

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВОДОРОДА НА НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОНАПРЯЖЕННОСТЬЮ

© И. В. Билера*, Н. Н. Буравцев**, И. В. Россихин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: *bilera@ips.ac.ru; **buravtsev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 1 июля 2019 г.
После доработки 26 августа 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

В проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью проведено исследование влияния добавки водорода на парциальное окисление смеси природный газ/ O_2 . Установлено, что добавка водорода $CH_4/H_2 = 3$ к богатой смеси природный газ/ O_2 с коэффициентом избытка окислителя $\alpha = 0.34$ приводит к увеличению выходов H_2 , CO и отношения H_2/CO , к снижению выходов CO_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_2 и величины ΔC . Показано, что добавка водорода $CH_4/H_2 = 3$ оказывает положительное влияние на производство водорода при парциальном окислении смесей природный газ/ O_2 .

Ключевые слова: турбулентное горение; природный газ; метан; водород; парциальное окисление; синтез-газ; ацетилен; проточный реактор; теплонапряженность; сажеобразование; моделирование
DOI: 10.31857/S0044461820030172

Некаталитическое парциальное окисление углеводородного сырья, в том числе природного газа — один из промышленных способов получения синтез-газа, являющегося ключевым полупродуктом при химической переработке метаносодержащих газов природного происхождения [1–3]. Несмотря на большие усилия, предпринятые для развития химической переработки углеводородных газов, существующие технологии получения синтез-газа энерго- и ресурсозатратны, металлоемки и экономически оправданы только при очень больших масштабах производства [4, 5]. Поэтому актуальной задачей является исследование новых вариантов получения синтез-газа с целью поиска решений для создания более дешевой технологии его производства. Особое значение имеет создание экономически эффективных малотоннажных технологий конверсии углеводородного газового сырья в жидкие химические продукты [5].

Углеводородная часть природных газов представлена метаном и его гомологами — алканами C_{2+} , все они обладают низкой, но различной реакционной способностью, что создает дополнительные технологиче-

ские трудности при их переработке [5]. Несомненное достоинство метода некаталитического парциального окисления состоит в принципиальной возможности превращения природных газов и попутных нефтяных газов в синтез-газ в одну стадию без предварительного метанирования или выделения гомологов метана [6, 7]. Преимуществами технологии парциального окисления также являются энергетическая автономность, отсутствие катализаторов, малое содержание CO_2 и остаточного метана, снижение расходов на сжатие синтез-газа вследствие высокого давления в реакторе его получения, а недостатками — потребность в кислороде, высокая температура процесса, недостаточное для ряда приложений отношение H_2/CO и образование сажи [2, 8].

Добавление водорода к метано-кислородным смесям может быть одним из вариантов интенсификации некаталитического парциального окисления и преодоления или по крайней мере смягчения отмеченных выше недостатков. Добавки водорода существенно улучшают характеристики воспламенения и горения углеводородов [9, 10]. В метано-воздушных [11,

12], метано-кислородных [13, 14] смесях и смесях CH_4/O_2 /газ-разбавитель [15] при различных значениях коэффициента избытка окислителя α добавки водорода расширяют пределы воспламенения, уменьшают время задержки воспламенения и увеличивают скорость горения. Для модельных смесей природного газа добавки водорода также способствуют воспламенению и горению [16, 17], при этом в метановых смесях с высоким содержанием гомологов метана (более 10%) добавки водорода незначительно снижают время задержки воспламенения [18].

В ИХФ РАН было установлено, что в богатых смесях углеводород–окислитель реакционная способность смесей с водородом не всегда выше, чем в его отсутствие. Для модельных смесей $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2 = 80/20/5$ и $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2 = 60/40/5$ при окислении кислородом ($\alpha = 0.30$) добавки водорода в зависимости от условий оказывают на химическую реакцию разнонаправленное действие: при высоких температурах они ускоряют химическую реакцию, а при низких температурах ($\approx 760\text{--}780\text{ K}$ и ниже) и повышенных давлениях тормозят ее [19, 20]. Аналогичный эффект был получен при расчетах по кинетической модели для стехиометрических смесей *n*-гептан/ H_2 /воздух: при температурах менее 1050 K добавки водорода увеличивают задержку самовоспламенения [21].

Добавки водорода к богатым метано-кислородным и метано-воздушным смесям снижают выход газовой сажи [6, 19, 22–24]. Борисов и др. [6, 19, 22] показали, что добавки 5% H_2 к богатым метано-кислородным смесям практически полностью подавляют сажеобразование. Детальный механизм влияния водорода на образование сажи при окислительной конверсии метана до сих пор надежно не установлен. Полагают, что наличие водорода в исходной смеси увеличивает концентрацию атомов H, способствующих сокращению времени существования повышенной концентрации ацетиленов, что приводит к замедлению поверхностного роста частиц сажи, несмотря на более быстрое образование зародышей сажи [14, 22]. Лиу (F. Liu) и др. [23] показали, что подавление образования сажи добавками водорода менее эффективно, чем добавками гелия, и по сравнению с гелием добавки водорода приводят к некоторому повышению температуры и оказывают промотирующее влияние на образование сажи за счет более высоких концентраций пирена и ацетиленов. Ахмед (A. M. Ahmed) и др. [24] исследовали влияние добавок водорода на химическую структуру метановых пламен при атмосферном давлении, в том числе на образование ненасыщенных углеводородов, таких как ацетилен, пропилен, аллен,

бутин-1, а также моноциклических ароматических углеводородов, таких как бензол и толуол.

При парциальном окислении метаносодержащих газов естественным следствием добавления водорода к реагентам будет увеличение отношения H_2/CO в синтез-газе, что благоприятно для дальнейших каталитических синтезов, например, метанола. Более того, анализ экспериментальных данных работы [25] показывает, что при малых добавках H_2 ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 5$) приращение H_2 , образовавшегося при парциальном окислении метана, с учетом добавленного H_2 может быть больше, чем без таких добавок. При дальнейшем увеличении водорода, добавляемого к реагентам (при $\text{CH}_4/\text{H}_2 \leq 2.5$), этот эффект пропадает.

