

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 541.128

На правах рукописи

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

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Власов Павел Александрович

Москва 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1 Литературный обзор.....	10
1.1 Способы получения синтез-газа	13
1.2 Кинетические механизмы окисления и пиролиза легких углеводородов, учитывающие образование сажи	21
2 Экспериментальная установка и кинетический механизм	25
2.1 Принцип работы ударной трубы	25
2.2 Оптическое определение выхода сажи	27
2.3 Идеализированные реакторы для проведения кинетического моделирования	29
2.4 Детальный кинетический механизм.....	30
2.5 Корректировка константы скорости реакции $\text{CH}_4 + \text{M}$	33
3 Процессы пиролиза и окисления метана в экспериментах на ударных трубах.....	37
3.1 Пиролиз смесей метана, разбавленных аргоном.....	37
3.1.1 Смесь 10% CH_4 + 90% Ar при $P = 1.5$ бар	37
3.1.2 Смесь 10% CH_4 + 90% Ar при $P = 30$ бар	40
3.1.3 Смесь 5% CH_4 + 95% Ar при $P = 2.0\text{--}3.8$ бар	43
3.1.4 Температура за фронтом отраженной УВ для смеси 10% CH_4 + 1% CO + 20% He + 69% Ar	43
3.2 Окислительный пиролиз метана, разбавленного аргоном.....	46
3.2.1 Окисление смеси 5% CH_4 + 1% O_2 + 94% Ar ($\varphi = 10$)	46
3.2.2 Окисление смеси 5% CH_4 + 2.5% O_2 + 92.5% Ar ($\varphi = 4$)	46
3.3 Выход сажи при пиролизе и окислении метана	49
4 Влияние сажеобразования на окислительную конверсию неразбавленных смесей метана с добавками H_2O и CO_2	52
4.1 Окислительная конверсия метана с добавкой H_2O	52
4.2 Влияние образования сажи на температуру процесса и распределение продуктов конверсии метана с добавками H_2O и CO_2	59
4.2.1 Смеси с добавкой H_2O и CO_2 ($\varphi = 8.0$)	59
4.2.2 Смеси с добавкой H_2O и CO_2 ($\varphi = 3.3$)	63
4.2.3 Влияние сажеобразования на концентрацию гидроксильных радикалов..	66

5 Пиролиз и бескислородная конверсия в аргоне смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2	68
5.1 Пиролиз метана и метана с добавкой H_2O	68
5.2 Конверсия смеси $1.26\% CH_4 + 5\% H_2O + 5\% CO + 5\% H_2 + 83.74\% Ar$ в синтез-газ.....	75
5.2.1 Влияние добавки CO	75
5.2.2 Влияние добавки CO_2	79
5.3 Выход сажи при пиролизе метана и бескислородной конверсии метана в синтез-газ с добавками, характерными для продуктов газификации биомассы	84
5.4 Анализ путей реакции смеси $1.26\% CH_4 + 5\% H_2O + 5\% CO_2 + 5\% H_2 + 83.74\% Ar$	86
5.5 Исследование в отраженных УВ бескислородных смесей метана CH_4 с CO_2 , разбавленных смесью аргона и неона	93
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	98

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

НАСА — hydrogen abstraction C_2H_2 addition, перевод: отщепление водорода и присоединение C_2H_2

НССИ — homogeneous charge compression ignition, перевод: воспламенение гомогенной смеси от сжатия

WGSR — water-gas shift reaction, перевод: обратная реакция конверсии водяного пара

АТКМ — автотермическая конверсия метана

ЕКМС — единый кинетический механизм сажеобразования

ЗРИП — закрытый реактор идеального перемешивания

ИТ — ископаемые топлива

МБП — модель Бланкварта-Питча

ПАУ — полициклические ароматические углеводороды

ПКМ — паровая конверсия метана

ПОМ — парциальное окисление метана

РИВ — реактор идеального вытеснения

РИП — реактор идеального перемешивания

РРКМ — теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса

ТРМ — тририформинг метана

УВ — ударная волна

ВВЕДЕНИЕ

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.

