

АХУНЬЯНОВ Артур Ринатович

**ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ И ПРОЦЕССА
ОБРАЗОВАНИЯ САЖИ НА КОНВЕРСИЮ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Научный руководитель:

Власов Павел Александрович

доктор физико-математических наук
Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Еремин Александр Викторович

доктор физико-математических наук, профессор
Объединенный институт высоких
температур РАН
главный научный сотрудник

Салганский Евгений Александрович

доктор физико-математических наук
Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Московский государственный университет
имени им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 18 июня 2025 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.243.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук.

Автореферат разослан 18 апреля 2025 года.

Автореферат размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации 11 апреля 2025 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.243.02

кандидат физико-математических наук

С.Ю. Сарвадий

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследование процесса конверсии метана в синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода) в настоящее время актуально по нескольким причинам. С точки зрения энергетической эффективности и экологии синтез-газ может служить экологически чистым топливом и эффективным источником энергии. Сжигание ископаемых топлив (ИТ) всегда приводит к образованию вредных выбросов, таких как основной парниковый газ CO_2 и твердые углеродные частицы. При использовании низкокалорийных топлив, таких как бурые угли, количество вредных выбросов возрастает. Поэтому широко обсуждается возможность получения из этих топлив синтез-газа и его дальнейшее использование в качестве более экологически чистого топлива.

В ряде стран значительное внимание уделяется возобновляемым источникам энергии, в частности, получаемым из биомассы, ресурсы которой превышают доступные в этих странах запасы ИТ. Поиск альтернатив ИТ является ключевым для снижения выбросов парниковых газов и борьбы с изменением климата. Биомасса, как возобновляемый источник энергии, имеет потенциал уменьшить зависимость от ИТ. Конверсия биомассы в синтез-газ позволяет производить биотопливо и другие химические продукты с более низким уровнем выбросов углекислого газа. Основными продуктами газификации биомассы являются CH_4 , CO , CO_2 , H_2O и H_2 .

В настоящее время самым популярным методом получения синтез-газа из метана является его каталитическая паровая конверсия (ПКМ), которая проводится при относительно низких температурах, но требует дорогостоящих катализаторов, подвергающихся отравлению частицами углерода. Поэтому остро стоит вопрос разработки некаталитического риформинга метана в синтез-газ. Поскольку этот процесс, очевидно, должен идти при более высоких температурах, возникает проблема интенсивного образования частиц сажи в газовой фазе и углерода на поверхности реактора. При этом некаталитический метод получения синтез-газа из метана с кислородом и без с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 в исходную смесь

является малоизученным. Исследованию детальной кинетики этих процессов и посвящена данная работа.

Цель и задачи исследования. Цель исследования – определение кинетических закономерностей риформинга метана в синтез-газ в кислородной и бескислородной среде с добавками (H_2O , CO , CO_2 , H_2) с учетом образования микрогетерогенных частиц сажи. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести детальные кинетические расчеты риформинга метана в синтез-газ с учетом сажеобразования в кислородной и бескислородной среде с различными добавками.

2. Установить влияние сажеобразования на температуру процесса окислительной конверсии богатых смесей метана с добавками H_2O и CO_2 .

3. Выяснить действие добавок характерных для продуктов газификации биомассы (H_2O , CO , CO_2 , H_2) на бескислородную конверсию метана в синтез-газ с учетом образования частиц сажи.

4. На основе экспериментов в ударной трубе и результатов кинетических расчетов проанализировать возможность использования CO_2 в качестве окислителя метана для получения синтез-газа из смесей $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

5. Провести прямое сравнение результатов расчетов с имеющимися в литературе результатами экспериментов различных авторов.

Научная новизна. Впервые создана детальная кинетическая модель процесса кислородной и бескислородной конверсии метана в синтез-газ, учитывающая действие различных добавок (H_2 , H_2O , CO и CO_2), и образование микрогетерогенных частиц сажи в газовой фазе. Методом кинетического моделирования исследовано влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию в синтез-газ богатых неразбавленных смесей метана с кислородом ($3 < \varphi < 10$) в диапазоне температур от 1500 до 1800 К в условиях адиабатического реактора. Показано, что образование сажи сильно влияет на температуру процесса. В частности, для добавки H_2O наблюдается второй максимум температуры на временах порядка 0.1 с.

Впервые определены условия, при которых CO_2 может быть использован в качестве окислителя в процессе бескислородной конверсии CH_4 . Показано, что это может быть осуществлено при температурах выше 2200 К и атмосферном давлении.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработана детальная кинетическая модель для количественного описания процессов кислородной и бескислородной конверсии метана с различными добавками в синтез-газ с учетом образования в газовой фазе конденсированных частиц сажи. Кинетическое моделирование высокотемпературного риформинга бескислородных смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 в синтез-газ показывает, что добавки H_2O и CO_2 в бескислородных смесях с метаном при определенных условиях выступают в качестве окислителя в процессе риформинга метана в синтез-газ. В перспективе это позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду всего процесса и уменьшить выбросы парникового газа CO_2 , который используется в качестве окислителя исходного метана.

Закономерности последовательной трансформации метана в этан, этилен и ацетилен в процессе его риформинга в синтез-газ, полученные в результате расчета, позволят оптимизировать указанный процесс благодаря максимальному снижению выхода сажи.

Полученные экспериментальные профили выхода сажи для процесса пиролиза и окисления метана могут быть полезны для тестирования новых, более совершенных кинетических моделей сажеобразования.

Методы исследования. Для определения выхода сажи при пиролизе и окислении метана использовалась экспериментальная установка «ударная труба» лаборатории окисления углеводородов ФИЦ ХФ РАН. Данные по риформингу метана были взяты из экспериментов других авторов. Для их получения использовались оптические и масс-хроматографические методы и реакторы различных типов. Эксперименты по определению выхода сажи проводились автором. Выход сажи экспериментально определялся оптически с помощью двухлучевого абсорбционно-эмиссионного метода.

Численное моделирование процессов пиролиза метана и его конверсии в синтез-газ с добавками, характерными для продуктов газификации биомассы в кислородной и бескислородной среде, проводилось с использованием программы MACRON. При этом в расчетах использовалась обновленная версия единого кинетического механизма сажеобразования (ЕКМС), который позволяет определять исходные, промежуточные и конечные продукты процесса, а также выход сажи.

Положения, выносимые на защиту:

1. В процессе парциального окисления метана с добавками CO_2 при температуре 1500–1800 К и давлении $P = 1$ бар для богатых неразбавленных смесей (с коэффициентом избытка топлива $\varphi > 8$) вследствие выделения тепла при образовании частиц сажи на больших временах наблюдается второй максимум температуры.

2. Вариации концентраций добавок H_2O и CO_2 в процессе кислородной конверсии метана позволяют в широких пределах регулировать отношение H_2/CO в синтез-газе для получения различных целевых продуктов.

3. Для получения синтез-газа в процессе бескислородного некаталитического риформинга метана с необходимым отношением H_2/CO и снижения сажеобразования конверсию целесообразно проводить при температурах $T > 1800$ К.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обусловлена использованием современных экспериментальных диагностических средств и методов численного моделирования. В процессе выполнения исследований соблюдалась методология проведения экспериментов, что обеспечило воспроизводимость измерений и их согласие с численным моделированием. Достоверность результатов по численному моделированию подтверждается их соответствием имеющимся в литературе экспериментальным данным.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: XXXV и XXXVI Симпозиумах

«Современная химическая физика» (Туапсе, Россия 2023, 2024); 16-ой и 17-ой Научных конференциях отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия 2023, 2024); IX и X Международных конференциях «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз» (Москва, Россия 2023, 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ. Статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 6.

Личный вклад автора. Автор активно участвовал в формулировании задач, планировании исследований, проведении экспериментов и численных расчетов, обсуждении результатов и подготовке публикаций, связанных с темой диссертации. Все выводы и результаты, представленные в диссертации, были получены непосредственно автором или с его значительным участием.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, пяти глав, формулировки основных результатов и выводов, списка литературы. Работа изложена на 109 страницах и содержит 38 рисунков, 1 таблицу и библиографию из 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обозначены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту, приведена информация о публикациях и личном вкладе автора, указаны объем и структура диссертации.

В первой главе приведен обзор литературы по пиролизу и окислению метана с различными добавками. Обсуждаются основные способы получения синтез-газа из метана. Рассмотрены современные кинетические механизмы окисления и пиролиза легких углеводородов, учитывающие образование сажи.

Во второй главе описан экспериментальный метод оптического определения выхода сажи и ее температуры. Для одновременного измерения временных профилей выхода сажи и ее эффективной температуры за отраженной

ударной волной использовался двухлучевой абсорбционно-эмиссионный метод. Схема установки представлена на рисунке 1. Выход сажи находился как отношение концентрации атомов углерода, входящих в состав ансамбля частиц сажи, к полной концентрации атомов углерода в исходной системе.