Несмотря на достаточно большое число работ по воспламенению и горению метановых смесей с добавками водорода, исследованию парциального окисления метаносодержащих смесей с добавками водорода уделено недостаточно внимания. Как было отмечено авторами [26], наблюдается недостаток данных для смесей природного газа и природный газ/ H_2 при низких значениях коэффициента избытка окислителя ($\alpha < 0.5$), т. е. в области соотношений реагентов, пригодных для парциального окисления. Шевчук изучил влияние добавок водорода на термоокислительную конверсию метана в проточном реакторе при температурах 1200–1600°C [27]. Было показано, что для богатых метано-кислородных смесей ($\alpha \leq 0.3$) добавки водорода $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.6\text{--}3$ уменьшают превращение метана в оксиды углерода и увеличивают превращение метана в ацетилен и сумму ацетилен + этилен. Ли (C. Li) и др. [25] в проточном реакторе, обогреваемом сверхвысокочастотным индукционным нагревателем, исследовали парциальное окисление богатых смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ и $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$. В серии экспериментов при температуре $\approx 1670\text{ K}$ и постоянном отношении реагентов $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.11$ добавляли водород при отношении $\text{H}_2/\text{O}_2 = 0\text{--}1.11$, при этом коэффициент избытка окислителя α изменялся от 0.45 до 0.36. Было установлено, что добавки водорода не оказывают влияния на степень превращения метана, а влияние на степень превращения кислорода наблюдается только при малых добавках $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 5$. С увеличением добавки H_2 селективность образования CO падает, ацетиленов — растет, а этиленов и CO_2 практически остается без изменений. Качмарек (D. Kaszmarek) и др. [26] исследовали парциальное окисление метаносодержащих смесей в проточном реакторе при давлении 6 атм в интервале температур 473–973 K при трех значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0.5, 0.1$ и 0.05. Согласно

полученным результатам, малая добавка водорода ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 45$) не оказывает заметного влияния на степень превращения исходных алканов и на состав продуктов. Сопоставление результатов расчетов по модели проточного реактора идеального вытеснения [28], выполненных с использованием кинетического механизма [29], показало удовлетворительное соответствие полученным экспериментальным данным. Ранее [30] было показано, что расчеты по этой модели с использованием кинетических механизмов GRI-Mech 3.0 (включает соединения $\text{C}_1\text{--C}_3$) [31] и USC-II ($\text{C}_1\text{--C}_6$) [32] показывают удовлетворительное совпадение температур воспламенения и выхода основных продуктов при горении богатых метановых смесей.

В наших работах для проведения парциального окисления метана и метаносодержащих газов был использован проточный реактор с повышенной теплонапряженностью (РХПТ). Экспериментально показано, что при парциальном окислении метаносодержащих газов достигается высокий выход H_2 и CO при практически полной конверсии исходных реагентов, а также минимизировано образование сажи [33–36]. Состав продуктов парциального окисления существенно зависит от значений коэффициента избытка окислителя α [33] и состава газового сырья [36], дополнительного источника турбулентности в проточной камере сгорания [35] и ее теплонапряженности ($W_{\text{КС}}$) [34].

Целью настоящей работы являлось экспериментальное и модельное исследование влияния водорода на парциальное окисление богатых смесей природный газ/ O_2 в проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью. С учетом положительного влияния на увеличение выхода водорода [25] и ацетилена [14, 25], а также на снижение образования сажи [22] величина добавки водорода была выбрана $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 3$.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью конструкции ИНХС РАН. Подробное описание конструкции реактора и порядок проведения экспериментов при его использовании описаны в работах [33–35], внешний вид реактора на огневом стенде ИНХС РАН показан в [36].

В начале огневого опыта при включенной свече зажигания и при подаче в камеру сгорания дополнительного кислорода устанавливается нестационарный режим турбулентного горения, обозначенный на рис. 1 римской цифрой I. После выключения свечи

зажигания и отсечки подачи дополнительного кислорода реализуется переходный режим горения II, после него при самовоспламенении подаваемых реагентов устанавливается стационарный режим горения III. Стационарный режим горения при отборе газовых проб из камер смешения и сгорания с небольшим понижением давлений в них обозначен IV.

В работе использовали горючее (природный газ и смесь природного газа и водорода) и окислитель — технический кислород с добавкой неона (≈ 4 об%). В ходе работы перед огневыми экспериментами проводили холодные продувки реактора с измерением по газовым часам объемного расхода (G_V , $\text{нл}\cdot\text{с}^{-1}$) смеси горючего с окислителем при нормальных условиях. Мольный расход рассчитывали по формуле $F_0 = G_V/22.4$ моль $\cdot\text{с}^{-1}$, массовый расход — $G_{\text{исх}}^m = F_0 MB_{\text{исх}}$, где $MB_{\text{исх}}$ — молекулярный вес исходной смеси реагентов. Газовые пробы исходной смеси из камеры смешения и смеси продуктов парциального окисления из камеры сгорания отбирали автоматически в вакуумированные пробоотборники при достижении стационарного режима горения. Составы исходной смеси и смеси продуктов анализировали методом газовой хроматографии, также при определении коэффициента избытка окислителя α исходной смеси использовали газоанализатор на метан Кедр 07-01, диапазон 0–100% (Химавтоматика, г. Москва).

Наличие внутреннего стандарта (неона) в газообразных пробах исходных реагентов и продуктов парциального окисления дает возможность рассчитать массовый дисбаланс атомов углерода (ΔC), кислорода (ΔO), водорода (ΔH) и по этим величинам

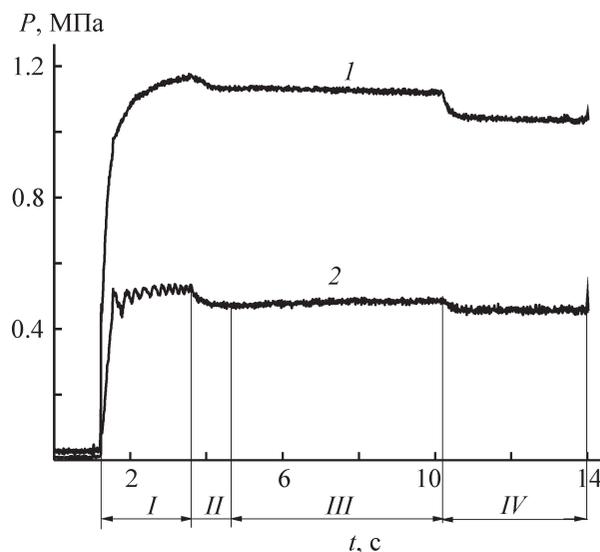


Рис. 1. Изменение во времени давления в камерах смешения (I) и сгорания (2).