1 Литературный обзор

В настоящее время синтез-газ в основном производится из ископаемых ресурсов, таких как природный газ, уголь или нефть, что сопровождается выбросами больших объемов парниковых газов. В работе [1] было указано, что выбросы этих газов при производстве синтез-газа могут быть снижены за счет использования альтернативного сырья, такого как биомасса, CO_2 и отходящие газы металлургического производства (металлургический газ). В работах [2–7] описывается экономический и технологический аспект получения водорода при конверсии метана в синтез-газ. Был сделан вывод, что водород необходимо рассматривать как главный компонент будущей энергетической системы, не связанной с углеродом.

В современных условиях устойчивое развитие промышленности и поиск альтернативных источников сырья становятся ключевыми задачами для многих отраслей, включая химическую промышленность. Одним из перспективных направлений является расширение сырьевой базы для производства синтез-газа с использованием биомассы. Это открывает новые возможности для развития химической отрасли и создания инновационных видов продукции. Для получения синтез-газа из биомассы используется процесс газификации, подробности которого представлены в [8]. В работе [9] показано, что применение синтез-газа, произведенного из биоресурсов, способствует диверсификации энергетических источников, что повышает энергетическую безопасность страны.

В процессе конверсии метана и продуктов газификации биомассы наряду с выходом углерод-содержащих газофазных продуктов образуются также твердые углеродистые отложения на стенках реактора и твердые микрогетерогенные частицы сажи в газовой фазе [10]. Понимание условий и механизмов сажеобразования необходимо для создания методов предотвращения или снижения влияния этого явления, что, в свою очередь, увеличивает эффективность производства синтез-газа [11, 12]. Сажа, содержащая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), является загрязнителем окружающей среды и может вызывать серьезные заболевания, включая рак [13–18].

В работе [19] экспериментально и численно был исследован процесс пиролиза CH_4 для получения напрямую водорода в проточном реакторе с уплотненным слоем ацетиленового кокса в диапазоне температур 1273-1873 К и временем пребывания в горячей зоне от 1 до 7 с. Рассмотрены два пути появления новой фазы: образование сажи в газовой фазе и осаждение твердого углерода. Предложен объединенный механизм, который описывает образование как сажи, так и твердого углерода.

В работе [20] исследовался некаталитический сухой риформинг метана в проточном реакторе с целью получения синтез-газа с одновременным улавливанием твердого углерода при температуре 1273-1873 К, максимальном времени наблюдения 7 с и атмосферном давлении. Было выполнено численное моделирование процесса, объединяющее элементарный пошаговый газофазный механизм с моделью осаждения твердого углерода. Были определены два различных режима реакции, зависящих от температуры. При более низких температурах между 1273 и 1373 К ключевую роль играет обратная реакция конверсии водяного пара



приводящая к потреблению H_2 и образованию CO и H_2O . При температуре 1473 К и выше пиролиз метана является доминирующим путем реакции, что способствует осаждению твердого углерода на поверхности реактора и образованию H_2 . При отношении $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$, времени пребывания 5 с и давлении 1 бар CO_2 был полностью израсходован при температуре выше 1473 К в результате обратной реакции конверсии водяного пара (WGSR) с образованием CO . В отличие от этого, для конверсии CH_4 требуются более высокие температуры. Так, при температуре выше 1673 К CH_4 полностью расходуется из-за образования CO при сухом риформинге и отложения углерода в результате пиролитических реакций. В таких суровых условиях в газовой фазе остается небольшое количество углеводородных соединений: 38% CH_4 из исходного потока преобразуется в CO , а 52% улавливается в виде твердого углерода. Состав подаваемого газа с точки зрения отношения CH_4/CO_2 и дополнительного разбавления H_2 является критическим параметром для настройки отношения H_2/CO в потоке выходящего синтез-газа.

Оптимизированные рабочие параметры обеспечивают отношение в потоке выходящего газа H_2/CO , равное 2, что требуется для получения метанола и оксосинтеза. Термический сухой риформинг биогаза, содержащего CO_2 , обладает большим потенциалом для снижения содержания CO_2 в процессе, одновременно производя экологически чистый синтез-газ в качестве сырья для ценных химических веществ [20].