Представлено краткое описание ЕКМС, используемого в диссертации. Полный механизм газофазных реакций включает 3320 прямых и обратных реакций с участием 274 компонентов. ЕКМС позволяет количественно описать кислородный и бескислородный риформинг метана в синтез-газ с учетом образования частиц сажи.

Третья глава посвящена исследованию пиролиза и окисления метана в экспериментах на ударных трубах различной конструкции. На рисунке 2 представлены результаты сравнения экспериментально измеренных в отраженных ударных волнах и рассчитанных по ЕКМС температурных зависимостей выхода частиц сажи при пиролизе ($5\% \text{CH}_4 + 95\% \text{Ar}$ и $10\% \text{CH}_4 + 90\% \text{Ar}$) и окислении метана ($5\% \text{CH}_4 + 1.1\% \text{O}_2 + 93.9\% \text{Ar}$) для интервала давлений $P = 4.5\text{--}6.7$ бар и времени реакции $t = 1.5$ мс. Как видно из рисунка 2, ЕКМС правильно описывает

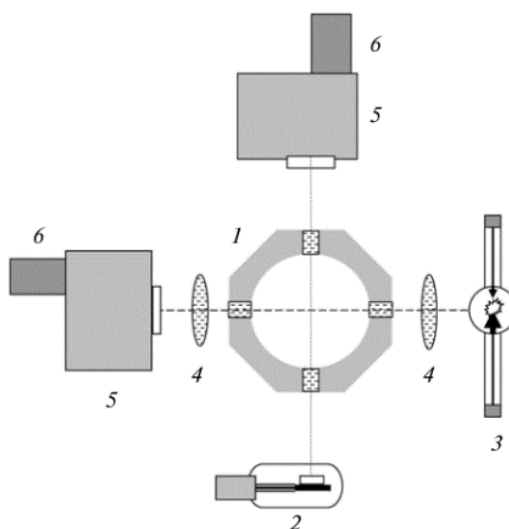


Рисунок 1 — Схема экспериментальной установки для абсорбционно-эмиссионных измерений оптического поглощения и излучения ансамбля частиц сажи за отраженными ударными волнами: 1 – ударная труба, 2 – вольфрамовая ленточная лампа СИ-10-300, 3 – ксеноновая дуговая лампа ДКсШ-200, 4 – линзы, 5 – монохроматоры ДМР-4, 6 – фотоумножители ФЭУ-39А

колоколообразную форму температурной зависимости, воспроизводит концентрационную зависимость, удовлетворительно описывает положение максимума и абсолютные значения выхода сажи. Показано, что при пиролизе метана с ростом концентрации метана в смеси максимум выхода сажи смещается в сторону высоких температур за счет все большего падения температуры. Добавки кислорода в смесь метана с аргоном существенно уменьшают падение температуры, и заметного сдвига выхода сажи в сторону высоких температур не наблюдается.

Четвертая глава посвящена влиянию сажеобразования на окислительную конверсию неразбавленных смесей метана с добавками H_2O и CO_2 . Рассматривались смеси, представленные в таблице 1.

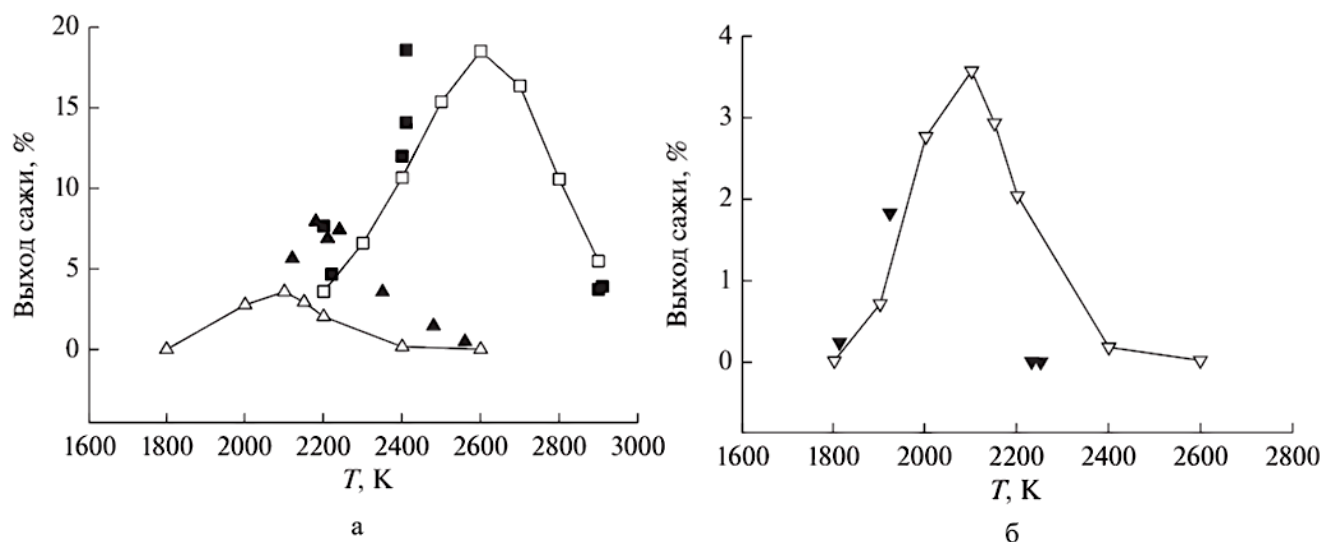


Рисунок 2 — Экспериментально измеренные и рассчитанные по ЕКМС температурные зависимости выхода частиц сажи: а — при пиролизе метана (5% CH_4 + 95% Ar — треугольники и 10% CH_4 + 90% Ar — квадраты); б — окислении метана (5% CH_4 + 1.1% O_2 + 93.9% Ar). Данные соответствуют интервалу давлений $P = 4.5\text{--}6.7$ бар в отраженных УВ и времени реакции $t_{\text{реак}} = 1.5$ мс. Темные символы — экспериментальные данные, светлые символы — расчет по ЕКМС, линии — нелинейная аппроксимация расчетных точек

На рисунке 3 показаны температурные профили процесса конверсии богатых смесей для начальных условий $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар. На профиле, начиная с $\varphi = 5.0$, после первого выраженного максимума, обусловленного экзотермическими реакциями окисления, и последующего спада температуры вследствие эндотермических реакций пиролиза, появляется второй максимум за счет выделения тепла при протекании процессов конденсации. При увеличении значения φ амплитуда второго максимума снижается по сравнению с первым, величина которого также уменьшается. Для $\varphi = 3.3$ первый максимум температуры достигается через 0.001 с, а для $\varphi = 10.0$ – через 0.01 с после начала реакции, то есть

Таблица 1. Составы исследуемых смесей

φ	Смеси с добавкой H_2O	Смеси с добавкой CO_2
3.3	$0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{CO}_2$
4.0	$0.5\text{CH}_4 + 0.25\text{O}_2 + 0.25\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.25\text{O}_2 + 0.25\text{CO}_2$
5.0	$0.5\text{CH}_4 + 0.2\text{O}_2 + 0.3\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.2\text{O}_2 + 0.3\text{CO}_2$
6.6	$0.5\text{CH}_4 + 0.15\text{O}_2 + 0.35\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.15\text{O}_2 + 0.35\text{CO}_2$
8.0	$0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{CO}_2$
10.0	$0.5\text{CH}_4 + 0.1\text{O}_2 + 0.4\text{H}_2\text{O}$	$0.5\text{CH}_4 + 0.1\text{O}_2 + 0.4\text{CO}_2$