оценить в смеси продуктов массовые доли воды и углеродсодержащих продуктов, не определенных в хроматографическом анализе. Подробнее методика хроматографического анализа описана в работах [34, 35].

Кинетическое моделирование

Как было отмечено в работах [33, 34, 36], благодаря подаче стационарного потока смеси горючего и окислителя, предварительно перемешанных в камере смешения, в камере сгорания после турбулизатора наблюдается изотропное стационарное течение исходных реагентов с мелкомасштабной турбулентностью. В этом потоке после некоторой временной задержки происходит самовоспламенение реагентов и образуется стационарная зона турбулентного горения, в каждом поперечном сечении которой практически отсутствуют градиенты средних скоростей газовых молекул, температуры и концентраций компонентов химически реагирующей смеси. Поэтому градиенты этих параметров можно считать одномерными и распределенными в основном вдоль оси цилиндрического газового потока. При таких характеристиках для расчета модельного состава продуктов парциального окисления представляется возможным использовать простейшую математическую модель проточного реактора идеального вытеснения [28]. Для расчетов использовали модуль Reaction Engineering Lab из пакета программ COMSOL Multiphysics 3.5a,* модель plug-flow и кинетический механизм GRI-Mech.3.0 [31].

Для запуска модели plug-flow задавали начальные условия: F_0 — мольный расход смеси горючего и окислителя, который определяли при холодных продувках реактора; мольный состав в виде мольных долей $v_i^{\text{исх}}$ i -тых компонентов исходной смеси; T_0 — температуру газовой смеси на входе в камеру сгорания; $P_{\text{КС}}$ — постоянное давление в камере сгорания на стационарном режиме горения. Из-за технических трудностей и погрешностей измерения термодатчиками температуры T_0 ее значение находили подбором при моделировании стационарного режима горения с самовоспламенением, так, чтобы при достижении объема, равного экспериментальному объему камеры сгорания $V_{\text{КС}}$, расчетный выход водорода был равен экспериментальному его значению: $v_{\text{H}_2}^{\text{модели}} = v_{\text{H}_2}^{\text{эксп}}$. Модельные расчеты выполняли с такими же начальными условиями, как в эксперимен-

тах, при этом находили адиабатическую температуру газа в камере сгорания, время задержки самовоспламенения ($\tau_{\text{з.в}}$, мс) и пребывания в камере сгорания ($\tau_{\text{п}}$, мс), теплонапряженность камеры сгорания ($W_{\text{КС}}$, МВт·м⁻³), а также выход основных продуктов сгорания ($v_i^{\text{прод}}$, мол%).

Результаты экспериментов и модельных расчетов

Были проведены три серии экспериментов по изучению влияния добавки водорода на парциальное окисление природного газа в проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью.

Первая серия экспериментов. В первой серии сравнили составы продуктов парциального окисления природного газа с добавкой и без добавки водорода, полученных в сопоставимых условиях, в том числе при одинаковых значениях объема камеры сгорания $V_{\text{КС}} = 68$ см³ и давления в ней $P_{\text{КС}} = 0.5$ МПа (см. таблицу). В эксперименте с добавкой водорода мольное отношение $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 2.98$, массовый расход смеси $G_{\text{исх}}^{\text{м}} = 4.57$ г·с⁻¹, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34$, а без добавки — $G_{\text{исх}}^{\text{м}} = 4.48$ г·с⁻¹ и $\alpha = 0.35$ соответственно. При расчетах по модели проточного реактора идеального вытеснения состав смеси исходных реагентов $v_i^{\text{исх}}$, мольный расход F_0 и давление $P_{\text{КС}}$ были заданы такими же, как в экспериментах.

В обоих экспериментах — с добавкой H_2 и без нее при сравнении экспериментальных и расчетных значений наблюдается удовлетворительное совпадение выхода основных продуктов парциального окисления — H_2 , CO и H_2O и остаточного содержания исходного O_2 и существенные различия в выходе CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 и в остаточном содержании исходного CH_4 (см. таблицу). Рассчитанные по модели значения выхода ацетилена в присутствии добавки H_2 (2.24 мол%) и в ее отсутствие (6.49 мол%) выше экспериментальных значений в 1.5 и 3.2 раза соответственно. Экспериментальные значения выходов этилена в присутствии добавки H_2 и в ее отсутствие выше рассчитанных по модели в 6.5 и 18.6 раза, CO_2 — выше в 1.6 и 1.7 раза, остаточного содержания CH_4 выше в 3.1 и 1.9 раза соответственно. Для ацетилена эти расхождения могут быть вызваны отсутствием в кинетическом механизме GRI-Mech.3.0 реакций убыли ацетилена, приводящих к образованию зародышей сажи, для этилена — отсутствием в кинетическом механизме GRI-Mech.3.0 алканов C_4+ и реакций образования этилена при их распаде, для CO_2 и CH_4 — недостаточным перемешиванием исходных компонентов.

* <https://www.comsol.com/chemical-reaction-engineering-module>

Добавка водорода к смеси природный газ/O₂ не привела к изменению степени превращения O₂ и CH₄, но повлияла на распределение продуктов. Этот результат соответствует экспериментальным результатам [25]. Согласно полученным экспериментальным данным, основные различия в составах смесей продуктов парциального окисления природный газ/H₂/O₂ и природный газ/O₂ состоят в увеличении выхода H₂ и CO и снижении выхода CO₂, C₂H₄, C₂H₂, а также рассчитанных по балансу значений выхода H₂O и ΔC. Расчеты по модели подтверждают эти результаты, в том числе для H₂O.

При добавке в исходную смесь природный газ/O₂ водорода в мольном отношении CH₄/H₂ = 2.98 в полученном синтез-газе мольное отношение H₂/CO повышается от 1.83 до 2.05, а отношение CO/CO₂ увеличивается с 5.0 до 8.6. Более того, как следует из данных таблицы, прирост массового содержания водорода в смеси продуктов парциального окисления природный газ/H₂/O₂ с учетом добавленного водорода 0.346 – 0.072 = 0.275 г·с⁻¹, что на 19% выше, чем в

смеси природный газ/O₂: 0.231 – 0.0 = 0.231 г·с⁻¹. Этот результат находится в соответствии с литературными данными [25], где при добавке водорода CH₄/H₂ = 5.0 был получен аналогичный эффект. Выяснение условий, при которых добавка водорода оказывает положительное влияние на получение водорода, должно быть предметом дополнительных исследований.