В работе [21] исследовалось влияние добавок H_2 , CO , N_2 , H_2O и CO_2 на некаталитическое парциальное окисление метана (ПОМ) в двигателе с искровым зажиганием. Сравнивались фазы сгорания, состав выхлопных газов и эксплуатационные характеристики каждой добавки. Разбавляющие компоненты N_2 , H_2O и CO_2 препятствовали сгоранию метана из-за их теплового воздействия. При этом CO_2 давал наиболее длинную задержку воспламенения. Добавление CO_2 и H_2O приводило к увеличению выхода CO и H_2 , соответственно, из-за смещения равновесия реакции конверсии водяного пара. Напротив, добавки к топливу H_2 и CO улучшали сгорание за счет увеличения скорости распространения пламени, что приводило к уменьшению количества несгоревшего CH_4 и увеличению производительности. Во всех экспериментах были обнаружены незначительные выбросы сажи, в то время как выбросы NO_x значительно увеличились в экспериментах с добавками CO , что было объяснено ускоренными реакциями образования NO_x . Эта работа позволила получить представление о характеристиках сгорания и конверсии газов на основе метана с добавками H_2 , CO , N_2 , H_2O и CO_2 при его парциальном окислении в двигателе внутреннего сгорания.

Авторами [22] было рассмотрено окисление богатых смесей метана с коэффициентом избытка топлива ($\varphi = 5$) с добавками различных оксигенатов (диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$, метанола C_2H_5OH или диметоксиметана $C_3H_8O_2$) и их влияние на образование сажи в отраженных ударных волнах (УВ) в диапазоне температур 1480–1900 К и давлении около 5 бар. Для измерения оптической плотности сажи использовалась лазерная экстинкция на длине волны 633 нм, а спектроскопия поглощения с использованием квантовых каскадных лазеров среднего инфракрасного диапазона позволила определить температуру и

концентрацию СО в зависимости от времени реакции. Экспериментальные данные сравнивались с результатами моделирования, основанного на пяти различных механизмах. Для большинства условий наблюдалось хорошее соответствие. Измеренные оптические плотности сажи сравнивались с результатами моделирования с использованием модифицированного механизма CRECK [23], в котором оригинальный механизм был дополнен реакциями разложения и увода атомов Н из диэтилового эфира и диметоксиметана. Было обнаружено, что по сравнению с чистым СН₄ диэтиловый эфир увеличивает выход сажи, а диметоксиметан – снижает. Кроме того, добавки снижают температуру воспламенения и, соответственно, образование сажи, что необходимо для работы двигателя внутреннего сгорания в условиях сверхвысокого давления с воспламенением от сжатия (HCCI). Было обнаружено, что диметоксиметан повышает реакционную способность метана, одновременно снижая образование сажи. Оптимизированные условия для процесса полигенерации богатых топливом смесей метана/диметоксиметана в двигателях внутреннего сгорания теперь можно рассчитать, используя модифицированный механизм CRECK, который был апробирован в этой работе для горения и образования сажи в условиях высокого содержания топлива.

1.1 Способы получения синтез-газа

Рассмотрим пять основных методов конверсии метана в синтез-газ. Первый метод — ПОМ представляет собой химический процесс, при котором СН₄ взаимодействует с О₂ с образованием синтез-газа. Этот процесс имеет важное значение в химической промышленности, так как, с одной стороны, синтез-газ является основным источником получения водорода, а, с другой стороны, служит сырьем для производства широкого спектра химических продуктов, включая аммиак, метанол и другие жидкие синтетические углеводороды [24].

Основное уравнение ПОМ выглядит следующим образом:



ПОМ проводится при высоких температурах (около 1100-1200 К) и высоком давлении (обычно 20-30 бар). Для увеличения скорости реакции и выхода продуктов используются различные металлические катализаторы: никелевые, платиновые и другие [25–28]. ПОМ обладает рядом преимуществ. Например, можно отметить высокую скорость этого процесса, который протекает быстрее по сравнению с ПКМ. Вторым его преимуществом является экзотермичность. Выделение тепла позволяет снизить затраты на внешнее подогревание реакционной смеси. Недостатком ПОМ является то, что высокая температура и наличие кислорода могут привести к полному окислению метана до CO_2 и H_2O и образованию частиц сажи на поверхности катализатора, что снижает эффективность всего процесса и требует замены катализатора. Для работы при таких высоких температурах и давлениях необходимо использовать дорогостоящее оборудование. Для ПОМ необходимо точное управление условиями процесса. Важно соблюдать правильное отношение метана и кислорода, а также поддерживать необходимые температуру и давление. Катализаторы играют основную роль в эффективности конверсии, позволяя снизить требуемые температуры и повысить выход целевых продуктов. ПОМ является ключевым способом для получения синтез-газа, который играет важную роль в современной химической промышленности. Несмотря на необходимость сложного оборудования и строгого контроля условий реакции, этот метод остается популярным благодаря своей высокой эффективности и важности получаемых продуктов для дальнейших химических преобразований.