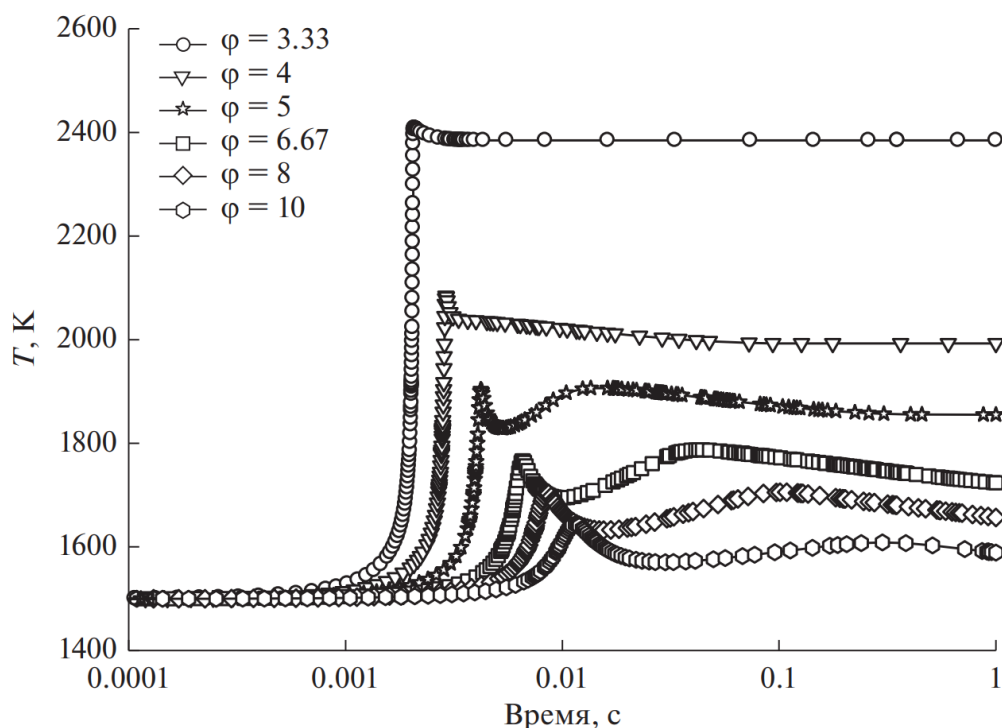


Рисунок 3 — Профили температуры реагирующей смеси при конверсии метанокислородных смесей с различными значениями φ при $T_0 = 1500$ К и $P_0 = 1$ бар

время достижения максимума увеличивается почти на порядок, а абсолютная величина предельной температуры падает от 2400 К до 1600 К. Естественно, столь значительные изменения температурного профиля процесса сказываются на профиле концентрации основных продуктов конверсии метана. На рисунке 4 представлена кинетика изменения концентрации метана CH_4 , воды H_2O и ацетилена C_2H_2 , который является главным компонентом, участвующим в поверхностном росте частиц сажи. После периода индукции концентрация CH_4 уменьшается с ускорением, но затем на больших временах скорость распада молекул CH_4 заметно снижается и далее плавно уменьшается практически до нуля.

Судьба добавляемых молекул H_2O зависит от текущей температуры. Выраженный рост концентрации H_2O происходит в момент начала интенсивного расходования молекул CH_4 , то есть в самом начале их окисления. Важно отметить, что для всех значений ϕ при всех температурах наблюдается один и тот же максимальный уровень H_2O . После достижения максимума концентрации H_2O происходит ее резкий спад с выходом на квазистационарный уровень для наиболее высоких температур и небольших значений ϕ , либо медленный спад для наиболее низких температур и высоких значений ϕ .

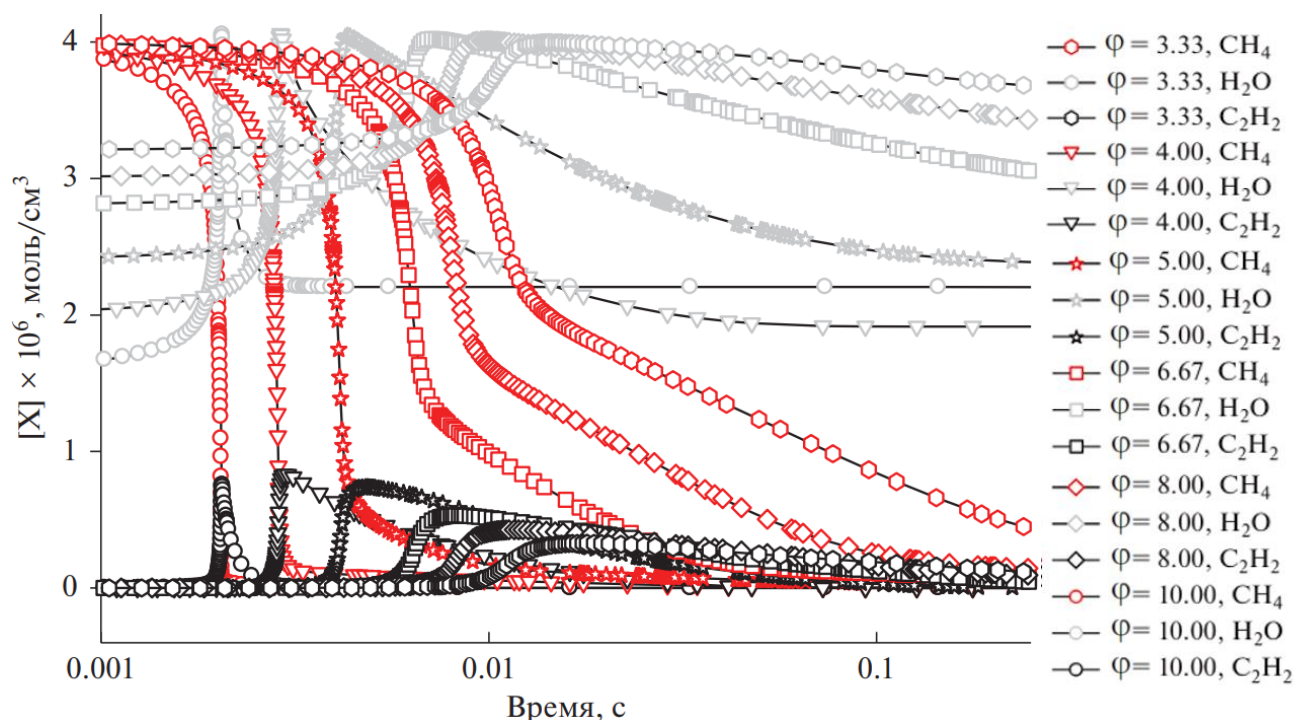


Рисунок 4 — Изменение концентрации CH_4 , H_2O и C_2H_2 в зависимости от значения ϕ при $T_0 = 1500$ К и $P_0 = 1$ бар

Зависимость кинетики изменения концентрации ацетилена от параметра φ имеет аналогичный характер. После периода индукции фиксируется максимальное значение концентрации C_2H_2 , а затем происходит постепенный ее спад. При $\varphi = 4.0$ достигается абсолютный максимум концентрации C_2H_2 , которая затем уменьшается при дальнейшем увеличении φ .

Рассмотрено влияние сажеобразования на температуру паровой конверсии метана и углекислотной конверсии ($T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\varphi = 8.0$). Для обоих процессов сначала наблюдаются максимумы температуры 1700 К при $t = 0.01$ с. Эти максимумы практически одинаковы. В случае добавки CO_2 максимум достигается чуть быстрее, что связано с меньшей теплоемкостью CO_2 по сравнению с H_2O . В случае добавки H_2O на более поздних временах (около 0.1 с) имеется вторичный более широкий максимум 1700 К (см. рисунок 5), после которого температура спадает. При добавлении CO_2 вторичный максимум отсутствует, и температура какое-то время после прохождения первого максимума остается практически постоянной (см. рисунок 6). Однако на временах порядка 1 с она начинает снижаться. На рисунках 5 и 6 также показаны температурные профили для случая, когда процесс сажеобразования в расчетах был исключен. Они существенно отличаются. Поскольку реагирующая смесь является богатой, то после практически полного выгорания кислорода и подъема температуры до первого максимума происходит резкое ее падение за счет процессов пиролиза углеводородных фрагментов. Если реакции образования частиц сажи при конденсации углеводородных фрагментов в расчетах исключены, то температура продолжает падать. При включении процесса образования частиц сажи теплота конденсации остается в реагирующей системе, и температура начинает расти, достигает второго максимума для случая добавок H_2O , либо выходит на новое плато в случае добавок CO_2 . Таким образом, наблюдаемая разница в профилях температуры на рисунках 5 и 6 (желтые треугольники и кружки) связана с процессами пиролиза богатой исходной смеси и конденсации при образовании микрогетерогенных частиц сажи.