Снижение выхода ацетилена при парциальном окислении природного газа кислородом вследствие добавки водорода также соответствует литературным данным [14, 22]. Отмеченное в работе [27] отсутствие влияния добавки водорода CH₄/H₂ = 3.13 на выход ацетилена (8.0 об%) происходило при более низких коэффициентах избытка окислителя (α = 0.325 и α = 0.306 без добавки и с добавкой H₂ соответственно). Существенным представляется снижение дисбаланса по углероду ΔC с 4.44 до 0.0% в результате добавки водорода (см. таблицу), что свидетельствует о пренебрежимо малом образовании высокомолекулярных углеродсодержащих продуктов, в том числе

Выходы продуктов горения исходных смесей природный газ/O₂ с добавкой H₂ и без нее

Компонент	Природный газ/H ₂ /O ₂			Природный газ/O ₂		
	смесь исходных реагентов	смесь продуктов		смесь исходных реагентов	смесь продуктов	
		эксперимент	расчет по модели		эксперимент	расчет по модели
мол%						
Ne	1.08	0.72	0.72	1.11	0.74	0.74
H ₂	15.45	49.90	49.76	0.00	37.65	37.80
O ₂	35.87	0.05	0.00	41.27	0.00	0.00
CO	0.00	24.35	28.48	0.00	20.60	21.43
CO ₂	0.13	2.82	1.76	0.11	4.14	2.46
CH ₄	46.00	2.34	0.76	56.31	3.39	1.74
C ₂ H ₆	1.02	0.01	0.00	0.78	0.03	0.00
C ₃ H ₈	0.32	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
C ₂ H ₄	0.00	0.26	0.04	0.01	0.93	0.05
C ₂ H ₂	0.00	1.51	2.24	0.01	2.00	6.49
H ₂ O	0.00	18.03	16.00	0.00	25.98	28.57
ΔC	0.00	0.00	0.00	0.00	4.44	0.00
CH ₃	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.30
H	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.37
Сумма	99.88	99.97	99.97	99.88	99.87	99.28
Мольное отношение H ₂ /CO		2.05	1.75	—	1.83	1.76
Мольное отношение CO/CO ₂		8.63	16.18	—	4.98	8.71
Конверсия Y _{O₂} и Y _{CH₄}		0.998 и 0.924	1.00 и 0.975	—	1.00 и 0.909	1.00 и 0.953

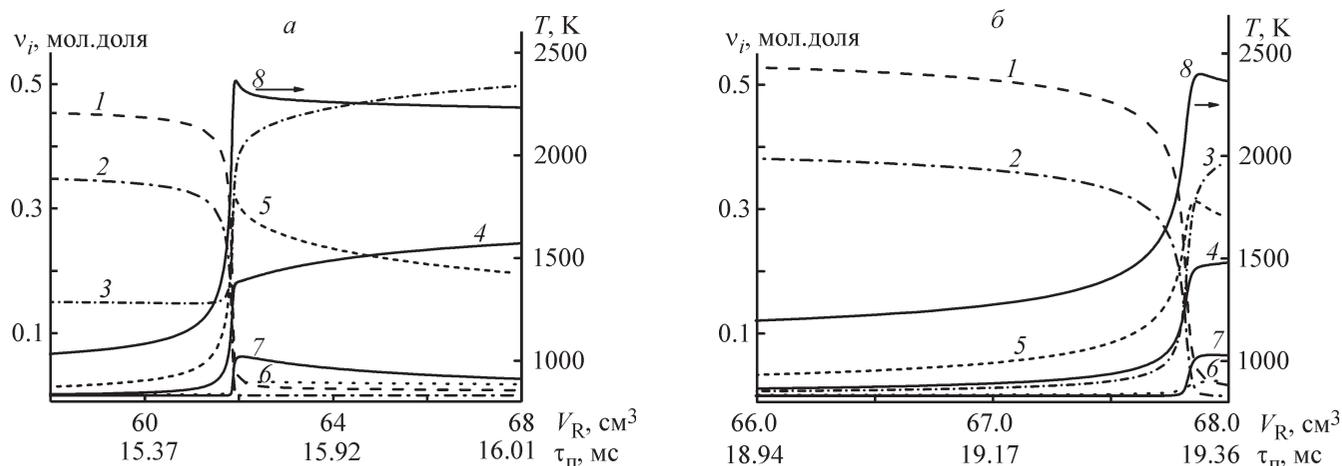


Рис. 2. Расчеты по математической модели проточного реактора идеального вытеснения в адиабатическом приближении: *a* — с добавкой H_2 ($\alpha = 0.34$, $CH_4/H_2 = 2.98$, $T_0 = 963$ K), *b* — без добавки H_2 ($\alpha = 0.35$, $T_0 = 1062$ K). Компонент смеси: 1 — CH_4 , 2 — O_2 , 3 — H_2 , 4 — CO , 5 — H_2O , 6 — CO_2 , 7 — C_2H_2 ; 8 — температура потока $T_{прод}$.

и сажи, при парциальном окислении богатых метано-водородных смесей. Этот результат также находится в соответствии с литературными данными [6, 19, 22–24].

Согласно расчетам по модели реактора идеального вытеснения, добавка водорода приводит к сокращению времени задержки воспламенения богатой смеси природный газ/ O_2 с $\tau = 19.3$ (соответствует $V_R = 67.86$ см³, рис. 2, б), до $\tau = 15.8$ мс (соответствует $V_R = 61.8$ см³, рис. 2, а). При этом температура на входе в камеру сгорания T_0 , при которой выполняется равенство $v_{H_2}^{модели} = v_{H_2}^{эксп}$, для исходной смеси с добавкой H_2 на 92° меньше, чем без добавки, вследствие некоторого снижения относительного содержания O_2 в исходной смеси ($\alpha = 0.35$ и 0.34 для смесей без добавки H_2 и с добавкой соответственно). Резкое изменение содержания исходных компонентов и продуктов происходит в узкой области объема реактора, а следовательно, и за малый промежуток времени. После этого содержание O_2 , согласно расчетам, падает практически до нулевых значений, и высокотемпературная конверсия протекает без участия свободного кислорода, т. е. в режиме пиролиза. Присутствие добавок водорода ускоряет воспламенение смеси и тем самым существенно расширяет «зону пиролиза», от 0.14 (рис. 2, б) до примерно 6 см³ (рис. 2, а).