Второй метод: ПКМ — это процесс, при котором метан и водяной пар взаимодействуют с образованием синтез-газа. Он является основным промышленным методом получения водорода и широко используется в нефтехимической и химической промышленности [29]. Основное уравнение реакции ПКМ:



Эта реакция является эндотермической. ПКМ проводится при температуре 1000-1400 К и давлении 3-25 бар. В качестве катализатора обычно используется никель, нанесенный на алюминиевую или магниевую подложку [30–34]. После первичной

конверсии получается смесь водорода, монооксида углерода и двуокси углерода. Для увеличения выхода водорода проводится реакция WGSR:



Эта реакция является экзотермической и протекает в два этапа: высокотемпературная конверсия (650-750 К) и низкотемпературная конверсия (500-550 К) с использованием железо-хромовых и медных катализаторов соответственно. Полученная смесь подвергается процессу очистки для удаления CO_2 и других примесей, чтобы получить водород высокой чистоты. Для этого используются различные методы, такие как абсорбция, адсорбция или мембранная фильтрация.

Преимуществами ПКМ являются:

1. Высокий выход водорода: метод позволяет получить водород в больших количествах, что делает его экономически выгодным.
2. Использование природного газа: метан, основной компонент природного газа, является дешевым и доступным сырьем.
3. Технологическая разработанность: процесс хорошо изучен и оптимизирован, что обеспечивает стабильное качество и высокую эффективность.

Недостатки ПКМ:

1. Энергозатраты: процесс требует значительных затрат энергии из-за эндотермической природы реакции.
2. Выбросы CO_2 : в процессе образуется двуокись углерода, что оказывает негативное влияние на окружающую среду и требует дополнительных затрат на ее улавливание и утилизацию.
3. Необходимость катализаторов: использование катализаторов требует их регулярной замены и контроля качества.
4. Образование сажи на поверхности катализатора.

Несмотря на высокие энергозатраты и выбросы CO_2 , ПКМ остается доминирующим для получения синтез-газа и водорода благодаря своей эффективности и возможности использования доступного сырья. В будущем, для снижения экологического воздействия, возможна интеграция с технологиями

улавливания и хранения углерода, а также переход на более экологически чистые источники энергии для проведения реакций.

Третий метод: УКМ — это процесс, в котором CH_4 и CO_2 взаимодействуют с образованием синтез-газа. Этот процесс имеет особую привлекательность из-за возможности вовлечения CO_2 (парникового газа) в процесс риформинга метана, что делает его более экологичным по сравнению с другими методами [35]. Основное уравнение реакции УКМ выглядит следующим образом:



Эта реакция является эндотермической. Она протекает при высоких температурах 1000-1400 К и атмосферном давлении до 5 бар. Для проведения реакции используются различные катализаторы: никелевые, кобальтовые, рутениевые и родиевые катализаторы.

Преимущества УКМ:

1. Экологическая польза: процесс позволяет утилизировать CO_2 , что способствует снижению выбросов парниковых газов.
2. Высокая эффективность: получаемый синтез-газ имеет высокое отношение H_2/CO , что выгодно для получения различных полезных химических продуктов.
3. Использование отходов: возможно использование CO_2 из промышленных выбросов, что улучшает экологическую ситуацию.

Недостатки УКМ:

1. Энергозатраты: высокая температура процесса требует значительных затрат энергии.
2. Образование кокса: в процессе реакции на катализаторе может образовываться углерод (кокс), что приводит к дезактивации катализатора и необходимости его частой регенерации или замены.
3. Сложность управления процессом: необходимость точного контроля температуры и состава реагентов для обеспечения стабильной работы и предотвращения образования побочных продуктов.

Синтез-газ, полученный в результате УКМ, используется в различных химических производствах:

- Производство аммиака: водород из синтез-газа используется в процессе Габера для синтеза NH_3 [36].
- Производство метанола: синтез-газ служит сырьем для производства CH_3OH .
- Производство синтетических углеводородов: процесс Фишера-Тропша [37] преобразует синтез-газ в жидкие углеводороды, используемые в качестве топлива и сырья для химической промышленности.