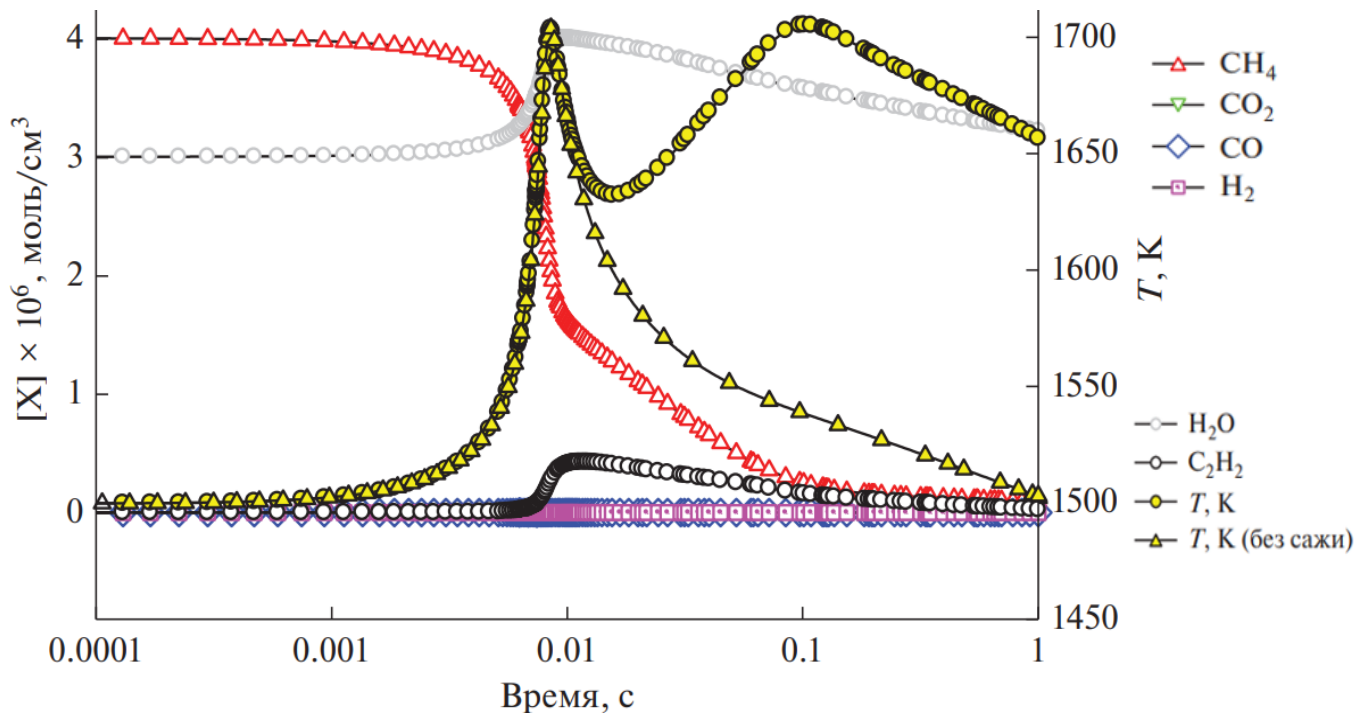


Рисунок 5 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2$) и температуры смеси с добавкой H_2O (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 8.0$. Показан также профиль температуры без учета процесса сажеобразования

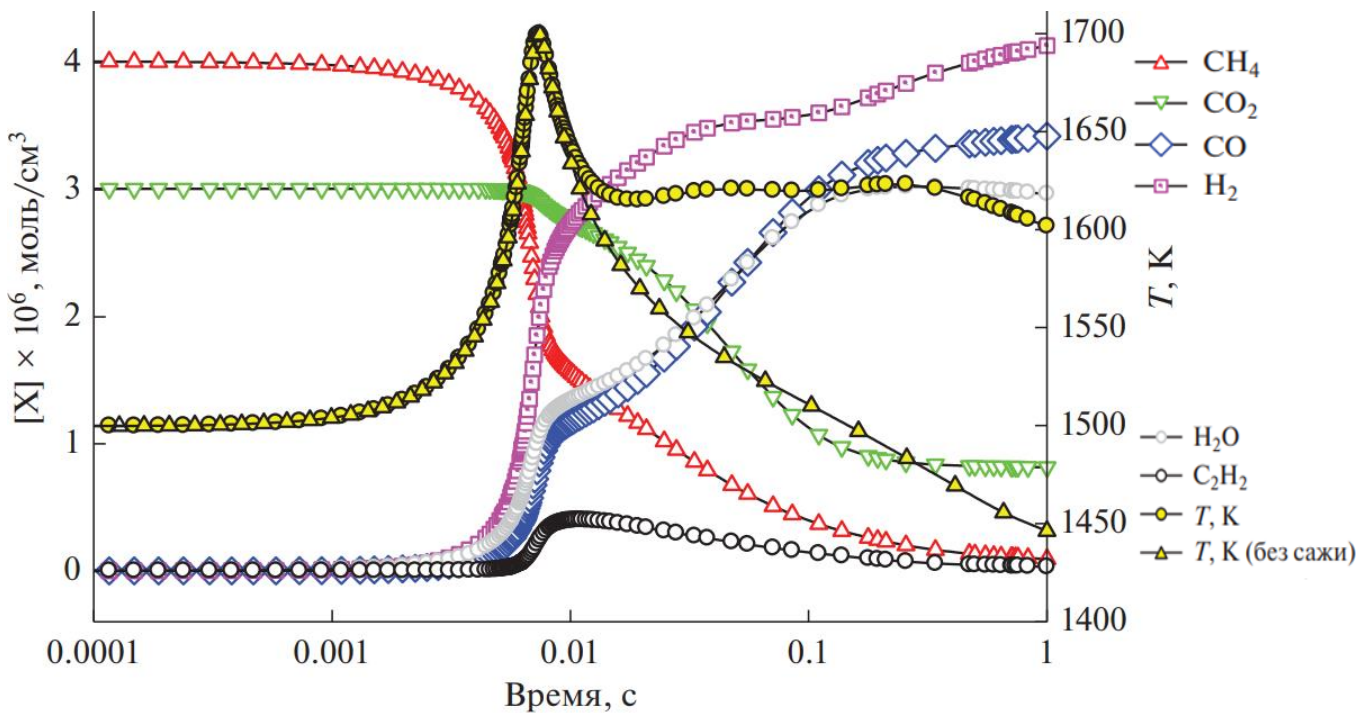


Рисунок 6 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 8.0$. Показан также профиль температуры без учета процесса сажеобразования

В течение периода индукции концентрации дополнительно введенных в смесь CO_2 и H_2O практически не меняются, то есть они не расходуются. После начала роста температуры в системе, когда ее значение достигает величины примерно 1600 K в случае добавки H_2O и 1625 K в случае добавки CO_2 , в поведении этих компонентов наблюдаются отличия. При добавлении в реакционную смесь CO_2 концентрация H_2O в области максимума температуры 1700 K резко повышается, затем происходит замедление роста и выход ее на квазистационарный уровень. В случае добавки H_2O концентрация паров воды, наоборот, начинает расти относительно начального значения за счет их образования в процессе окисления метана, проходит через максимум, который соответствует достижению максимальной температуры процесса, и затем уменьшается (см. рисунок 5). В конечном итоге на временах около 1 с концентрация воды выходит на один и тот же уровень как при добавке CO_2 , так и H_2O . Это говорит о том, что в процессе реакции вся введенная вода расходуется на образование водорода. Поэтому при добавлении H_2O конечная концентрация H_2 почти вдвое выше, чем при добавлении CO_2 .

Динамика изменения концентрации CO_2 заметно отличается от таковой для H_2O . В случае добавки в реакционную смесь CO_2 (см. рисунок 6) после начала интенсивного роста температуры наблюдается его быстрое расходование со снижением концентрации в три раза на временах порядка 1 с до квазистационарного уровня, который существенно превышает конечный уровень CO_2 к моменту времени 1 с при добавках H_2O . Это свидетельствует о менее активном участии молекул CO_2 в процессе конверсии метана по сравнению с молекулами H_2O . В случае добавок H_2O концентрация образующихся молекул CO_2 низкая. Тем не менее, вполне явное вовлечение CO_2 в процесс конверсии метана может рассматриваться как потенциальный способ снижения его эмиссии в данном процессе за счет частичной рециркуляции из продуктов в исходные реагенты.

Профили концентрации молекул CO для реагирующих систем с добавками CO_2 и H_2O также сильно отличаются. При введении CO_2 в реакционную смесь после достижения максимума температуры концентрация CO практически

совпадает с концентрацией H_2O . Ко времени 1 с концентрация CO выходит на достаточно высокий квазистационарный уровень $3 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, что лишь немного ниже максимального значения для H_2 $4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, поэтому отношение H_2/CO близко к единице. При добавлении H_2O концентрация CO при $t = 1$ с достигает уровня $1 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, однако концентрация атомов водорода в этот момент существенно выше величины $7 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, чем при добавлении CO_2 ($4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³). В этом случае отношение H_2/CO велико и составляет около семи. Таким образом, добавки H_2O и CO_2 позволяют существенным образом регулировать отношение H_2/CO .

Профили концентрации образующегося водорода H_2 при введении в реакционные смеси H_2O и CO_2 довольно схожи. Наблюдается резкий рост содержания H_2 в области максимума температуры с последующим более плавным увеличением его концентрации вплоть до времени 1 с. В случае добавки H_2O концентрация H_2 почти вдвое выше, чем при такой же добавке CO_2 . При добавлении H_2O имеются два момента резкого изменения скорости роста концентрации H_2 , соответствующие двум локальным максимумам температуры. При введении CO_2 второе ускорение роста концентрации H_2 менее выражено.