Согласно расчетам, в зоне пиролиза происходит увеличение выхода H_2 , CO и снижение выхода H_2O при практически неизменном выходе CO_2 (рис. 2). Максимальный выход ацетилена как в случае добавки H_2 , так и в ее отсутствие достигается в том поперечном сечении проточного реактора, в котором

происходит резкое уменьшение содержания O_2 до практически нулевых значений, т. е. в самом начале зоны пиролиза. В смеси без добавки H_2 выход ацетилена остается без изменений до конца зоны пиролиза (время пребывания в этой зоне всего 0.008 мс). В смеси с добавкой H_2 снижение содержания ацетилена начинается сразу по достижении максимального значения и продолжается до конца зоны пиролиза, что находится в соответствии с результатами кинетических расчетов [14, 22]. Рассчитанные по модели проточного реактора идеального вытеснения значения адиабатической температуры на выходе из камеры сгорания в опыте с добавкой водорода (2233 K) ниже, чем без добавки водорода (2365 K), что может быть объяснено различиями в коэффициентах избытка окислителя исходных смесей (см. таблицу, рис. 2).

Таким образом, экспериментальные данные и результаты расчета по модели показывают, что добавка водорода ($CH_4/H_2 \approx 3$) в исходную смесь природный газ/ O_2 при его парциальном окислении приводит к уменьшению задержки воспламенения и повышению стабильности горения богатых смесей метана, увеличивает выход H_2 , CO при существенном снижении образования высокомолекулярных углеродсодержащих продуктов, в том числе сажи, и повышает в получаемом синтез-газе молярное отношение H_2/CO до 2.05 и функционал $f = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$ до 1.73, что достаточно близко к значениям этих величин, оптимальным для каталитического синтеза метанола [37].

Вторая серия экспериментов. В промышленности некаталитическое парциальное окисление метана в

режиме горения используют с целью получения не только синтез-газа, но и ацетилена, при этом коэффициент избытка окислителя α в исходной смеси уменьшают до 0.28–0.29, максимальный выход ацетилена достигает 8–8.5 об% [38], см. также статью в энциклопедии Ульмана.* Выше было показано, что для метано-кислородных смесей с $\alpha = 0.34$ –0.35 добавка H_2 снижает выход ацетилена, а следовательно, она будет изменять и значение коэффициента избытка окислителя α , при котором достигается максимальный выход ацетилена. В связи с этим была проведена вторая серия экспериментов и модельных расчетов, в которой исследовали влияние добавки водорода на выход C_2H_2 и целевых компонентов синтез-газа H_2 и CO , а также на величину ΔC в интервале значений $\alpha = 0.288$ –0.324 (рис. 3). Эксперименты и расчеты проводили при одинаковых значениях объема камеры сгорания $V_{КС} = 48 \text{ см}^3$ и давления в ней $P_{КС} = 0.5 \text{ МПа}$, при одинаковых расходах природного газа, добавка водорода $CH_4/H_2 = 2.98 \text{ моль/моль}$. В этих опытах вследствие изменения расхода кислорода мольный расход исходной смеси горючего с окислителем F_0 изменялся в интервале значений 0.218–0.227 моль·с⁻¹.

С увеличением α возрастает теплонапряженность объема камеры сгорания (рис. 3, а, кривая 8), с ростом которой должна уменьшаться масштабность турбулентности в камере сгорания [35]. В результате увеличивается выход H_2 и CO и уменьшается выход H_2O . В этом интервале значений α в полученном синтез-газе значения мольного отношения H_2/CO увеличиваются до 2.49–2.65, а величины функционала f — до 2.04–2.20, т. е. до значений, оптимальных для каталитического синтеза метанола [37]. При различных значениях α также хорошее согласование экспериментальных выходов H_2 , CO и остаточного CH_4 (точки) с рассчитанными по модели значениями (линии). Однако рассчитанные по модели значения выхода H_2O превышают экспериментальные значения, это может быть связано с наличием систематической погрешности при оценке H_2O по экспериментальному массовому дисбалансу ΔO . В исследованном интервале значений α адиабатические температуры продуктов $T_{\text{прод}}$, рассчитанные по модели проточного реактора идеального вытеснения (рис. 3, б, кривая 9), увеличиваются от 1912 до 1997 К, а

экспериментальный выход CO_2 находится в интервале 2.23–2.47 мол% (рис. 3, б, точки 5), оставаясь примерно на одну и ту же величину несколько выше рассчитанной по модели линии 5 (рис. 3, б).

Экспериментальный выход C_2H_2 (рис. 3, б, точки 6) при $\alpha = 0.30$ имеет максимум, который не превышает 3.5 мол%, в то время как модельная кривая 6 выхода C_2H_2 при $\alpha = 0.30$ достигает значения 7.7 мол%. Как было отмечено выше, согласно расчетам по модели, максимальный выход ацетилена в камере сгорания достигается в момент резкого снижения содержания O_2 до нулевых значений. В зоне пиролиза содержание ацетилена в смеси продуктов остается без изменений по крайней мере в течение 0.01 мс (рис. 2, б), а в дальнейшем оно снижается (рис. 2, а). Поэтому при использовании добавок H_2 для получения максимального выхода C_2H_2 при окислительном пиролизе в режиме горения представляется целесообразным существенно сокращать зону пиролиза, за которой необходимо осуществлять резкое охлаждение смеси продуктов при закалке водой или углеводородами, как в известных промышленных процессах получения ацетилена [38]. Кроме того, необходимо оптимизировать величину добавки H_2 к смеси природный газ/ O_2 . Следует отметить, что в наших экспериментах при окислительном пиролизе смесей природный газ/ H_2/O_2 при $\alpha = 0.34$ значение $\Delta C = 0.0$ (см. таблицу), но при уменьшении коэффициента избытка окислителя α от 0.324 до 0.288 величина ΔC увеличилась от 3.0 до 7 мол% (рис. 3, б). При разборе реактора и камеры сгорания во внутреннем канале был обнаружен тонкий матовый налет черного цвета, который свидетельствует об образовании сажи при парциальном окислении смеси природный газ/ H_2/O_2 в этом интервале коэффициентов избытка окислителя α .

Третья серия экспериментов. В третьей серии экспериментов и модельных расчетов было проведено исследование влияния одновременного изменения времени пребывания реагентов и теплонапряженности камеры сгорания на выход основных продуктов и величину ΔC при добавке водорода $CH_4/H_2 = 2.98$ (рис. 4). Изменение значений теплонапряженности в каждом опыте проводили при изменении объема камеры сгорания, для этого использовали вставки различного объема.

