, который, согласно результатам анализа чувствительности, образуется преимущественно из этилена по маршруту представленному на рис. 8;

б) пиролиз углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$, протекает с образованием помимо этилена еще и пропилена, с последующей его конверсией в C_2H_4 , CH_4 и небольшие примеси других непредельных углеводородов $\text{C}_3\text{--C}_4$ в интервале $(10^{-7}\text{--}10^{-6}) < t < 3.16 \times 10^{-5}$ с последующим превращением образующихся

этилена и частично метана в ацетилен при временах $-3.16 \times 10^{-5} < t < 3.16 \times 10^{-3}$ с (рис. 8). Так, например, в случае *n*-бутана происходит накопление в системе пропилена, максимальная концентрация, которого составляла более 10 об. %.

Высокое содержание пропилена приводит к появлению дополнительного маршрута образования ацетилена и CO через C_3H_2 (рис. 8б):

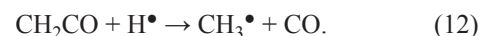
1. При небольшой конверсии углеводородов скорость взаимодействия этилена с метильным радикалом выше, чем с атомом водорода, но по мере увеличения конверсии метана увеличивается вклад реакции взаимодействия этилена с атомом водорода.

2. При временах $t > 3.16 \times 10^{-5}$ с начинается конверсия H_2O (для метана при $t > 10^{-2}$ с):



3. При $3.16 \times 10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-1}$ с – область ПК: высокая конверсия H_2O , снижение содержания C_3H_6 и ацетилена после прохождения максимума их концентрации; начало образования и достижение максимального выхода CO_2 .

Важнейшими на этом этапе процесса являются реакции с участием C_3H_2 и C_2H_2 и радикалов OH^\bullet :

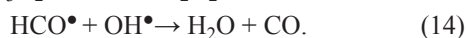
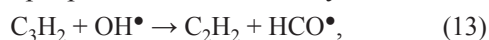


При этом, как уже отмечалось ранее, в случае конверсии C_{3+} -углеводородов появляется «пропи-

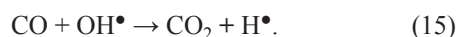
леновый» маршрут образования ацетилена и СО. Происходит постепенное дегидрирование пропилена до C₃H₂:



Последний взаимодействует с ОН-радикалами, которые получились по реакции (12) с образованием ацетилена и НСО, который, в свою очередь, в дальнейшем превращается в СО и воду.



Увеличение в системе концентрации СО приводит к тому, что начинает играть роль его взаимодействие с радикалами ОН[•], приводящее к образованию СО₂:



На заключительном этапе реакции при $t > 3.16 \times 10^{-1}$ с протекают ПК и УК остатков ацетилена и метана, и система приближается к равновесию.

Приведенные значения интервалов различных стадий процесса, характерные для углеводородов C₂–C₄, несколько отличаются для ПК метана, для которого область пиролиза и роста выхода ацетилена лежит в интервале $-3.16 \times 10^{-3} < t < 3.16 \times 10^{-2}$ с, а область взаимодействия C₂H₂ с радикалами ОН[•] лежит в интервале $3.16 \times 10^{-2} < t < 10^{-1}$ с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты кинетического моделирования некаталитической паровой конверсии углеводородов, а также ранее полученные данные по их некаталитической углекислотной конверсии указывают на аналогию этих процессов. Стадиям с участием H₂O и СО₂ предшествует стадия пиролиза углеводородов без участия H₂O или СО₂, в качестве промежуточных продуктов которой образуются пропилен и этилен. Эти соединения далее превращаются в ацетилен, а также метан и радикалы Н[•]. Последующее взаимодействие Н[•] с H₂O и СО₂ приводит к образованию радикалов ОН[•], которые при взаимодействии с C₂H₂ образуют СН₂СО. Дальнейшие превращения последнего приводят к образованию СО. На заключительном этапе ПК и УК остатков ацетилена и метана протекают одновременно, и система приближается к равновесию.

Таким образом, при некаталитической паровой и углекислотной конверсии углеводородов клю-