Профили концентрации ацетилена для обеих добавок также похожи. Концентрация ацетилена демонстрирует наибольшие значения сразу после достижения первого основного максимума температуры, а максимальные концентрации C_2H_2 в обоих случаях близки.

Наиболее ярким отличием рисунков 5 и 6, демонстрирующих влияние добавок H_2O и CO_2 , является профиль температуры. При введении в реакционную смесь H_2O на температурном профиле наблюдаются два максимума в области времен 0.01 и 0.1 с. При введении CO_2 второй максимум отсутствует, и температура держится на уровне 1625 К. Кинетические расчеты говорят о том, что наиболее вероятная причина появления второго максимума — это образование микрогетерогенных частиц сажи, для которых основным “строительным” материалом являются молекулы C_2H_2 . При этом внутренняя энергия тройной связи

молекул C_2H_2 остается в системе, что и ведет к ощутимому повышению температуры реагирующей системы.

Следует отметить, что пиролиз любого углеводорода в конечном итоге приводит к образованию молекул ацетилена. Время, в течение которого исходному углеводороду удастся сохранить свою “индивидуальность”, зависит от его вида. Добавление кислорода в исходную смесь способствует ускорению образования ацетилена. В этом случае исходный углеводород теряет свою индивидуальность за более короткое время. В результате дальнейшей трансформации устойчивых молекул ацетилена появляются ароматические и полиароматические молекулы, а также высшие полиины и их различные фрагменты. Именно из этих частиц и формируются зародыши, а затем и сами частицы сажи. Поэтому исследование кинетики образования молекул ацетилена с учетом добавок H_2O и CO_2 в исходную смесь метана с кислородом представляет актуальную задачу.

На этих же рисунках 5 и 6 показано поведение температуры, когда образование частиц сажи в расчетах не учитывается. При этом профили температуры при добавлении CO_2 и H_2O становятся практически одинаковыми, и температура после максимума, который в обоих случаях достигается практически одновременно, монотонно спадает до времен порядка 1 с.

В отличие от рассмотренного выше случая $\varphi = 8.0$ для менее богатой смеси с $\varphi = 3.3$ (см. рисунки 7–9) столь резких и явных изменений концентрации продуктов

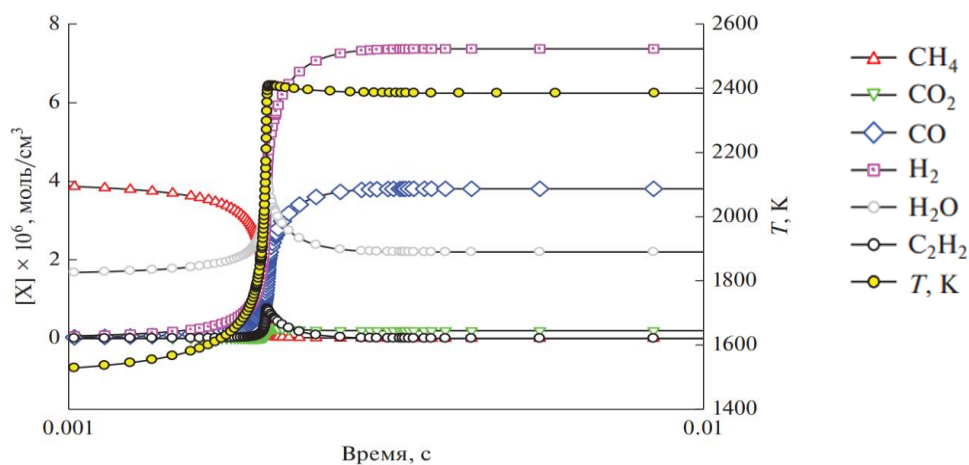


Рисунок 7 — Профили концентраций $[X]$ ($X=CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O, C_2H_2$) и температуры смеси с добавкой H_2O (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\varphi = 3.3$

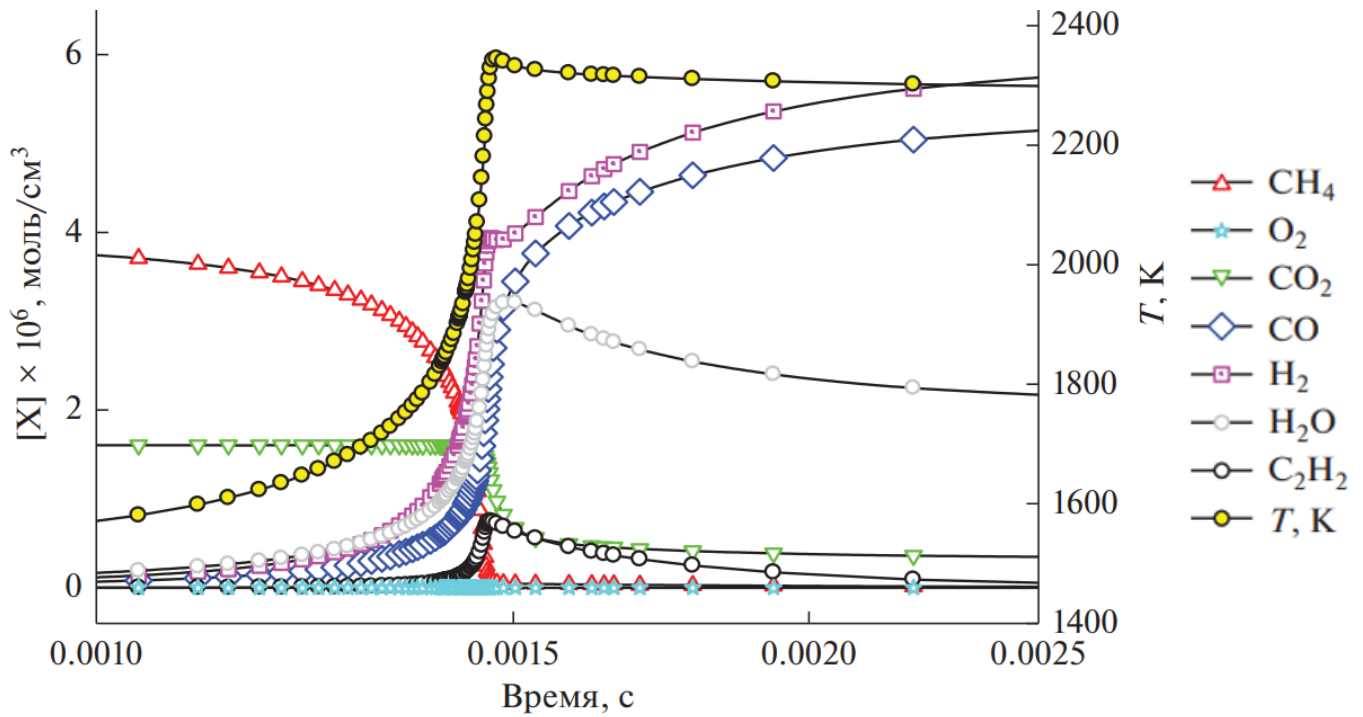


Рисунок 8 — Профили концентраций $[X]$ ($X = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 3.3$