С уменьшением объема камеры сгорания $V_{КС}$ возрастают теплонапряженность $W_{КС}$ (рис. 4, а, кривая 8), хотя адиабатическая температура смеси продуктов $T_{\text{прод}}$ (рис. 4, б, кривая 9) снижается. При изменении объема камеры сгорания и экспериментальные, и рассчитанные по модели значения выхода H_2 , CO ,

* Pässler P., Hefner W., Buckl K., Meinass H., Meiswinkel A., Wernicke H., Ebersberg G., Müller R., Bässler J., Behringer H., Mayer D. Acetylene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a01097.pub3>

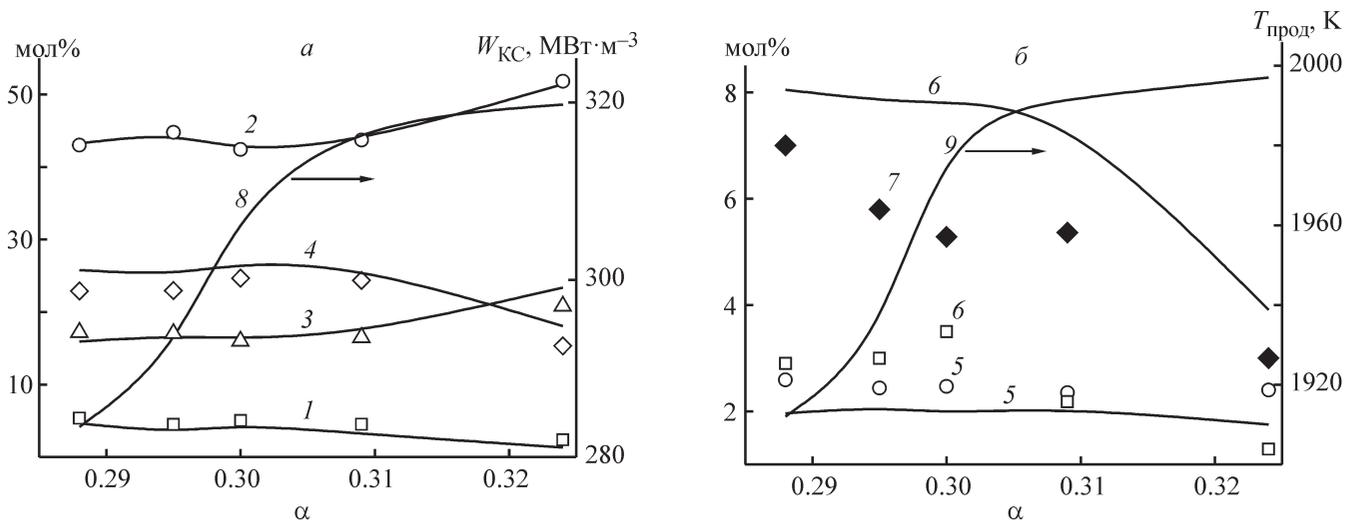


Рис. 3. Влияние коэффициента избытка окислителя α на парциальное окисление смеси природный газ/H₂/O₂ (CH₄/H₂ = 2.98).

Компонент смеси (мол%): 1 — CH₄, 2 — H₂, 3 — CO, 4 — H₂O, 5 — CO₂, 6 — C₂H₂; 7 — ΔC ; 8 — теплонапряженность камеры сгорания $W_{КС}$; 9 — температура потока $T_{\text{прод}}$.
Точки — эксперимент, линии — расчет по математической модели в адиабатическом приближении.

CO₂, H₂O практически не изменяются, при этом для H₂ и CO они удовлетворительно совпадают. Снижение объема камеры сгорания приводит к увеличению остаточного содержания CH₄, а также к увеличению выхода C₂H₂. Наблюдается значительное расхождение экспериментальных и рассчитанных по модели значений выхода C₂H₂, что может быть в первую очередь объяснено отсутствием закалки смеси продуктов при проведении экспериментов, а также образованием

высокомолекулярных углеродсодержащих продуктов. С ростом теплонапряженности камеры сгорания одновременно с увеличением выхода C₂H₂ снижается массовый дисбаланс по углероду ΔC (рис. 4, б, точки 7). Это свидетельствует о принципиальной возможности заметного уменьшения превращения в высокомолекулярные углеродсодержащие продукты, в том числе сажу, при уменьшении объема камеры сгорания в процессе парциального окисления метана.

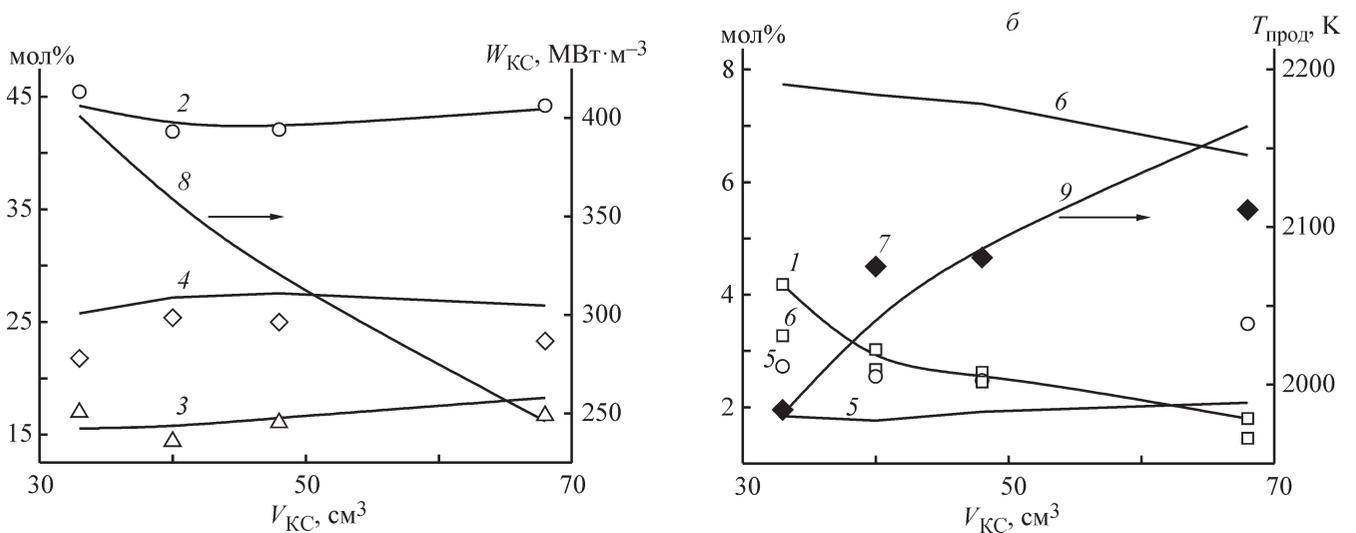


Рис. 4. Влияние объема камеры сгорания на парциальное окисление смеси природный газ/H₂/O₂ (CH₄/H₂ = 2.98).
Компонент смеси (мол%): 1 — CH₄, 2 — H₂, 3 — CO, 4 — H₂O, 5 — CO₂, 6 — C₂H₂; 7 — ΔC ; 8 — теплонапряженность камеры сгорания $W_{КС}$; 9 — температура потока $T_{\text{прод}}$.
Точки — эксперимент, линии — расчет по математической модели в адиабатическом приближении.