чевую роль играет конверсия ацетилена, обладающего в этих условиях наименьшей свободной энергией. Ацетилен является естественным промежуточным продуктом термической конверсии углеводородов и в то же время предшественником образования сажи. Полученные результаты важны для оптимизации методов получения синтез-газа в высокотемпературных процессах парциального окисления в матричных конверторах, в реакторах с пористой насадкой, в сверхадиабатических реакторах в режиме фронтального горения, в процессах совместного получения ацетилена и синтез-газа и ряде других.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальные 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) с использованием оборудования ЦКП «Новые нефтехимические продукты, полимерные композиты и адгезивы» (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Седов Игорь Владимирович является действующим заместителем главного редактора журнала «Нефтехимия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson J.R., Boudart M.* / Catalysis: Science and Technology. New York: Springer-Verlag, 1984. P. 1 – 117.
2. *Liu K., Song C., Subramani V.* / Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Blackwell, Oxford: Wiley, 2010. 533 p.
3. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies. A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 16983–17000. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.041>
4. *Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.-H., Christensen T.S., Dybkjaer I., Christensen P.S., Stub Nielsen C., Winter Madsen S.E.L., Rostrup-Nielsen J.R.* Technologies for large-scale gas conversion // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 221. P. 379–387. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00811-0)
5. *Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S.* Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂ // *Fuel*. 2006. V. 85. P. 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.013>
6. *Uskov S.I., Potemkin D.I., Enikeeva L.V., Snytnikov P.V., Gubaydullin I.M., Sobyenin V.A.* Propane pre-reforming into methane-rich gas over ni catalyst: experiment and kinetics elucidation via genetic algorithm // *Energies*. 2020. V. 13. № 13. I. 3393. <https://doi.org/10.3390/en13133393>
7. *Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Gubaidullin I.M., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* Kinetics of low-temperature steam reforming of propane in a methane excess on a Ni-based catalyst // *Catal. Ind.* 2017. V. 9. P. 104–109. <https://doi.org/10.1134/S2070050417020118>
8. *Christensen T.S.* Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syngas production // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 138. № 2. P. 285–309. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00302-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00302-9)
9. *Aasberg-Petersen K., Christensen T.S., Stub Nielsen C., Dybkjaer I.* Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications // *Fuel Process Technol.* 2003. V. 83. № 1–3. P. 253–261. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00073-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00073-0)
10. *Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Amosov Yu.I., Belyaev V.D., Kireenkov V.V., Kuzin N.A., Vernikovskaya M.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* Upgrading of associated petroleum gas into methane-rich gas for power plant feeding applications. Technological and economic benefits // *Fuel*. 2013. V. 108. P. 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.047>
11. *Uskov S.I., Potemkin D.I., Shigarov A.B., Snytnikov P.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* Low-temperature steam conversion of flare gases for various applications // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 368. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.189>
12. *Kokka A., Katsoni A., Yentekakis I. V., Panagiotopoulou P.* Hydrogen production via steam reforming of propane over supported metal catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 14849–14866. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.194>
13. *Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O.* Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catal. Today*. 2009. V. 142. P. 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.008>
14. *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>
15. *Wang Y., Zeng H., Banerjee A., Shi Y., Deutschmann O., Cai N.* Elementary reaction modeling and experimental characterization on methane partial oxidation within catalyst enhanced porous media combustor // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 7778–7785. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01624>
16. *Nourbakhsh H., Shahrouzi J.R., Ebrahimi H., Zamaniyan A., Nasr M.R.J.* Experimental and numerical study of syngas production during premixed and ultra-rich partial oxidation of methane in a porous reactor // *Int. J. Hydrog Energy*. 2019. V. 44. P. 31757–31771. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.084>
17. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 292. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
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. № 5. P. 908– 922. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256879>
19. *Dybkjaer I., Aasberg-Petersen K.* Synthesis gas technology large-scale applications // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. P. 607–612. <https://doi.org/10.1002/cjce.22453>
20. *Amiri T.Y., Ghasemzageh K., Lulianelli A.* Membrane reactors for sustainable hydrogen production through steam reforming of hydrocarbons: a review // *Chem. Eng. Process.* 2020. I. 108148. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108148>
21. *Savchenko V.I., Nikitin A.V., Ozersky A.V., Zimin Y.S., Sedov I.V., Arutyunov V.S.* Effect of hydrogen, carbon monoxide, synthesis gas and steam additives on the

- characteristics of matrix conversion of rich methane-oxygen mixtures // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. P. 818–826. <http://doi.org/10.1134/S0965544120070130>
22. *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>
 23. *Savchenko V.I., Zimin Ya.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. № 5. I. 101490
 24. *Trusov B.G.* Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium // *Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics*. 2002. P. 483–484/
 25. *Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J.* Oxidation of C₁–C₅ alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // *Energy Fuel*. 2010. V. 24. № 3. P. 1521–1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>
 26. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/> (дата обращения 21 декабря 2020)
 27. *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>
 28. *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. I. 122706. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.122706>
 29. Chemical WorkBench 4.1. Kintech Lab Ltd., <http://www.kintechlab.com>. (Дата обращения 21 декабря 2020)
 30. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications (<https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>). (Дата обращения 21 декабря 2020).
 31. *Konnov A.A.* Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons // 28-th Symposium (Int.) on Combustion. 2000. P. 317–319. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/me.htm>
 32. *Wagman D.D., Kilpatrick J.E., Taylor W.J., Pizer K.S., Rossini F.D.* Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄ // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1945. V. 34. P. 143–161.
 33. *Indarto A., Palguandi J.* Syngas: Production, Applications and Environmental / Nova Science Publishers. 2013. P. 99–120.
 34. *Tabrizi F. F., Hossein S. A., Mousavi S., Atashi H.* Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches // *Energ. Convers. Manage.* 2015. V. 103. P. 1065–1077. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.005>
 35. *Pashchenko D.* Thermodynamic equilibrium analysis of steam methane reforming based on a conjugate solution of material balance and law action mass equations with the detailed energy balance // *Int. J. Energ. Res.* 2020. V. 44. № 1. P. 438–447. <https://doi.org/10.1002/er.4943>
 36. *Cui X., Kær S.K.* Thermodynamic analysis of steam reforming and oxidative steam reforming of propane and butane for hydrogen production // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. № 29. P. 13009–13021. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.083>
 37. *Савченко В.И., Диденко Л.П., Шеверденкин Е.В., Рудаков В.М., Арутюнов В.С.* Равновесный выход продуктов при паровой и окислительной конверсии смесей метана с углеводородами C₂–C₃ // *Химическая физика*. 2005. Т. 24. № 9. С. 76–83.
 38. *Duff R.E., Bauer S.H.* Equilibrium composition of the C/H system at elevated temperatures // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 1754. <https://doi.org/10.1063/1.1701262>