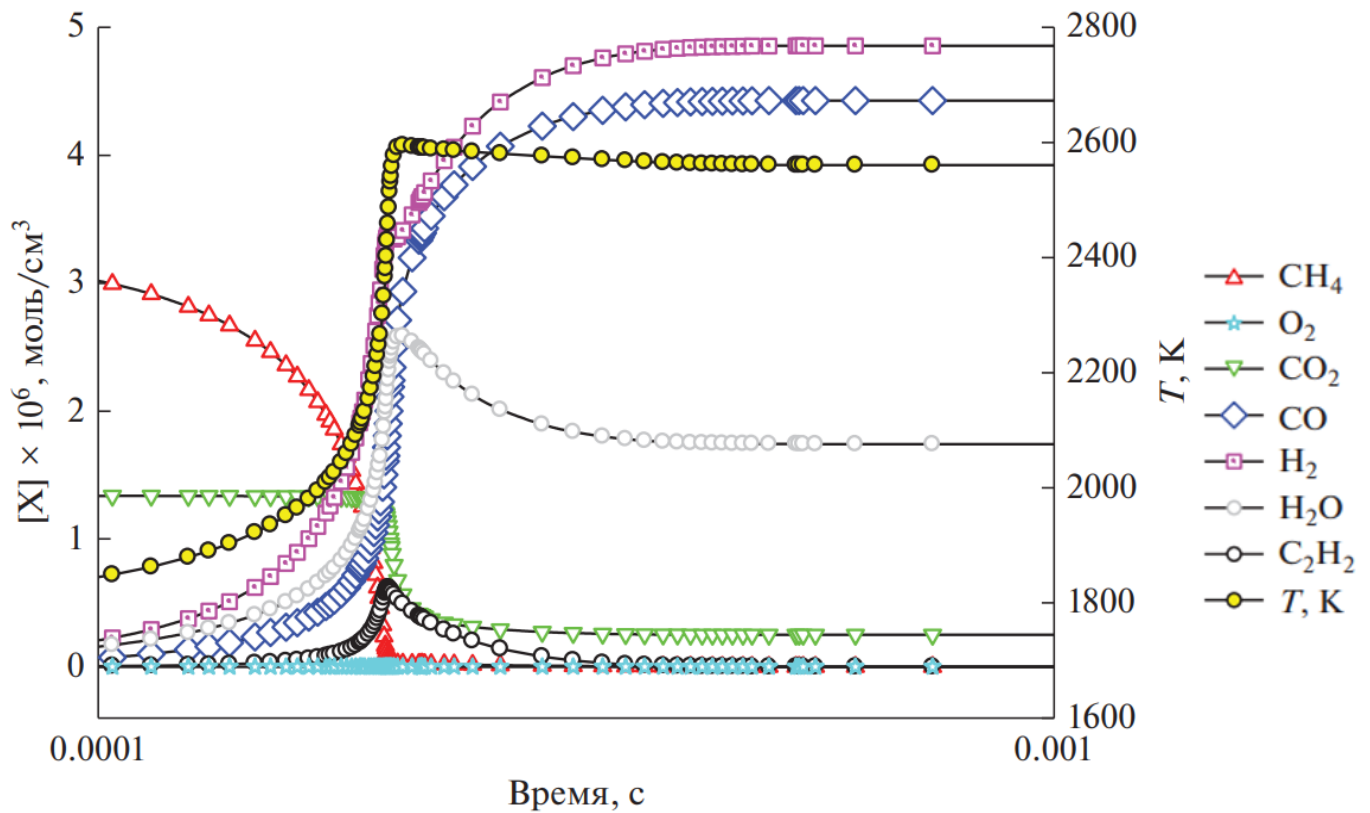


Рисунок 9 — Профили концентраций $[X]$ ($X = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1800 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 3.3$

не наблюдается. Для $\varphi = 3.3$ квазистационарный уровень температуры достигается после небольшого пика и при добавлении H_2O равен 2400 К (см. рисунок 7), а при добавлении CO_2 составляет 2300 К (см. рисунок 8) и 2600 К (см. рисунок 9) для разных начальных температур ($T_0 = 1500$ К и 1800 К). Следует отметить, что для $\varphi = 8.0$ (см. рисунки 5 и 6) достигаемый квазистационарный уровень температуры существенно ниже и равен около 1700 К за счет снижения экзотермического эффекта реакции окисления.

Во всех этих случаях температура остается практически постоянной вплоть до 1 с. При добавлении как H_2O , так и CO_2 концентрация воды проходит через максимум и очень быстро выходит на плато, которое сохраняется до $t = 1$ с. Для обеих добавок профили концентрации метана аналогичны: после периода индукции концентрация CH_4 сразу после воспламенения быстро падает практически до нуля. Профили концентрации водорода также похожи. Сразу после расходования метана и формирования квазистационарного уровня концентрации воды концентрация водорода выходит на плато: $6 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ и $5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ в случае добавок CO_2 (см. рисунки 8 и 9); $7.5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ в случае добавок H_2O (см. рисунок 7). При введении в реакционную смесь CO_2 молекулы CO_2 быстро расходуются сразу же после начала реакции при интенсивном подъеме температуры, а при добавлении воды они практически не образуются. Профили концентрации молекул CO повторяют друг друга для обеих добавок. Наблюдается быстрый рост концентрации в области максимальной температуры и выход на квазистационарный уровень: $5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ и $4.5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ при введении CO_2 (см. рисунки 8 и 9); $4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ при введении H_2O (см. рисунок 7).

Столь заметные различия в изменении концентрации компонентов для $\varphi = 3.3$ и 8.0 связаны с существенно разными температурами, достигаемыми в ходе процесса. Характерное значение температуры для $\varphi = 3.3$ равно 2300 К, а для $\varphi = 8.0$ оно значительно ниже и составляет 1700 К. Поэтому в первом случае процессы развиваются быстро, и все основные изменения концентрации компонентов происходят в узкой зоне роста температуры после завершения периода индукции. Во втором случае все процессы идут с меньшей скоростью, и

можно наблюдать характерные особенности поведения различных компонентов вне узкой зоны резкого повышения температуры. Более того, при $\varphi = 8.0$ на временах $t = 0.1$ с фиксируется появление второго температурного максимума. Это связано с дополнительными реакциями окисления CO и CO₂ радикалами H и OH, образующимися из паров воды. Предварительные численные оценки образования сажи показали, что ее количества для добавок CO₂ и H₂O достаточно близки и достигают высоких значений.

Для $\varphi = 8.0$ добавки H₂O и CO₂ позволяют варьировать отношение H₂/CO в широком диапазоне от 7 до 1, тогда как для $\varphi = 3.3$ отношение H₂/CO можно изменять в гораздо более узком интервале: от 2 до 1.

Пятая глава посвящена исследованию бескислородной конверсии в аргоне смесей метана с добавками H₂, H₂O, CO и CO₂, являющиеся основными продуктами газификации биомассы. Время пребывания смеси в проточном реакторе при постоянной температуре составляло $t = 0.68$ с. Рассмотрено влияние CO на конверсию смеси 1.26% CH₄ + 5% H₂O + 5% CO + 5% H₂ + 83.74% Ar. Концентрация метана начинает быстро уменьшаться при температуре выше 1450 К (см. рисунок 10а). Полная конверсия происходит при температуре выше 1750 К. При этом [H₂] монотонно возрастает, как видно из рисунка 10б. Концентрация CO имеет выраженный V-образный температурный профиль (см. рисунок 10в): молекулы CO превращаются в CO₂ при промежуточной температуре в реакциях с радикалами OH, но при более высокой температуре происходит обратное восстановление CO₂ (см. рисунок 10г) до CO атомами H, и конверсия метана в CO делает его образование преобладающим.

Образование CO₂ происходит только за счет реакции CO с радикалами OH, константа скорости которой хорошо известна. Корректное описание обеими кинетическими моделями концентрации диоксида углерода [CO₂] можно рассматривать как подтверждение правильного описания ими концентрации радикалов [OH]. Обе модели хорошо воспроизводят как скорость процесса, так и