Выводы

При исследовании парциального окисления богатой метано-кислородной смеси в проточном реакторе установлено, что добавка водорода $\text{CH}_4/\text{H}_2 \approx 3$ приводит к увеличению выхода H_2 , CO и снижению выхода CO_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_2 , а также к существенному уменьшению выхода высокомолекулярных углеродсодержащих веществ, в том числе сажи. В результате в получаемом синтез-газе возрастают значения мольного отношения H_2/CO и функционала $f = (\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$. При коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.34$ они принимают значения 2.05 и 1.73 соответственно, а в интервале значений $\alpha = 0.288-0.324$ $\text{H}_2/\text{CO} = 2.49-2.65$ и $f = 2.04-2.20$, что оптимально для каталитического синтеза метанола.

Экспериментально показано, что по сравнению с парциальным окислением богатой смеси природный газ/ O_2 без добавки водорода добавка водорода $\text{CH}_4/\text{H}_2 \approx 3$ в богатую смесь природный газ/ O_2 при $\alpha = 0.34$ приводит к приросту массового содержания водорода в смеси продуктов с учетом добавленного водорода.

Уменьшение объема камеры сгорания и соответственно увеличение ее теплонапряженности не оказывает существенного влияния на выход H_2 , CO , CO_2 , H_2O , приводит к увеличению остаточного содержания CH_4 и способствует увеличению выхода ацетилена при снижении выхода высокомолекулярных углеродсодержащих веществ, в том числе сажи.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Билера Игорь Васильевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6724-1907>

Буравцев Николай Николаевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8829-7798>

Россихин Игорь Владимирович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9505-6207>

Список литературы

- [1] Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J.-H. B., 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: General. 2001. V. 221. N 1–2. P. 379–387. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00811-0)
- [2] Wilhelm D. J., Simbeck D. R., Karp A. D., Dickenson R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Processing Technol. 2001. V. 71. N 1–3. P. 139–148. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00140-0)
- [3] Махлин В. А. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Хим. пром-сть сегодня. 2010. № 3. С. 6–17.
- [4] Corke M. GTL technologies focus on lowering costs // Oil Gas J. 1998. V. 96. N 38. P. 71–77.
- [5] Савченко В. И., Макарян И. А., Фокин И. Г., Семенов И. В., Магомедов Р. Н., Литилин М. Г., Арутюнов В. С. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21–26.
- [6] Колбановский Ю. А., Билера И. В., Россихин И. В., Борисов А. А., Трошин К. Я. Одностадийная конверсия попутного нефтяного и природного газа в синтез-газ в процессах горения и самовоспламенения // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 5. С. 62–69 [Kolbanovskii Yu. A., Bilera I. V., Rossikhin I. V., Borisov A. A., Troshin K. Ya. Single-stage conversion of associated petroleum gas and natural gas to syngas in combustion and auto-ignition processes // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 12. P. 2594–2603. <https://doi.org/10.1134/S1070363211120280>].
- [7] Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Sinev M. Yu., Shapovalova O. V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiant burner // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 291–294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>
- [8] Rostrup-Nielsen J. R. Catalysis and large-scale conversion of natural gas // Catal. Today. 1994. V. 21. N 2–3. P. 257–267. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80147-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80147-9)
- [9] Tang C., Zhang Y., Huang Z. Progress in combustion investigations of hydrogen enriched hydrocarbons // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. V. 30. P. 195–216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.005>
- [10] Emami S. D., Kasmani R. Md., Hamid M. D., Hassan C. R. C., Mokhtar K. M. Kinetic and dynamic analysis of hydrogen-enrichment mixtures in combustor systems — A review paper // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 62. P. 1072–1082. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.029>
- [11] Yu G., Law C. K., Wu C. K. Laminar flame speeds of hydrocarbon + air mixtures with hydrogen addition // Combust. Flame. 1986. V. 63. N 3. P. 339–347. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(86\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0010-2180(86)90003-9)
- [12] Ilbas M., Crayford A. P., Yilmaz İ., Bowen P. J., Syred N. Laminar-burning velocities of hydrogen-air and

- hydrogen–methane–air mixtures: An experimental study // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. N 12. P. 1768–1779.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.12.007>
- [13] Трошин К. Я., Борисов А. А., Рахметов А. Н., Арутюнов В. С., Политенкова Г. Г. Скорость горения метанводородных смесей при повышенных давлениях и температурах // *Хим. физика*. 2013. Т. 32. № 5. С. 76–87.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X13050117>
[Troshin K. Ya., Borisov A. A., Rakhmetov A. N., Arutyunov V. S., Politenkova G. G. Burning velocity of methane–hydrogen mixtures at elevated pressures and temperatures // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 7. N 3. P. 290–301.
<https://doi.org/10.1134/S1990793113050102>].
- [14] Борисов А. А., Борунова А. Б., Трошин К. Я., Колбановский Ю. А., Билера И. В. Влияние добавок водорода на кинетику образования и гибели ацетилена при воспламенении и горении смесей метана с кислородом // *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 4. С. 40–46.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15040056>
[Borisov A. A., Borunova A. B., Troshin K. Ya., Kolbanovskii Yu. A., Bilera I. V. Effect of hydrogen additives on the kinetics of formation and destruction of acetylene during the ignition and combustion of methane–oxygen mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. N 2. P. 261–267.
<https://doi.org/10.1134/S1990793115020189>].
- [15] Dagaut P., Nicolle A. Experimental and detailed kinetic modeling study of hydrogen-enriched natural gas blend oxidation over extended temperature and equivalence ratio ranges // *Proc. Combust. Inst.* 2005. V. 30. N 2. P. 2631–2638.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2004.07.030>
- [16] Herzler J., Naumann C. Shock-tube study of the ignition of methane/ethane/hydrogen mixtures with hydrogen contents from 0% to 100% at different pressures // *Proc. Combust. Inst.* 2009. V. 32. N 1. P. 213–220.
<https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.07.034>
- [17] Khan A. R., Ravi M.R., Ray A. Experimental and chemical kinetic studies of the effect of H₂ enrichment on the laminar burning velocity and flame stability of various multicomponent natural gas blends // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. N 2. P. 1192–1212.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.207>
- [18] Cao S., Wang D., Wang T. Simulation of partial oxidation of natural gas with detailed chemistry: Influence of addition of H₂, C₂H₆ and C₃H₈ // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. N 8. P. 2608–2618.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.12.035>
- [19] Борисов А. А., Трошин К. Я., Колбановский Ю. А., Билера И. В. Самовоспламенение модельных смесей попутных нефтяных газов с добавками водорода // *Горение и взрыв*. 2012. Т. 5. С. 33–39.
- [20] Борисов А. А., Трошин К. Я., Скачков Г. И., Колбановский Ю. А., Билера И. В. Влияние добавок водорода на самовоспламенение богатых кислородных метан–пропановых смесей // *Хим. физика*. 2014. Т. 33. № 12. С. 45–48.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X1412005X>
[Borisov A. A., Troshin K. Ya., Skachkov G. I., Kolbanovskii Yu. A., Bilera I. V. Effect of hydrogen additives on the self-ignition of rich oxygen methane–propane mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. N 6. P. 866–869.
<https://doi.org/10.1134/S1990793114110153>].
- [21] Frolov S. M., Medvedev S. N., Basevich V. Ya., Frolov F. S. Self-ignition of hydrocarbon–hydrogen–air mixtures // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. N 10. P. 4177–4184.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.075>
- [22] Борисов А. А., Борунова А. Б., Трошин К. Я., Колбановский Ю. А., Билера И. В. О роли добавок водорода в формировании сажи при окислительной конверсии метана // *Горение и взрыв*. 2014. Т. 7. С. 100–106.
- [23] Liu F., Ai Y., Kong W. Effect of hydrogen and helium addition to fuel on soot formation in an axisymmetric coflow laminar methane/air diffusion flame // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. N 8. P. 3936–3946.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.151>
- [24] Ahmed A. M., Mancarella S., Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J.-F., El Bakali A. Experimental and numerical study on rich methane/hydrogen/air laminar premixed flames at atmospheric pressure: Effect of hydrogen addition to fuel on soot gaseous precursors // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 16. P. 6929–6942. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.148>
- [25] Li C., Kuan B., Lee W. J., Burke N., Patel J. The non-catalytic partial oxidation of methane in a flow tube reactor using indirect induction heating — An experimental and kinetic modelling study // *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 187. P. 189–199.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.070>
- [26] Kaczmarek D., Atakan B., Kasper T. Plug-flow reactor study of the partial oxidation of methane and natural gas at ultra-rich conditions // *Combust. Sci. Technol.* 2019. V. 191. N 9. P. 1571–1584.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1577829>
- [27] Шевчук В. У. Окислительный пиролиз метана в присутствии водорода // *Газовая пром-сть*. 1957. № 7. С. 32–37.
- [28] Harriott P. *Chemical reactor design*. New York; Basel: Marcel Dekker, 2003. P. 106–127.
- [29] Burke U., Somers K. P., O'Toole P., Zinner C. M., Marquet N., Bourque G., Petersen E. L., Metcalfe W. K., Serinyel Z., Curran H. J. An ignition

- delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures // *Combust. Flame*. 2015. V. 162. N 2. P. 315–330.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.08.014>
- [30] Köhler M., Oßwald P., Xu H., Kathrotia T., Hasse Ch., Riedel U. Speciation data for fuel-rich methane oxy-combustion and reforming under prototypical partial oxidation conditions // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 139. P. 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.09.033>
- [31] Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner Jr. W. C., Lissianski V. V., Qin Z. W. GRI-Mech 3.0. URL: <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/> (дата обращения: 05.07.2018).
- [32] Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USCMech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. 2007. URL: http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm (дата обращения: 05.07.2018).
- [33] Билера И. В., Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А., Россихин И. В. Получение синтез-газа при горении метансодержащего сырья в проточном реакторе с повышенной теплонапряженностью // Сб. тр. «Технологическое горение» / Под общ. ред. С. М. Алдошина и М. И. Алымова. М.: РАН, 2018. Гл. 2. С. 35–61.
<https://doi.org/10.31857/S9785907036383000002>
- [34] Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А., Россихин И. В., Билера И. В. Влияние теплонапряженности камеры сгорания на получение синтез-газа при парциальном окислении метано-кислородных смесей в режиме горения // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 10. С. 1404–1412.
<https://doi.org/10.1134/S0044461818100043>
- [35] [Buravtsev N. N., Kolbanovskii Yu. A., Rossikhin I. V., Bilera I. V. Effect of the calorific intensity of combustion chamber on production of synthesis gas in partial oxidation of methane–oxygen mixtures in the combustion mode // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 10. P. 1588–1596.
<https://doi.org/10.1134/S107042721810004X>].
- [35] Буравцев Н. Н., Колбановский Ю. А., Россихин И. В., Билера И. В. Влияние дополнительного источника турбулентности в проточной камере сгорания на режим горения богатых метано-кислородных смесей // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 3. С. 30–36. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030026>
- [35] [Buravtsev N. N., Kolbanovskii Yu. A., Rossikhin I. V., Bilera I. V. Effect of an additional turbulence source in a flow combustion chamber on the combustion mode of rich methane–oxygen mixtures // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 13. N 2. P. 273–279.
<https://doi.org/10.1134/S1990793119020027>].
- [36] Колбановский Ю. А., Буравцев Н. Н., Билера И. В., Россихин И. В., Борисов Ю. А. Конверсия биогаза в синтез-газ в реакторе с высокой теплонапряженностью // *НефтеГазХимия*. 2015. № 1. С. 28–32.
- [37] Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г., Шенелев Е. Т. // *Технология синтетического метанола*. М.: Химия, 1984. С. 13.
- [38] Антонов В. Н., Латидус А. С. // *Производство ацетилена*. М.: Химия, 1970. С. 154–214.