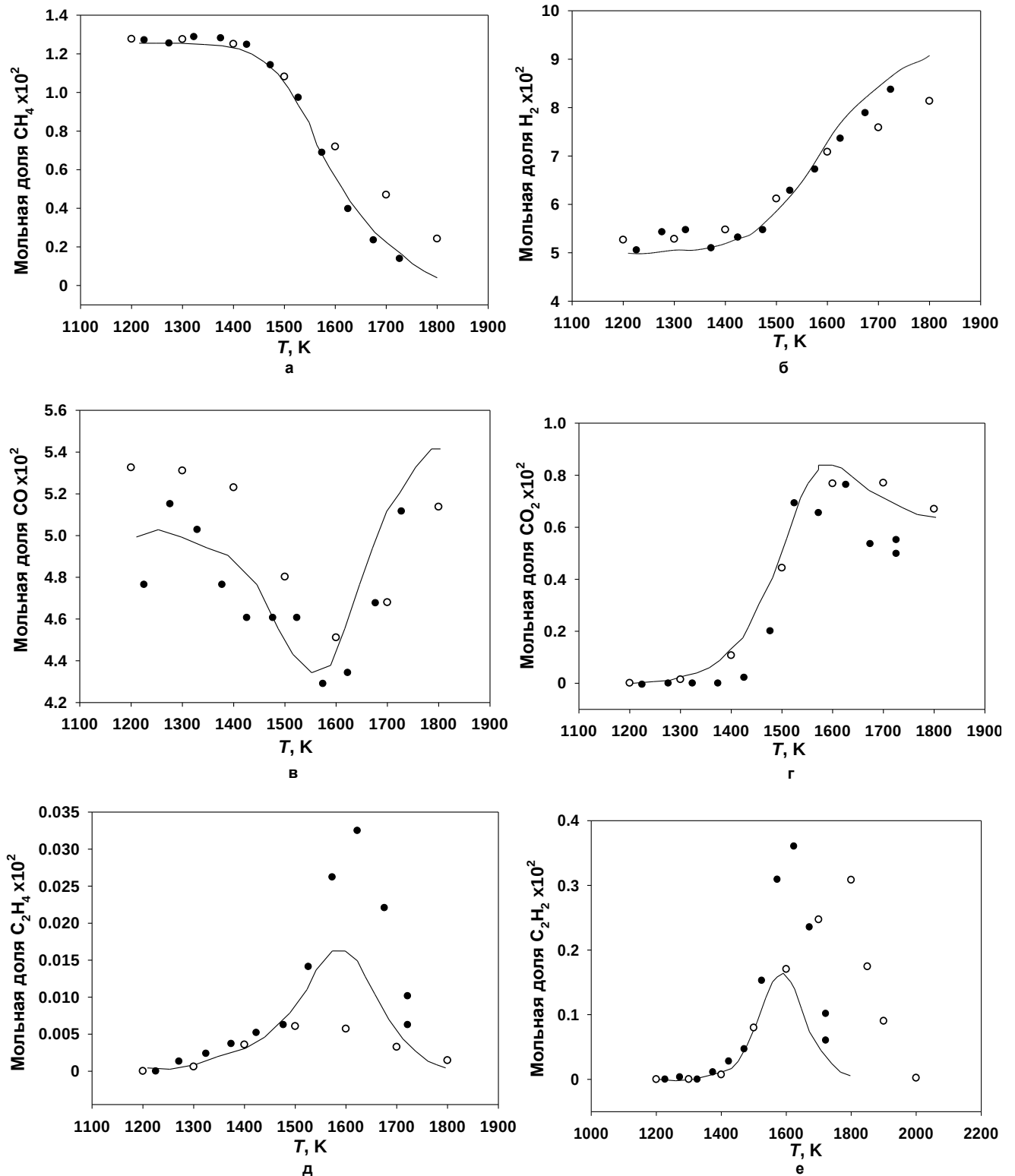


Рисунок 10 — Температурные зависимости мольных долей исходного углеводорода и продуктов: а — CH₄; б — H₂; в — CO; г — CO₂; д — C₂H₄; е — C₂H₂ при термическом разложении смеси 1.26% CH₄ + 5.00% H₂O + 5.00% CO + + 5.00% H₂ + 83.74% Ar при времени пребывания исходной смеси $t = 0.68$ с. Сплошные символы – результаты экспериментов Хиблот и др., пустые символы – расчеты по ЕКМС, линии – результаты кинетических расчетов Хиблот и др.

температурную зависимость выхода продуктов. При этом следует отметить, что значения концентрации C_2 -соединений являются несколько заниженными. Максимальный выход этилена и ацетилена (см. рисунки 10д и 10е) достигается при промежуточных температурах. Максимальная концентрация этилена [C_2H_4] наблюдается при 1550 К и быстро спадает как в сторону низких, так и высоких температур. Пиковое значение [C_2H_2] соответствует 1650 К и быстро снижается при увеличении температуры до 1800 К. Кроме того, если при пиролизе метана [C_2H_2] достигала 550 ppm, то в экспериментах для рассматриваемой смеси при начальной концентрации метана в два раза выше – 3500 ppm. Столь сильная зависимость для C_2H_2 объясняет экспериментально наблюдаемое образование значительного количества сажи и нагара.

После достижения максимума [C_2H_2] быстро снижается за счет образования сажи, выход которой по расчетам ЕКМС составляет около 8%. Расчеты по кинетическому механизму Хиблот и др. с учетом образования твердого углерода на поверхности реактора дают максимум [C_2H_2] при той же температуре, что и эксперименты, однако абсолютные значения [C_2H_2] значительно ниже. Можно утверждать, что для рассматриваемой смеси в данных условиях основным процессом расходования молекул C_2H_2 является гомогенный процесс образования сажи, а не гетерогенный процесс, включенный в кинетическую модель Хиблот и др.

Продemonстрировано влияние CO_2 на конверсию в синтез-газ смеси 1.26% CH_4 + 5.00% H_2O + 5.00% CO_2 + 5.00% H_2 + 83.74% Ar. Температурная зависимость концентрации водорода [H_2] (см. рисунок 11а) в присутствии CO_2 резко отличается от аналогичной температурной зависимости в присутствии CO: наблюдается V-образный профиль [H_2] от температуры, в то время как в предыдущем случае после определенного периода индукции эта концентрация монотонно возрастает (см. рисунок 10б). Кинетические расчеты по механизму Хиблот и др. и ЕКМС хорошо согласуются с экспериментальными данными Хиблот и др. При замене CO на CO_2 в результате обратной реакции водяного газа

половина начальной концентрации CO_2 при высокой температуре восстанавливается до CO (см. рисунок 11б).

На рисунках 11в, г представлены полученные экспериментально Хиблот и др. и рассчитанные по ЕКМС и модели Хиблот и др. температурные зависимости концентраций C_2 -углеводородов (C_2H_4 , C_2H_2), которые демонстрируют выраженный максимум в интервале 1500–1600 К. Для C_2H_4 (см. рисунок 11в) экспериментальные значения концентраций близки к расчетным для всех температур, кроме температуры максимума, для которой экспериментальные точки

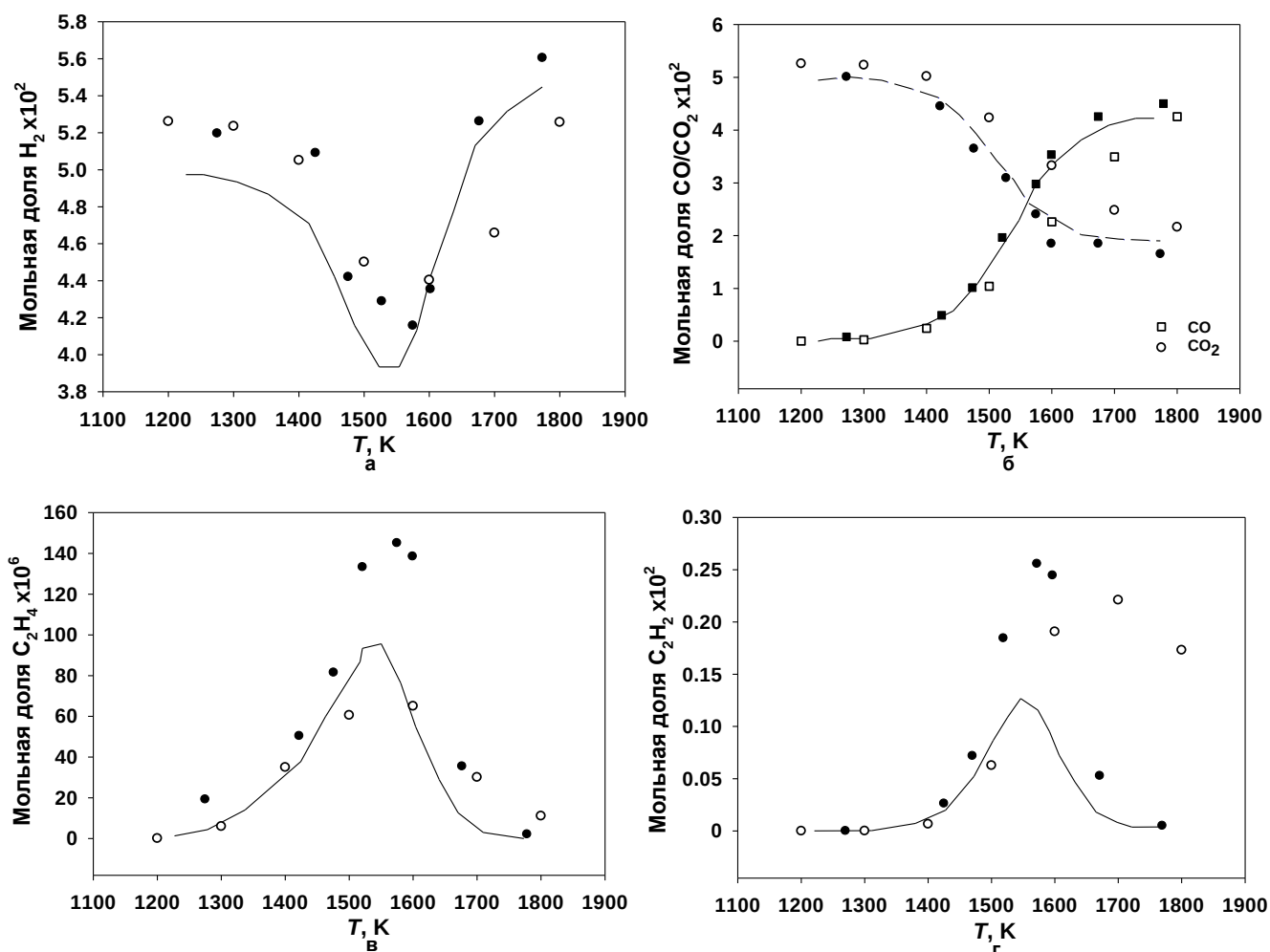


Рисунок 11 — Температурные зависимости мольных долей продуктов: а — H_2 ;

б — CO/CO_2 ; в — C_2H_4 ; г — C_2H_2 при термическом разложении смеси

1.26% CH_4 + 5.00% H_2O + 5.00% CO_2 + 5.00% H_2 + 83.74% Ar при времени

пребывания исходной смеси в реакторе $t = 0.68$ с. Сплошные символы —

результаты экспериментов Хиблот и др., пустые символы — результаты расчетов

по ЕКМС, линии — результаты кинетических расчетов по модели Хиблот и др.

лежат выше расчетных. Для C_2H_2 (см. рисунок 11г) экспериментальные точки лежат заметно выше расчетных по модели Хиблот и др., в то время как расчеты по ЕКМС гораздо ближе к экспериментальным до температуры начала интенсивного спада концентрации C_2H_2 . Из-за включения гетерогенных реакций в модели Хиблот и др. происходит снижение максимальной $[C_2H_2]$ в два раза по сравнению с экспериментальными данными Хиблот и др. Расчет с использованием ЕКМС, включающего только гомогенные реакции, правильно предсказывает максимальное значение $[C_2H_2]$, но завышает температуру, при которой она достигается. Такое поведение $[C_2H_2]$ характерно для сажеобразования в газовой фазе, но не для гетерогенного образования твердого углерода.

Численно определен выход сажи (см. рисунок 12) при пиролизе метана и бескислородной конверсии метана с добавками, характерными для продуктов газификации биомассы в синтез-газ. В обоих случаях наблюдается типичная температурная зависимость выхода сажи с максимумом. При пиролизе максимум выхода сажи располагается около температуры 1700 К, а в присутствии воды максимум смещается в сторону 1600 К. При продолжительном времени пребывания исходной смеси в реакторе ($t = 0.68$ с) максимум выхода сажи при пиролизе CH_4 достигает высокого значения 55%, а в присутствии воды он суще-

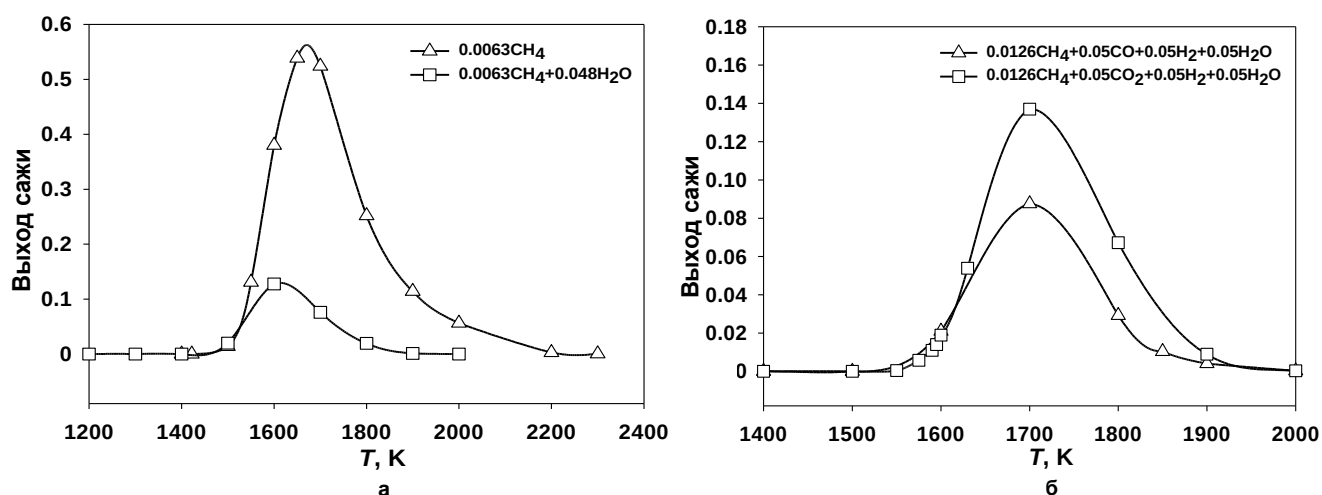


Рисунок 12 — Температурная зависимость выхода сажи для смесей в аргоне:

а — $0.0063CH_4$ и $0.0063CH_4 + 0.048H_2O$; б — $0.0126CH_4 + 0.05CO + 0.05H_2 + 0.05H_2O$ и $0.0126CH_4 + 0.05CO_2 + 0.05H_2 + 0.05H_2O$. Время пребывания исходной смеси в реакторе 0.68 с

ственно уменьшается за счет окисления предшественников и зародышей частиц сажи и составляет около 10%. С увеличением температуры выход сажи спадает практически до нулевого значения при 2000 К в присутствии воды, и 2200 К при чистом пиролизе метана.

На рисунке 12б представлена температурная зависимость выхода сажи для смесей CH_4 с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 . Следует отметить, что в данных смесях количество метана вдвое больше, чем в смесях, представленных на рисунке 12а. Сравнение рисунков показывает, что основным фактором, снижающим выход сажи до 10 % для смеси, содержащей 0.0063CH_4 , и до 14 % для смеси, содержащей 0.0126CH_4 , являются пары воды. Присутствие CO приводит к дополнительному уменьшению выхода сажи с 14 % для смеси с CO_2 до 9 % за счет окисления радикалов, ведущих к образованию зародышей частиц сажи. Таким образом, рассмотренные добавки эффективно снижают выход сажи при риформинге метана.

Выполнено сравнение экспериментально измеренных Петерсоном и др. временных зависимостей давления и концентрации CO за отраженной ударной волной, а также рассчитанной по ЕКМС концентрации CO . Использовались смеси с различным соотношением $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 9; 3; 1$, разбавленные в Ar и Ne , при температуре выше 2200 К и атмосферном давлении. Установлена следующая закономерность: совпадение результатов расчетов и экспериментов улучшается с ростом температуры и увеличением концентрации CO_2 в смеси.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено детальное кинетическое моделирование парциального окисления метана для неразбавленных смесей (с коэффициентом избытка топлива $3.3 < \varphi < 10.0$) с добавками CO_2 с учетом образования микрогетерогенных частиц сажи при температуре 1500–1800 К и давлении $P = 1$ бар. Показано, что при указанных условиях для богатых смесей ($\varphi > 8$) вследствие выделения тепла при образовании частиц сажи на больших временах наблюдается второй максимум температуры.

2. Кинетические расчеты температурных зависимостей в процессе кислородной конверсии метана продемонстрировали, что CO_2 частично вовлекается в процесс получения синтез-газа. Установлено, что вариации концентраций добавок H_2O и CO_2 позволяют в широких пределах регулировать отношение H_2/CO в синтез-газе для получения различных целевых продуктов.

3. На основе рассчитанных температурных зависимостей выхода сажи и концентрации H_2 в процессе бескислородного некаталитического риформинга метана в синтез-газ показано, что для получения синтез-газа с необходимым отношением H_2/CO и снижения сажеобразования конверсию целесообразно проводить при температурах $T > 1800$ К.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Власов П.А., Ахуньянов А.Р., Смирнов В.Н. Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование пиролиза и окисления метана в отраженных ударных волнах с учетом сажеобразования // Кинетика и катализ. — 2022. — Т. 63, № 2. — С. 160–177.
2. Ахуньянов А.Р., Арутюнов А.В., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов В.С. Влияние добавок CO_2 на некаталитическую конверсию природного газа в синтез-газ и водород // Кинетика и катализ. — 2023. — Т. 64, № 2. — С. 153–172.
3. Ахуньянов А.Р., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов А.В., Михайлов Д.И., Арутюнов В.С. Сравнение влияния добавок H_2O и CO_2 на процесс конверсии метана в синтез-газ // Горение и взрыв. — 2023. — Т. 16, № 3. — С. 10–19.
4. Ахуньянов А.Р., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов А.В., Михайлов Д.И., Арутюнов В.С. Влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию метана в синтез-газ. Роль добавок H_2O и CO_2 // Кинетика и катализ. — 2023. — Т. 64, № 6. — С. 681–696.
5. Ахуньянов А.Р., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Влияние добавок CO и CO_2 на образование синтез-газа при паровой конверсии метана из продуктов газификации биомассы // Горение и взрыв. — 2024. — Т. 17, № 1. — С. 49–64.
6. Akhunyanov A.R., Vlasov P.A., Smirnov V.N., Arutyunov A.V., Arutyunov V.S. Oxygen-free reforming of methane into synthesis gas in the presence of H_2 , H_2O , CO , and CO_2 additives taking into account the formation of soot particles // Kinetics and Catalysis. — 2024. — V. 65, № 5. — P. 421–439.