Для УКМ важно использование стабильных и эффективных катализаторов, которые могут выдерживать высокие температуры и не склонны к образованию кокса. Новейшие исследования направлены на разработку катализаторов на основе благородных металлов, таких как рутений, родий и платина, которые показывают высокую активность и стабильность [38]. УКМ — это перспективный метод получения синтез-газа, который сочетает в себе преимущества утилизации углекислого газа и производства водорода. Несмотря на высокие энергозатраты и проблемы с образованием кокса, данный метод обладает значительным потенциалом для применения в экологически чистых технологиях и может сыграть важную роль в будущем устойчивого развития химической промышленности.

Существует четвертый метод получения синтез-газа. Смешанная конверсия метана в синтез-газ, также известная как автотермическая конверсия (АТКМ), сочетает в себе элементы ПКМ и ПОМ. Этот процесс позволяет оптимизировать производство синтез-газа за счет использования эндотермических и экзотермических реакций (2)–(4), обеспечивая более сбалансированное потребление энергии [39]. Процесс АТКМ осуществляется при температурах 1150-1300 К, давлении 10-30 бар и также требует применения катализаторов. Чаще других используются никелевые катализаторы, которые способствуют как реакциям ПКМ, так и ПОМ.

Преимущества АТКМ:

1. Энергетический баланс: сочетание эндотермических и экзотермических реакций позволяет снизить общее потребление энергии.

2. Высокая эффективность: процесс может быть более эффективным по сравнению с чистым ПКМ или ПОМ благодаря оптимальному использованию тепла.
3. Гибкость: можно регулировать соотношение кислорода, пара и метана для достижения нужного состава синтез-газа.

Недостатки АТКМ:

1. Сложность процесса: требуется тщательный контроль условий реакции и состава реагентов для поддержания стабильности процесса.
2. Коксообразование: как и в других процессах, на катализаторе может образовываться кокс (сажа), что требует регенерации катализатора.
3. Требования к оборудованию: высокие температуры и давления требуют применения сложного и дорогостоящего оборудования.

Для оптимизации процесса АТКМ важно правильно выбирать и использовать катализаторы, которые будут устойчивы к высоким температурам и не склонны к образованию кокса. Современные разработки направлены на улучшение катализаторов и повышение общей эффективности процесса, а также на интеграцию методов улавливания и хранения углекислого газа для уменьшения экологического воздействия [40]. АТКМ представляет собой эффективный метод получения синтез-газа, который сочетает в себе преимущества ПКМ и ПОМ. Этот метод позволяет более эффективно использовать энергию, снижать выбросы парниковых газов и получать синтез-газ с нужными характеристиками для последующего использования в химической промышленности. Благодаря своим преимуществам АТКМ становится все более популярной в современных производственных процессах.

Пятый способ: тририформинг метана (ТРМ) представляет собой процесс, в котором метан преобразуется в синтез-газ в результате трех различных реакций: парового риформинга метана, сухого риформинга углекислого газа и ПОМ. Данный метод позволяет производить синтез-газ с регулируемым мольным отношением $\text{H}_2:\text{CO}$, что важно для различных промышленных применений, таких как производство аммиака или метанола [41].

Преимущества ТРМ:

1. Оптимизация энергетических затрат: ТРМ позволяет использовать выделяемое тепло экзотермической реакции ПОМ для поддержки эндотермических процессов УКМ и ПКМ, что делает процесс более энергоэффективным.
2. Экологические преимущества: использование CO_2 в УКМ способствует сокращению выбросов парниковых газов.
3. Регулируемое отношение H_2/CO : ТРМ позволяет изменять отношение водорода к монооксиду углерода в зависимости от потребностей конкретного промышленного процесса.

Несмотря на многочисленные исследования, ТРМ все еще находится на начальной стадии разработки и сталкивается с рядом технических препятствий.

Среди них:

1. Оптимизация условий проведения реакции: необходимо точно контролировать температуру, давление и подачу реагентов для достижения максимальной эффективности.
2. Предотвращение образования углеродистых отложений: одной из основных проблем является образование кокса, который может засорить реакторы и снизить эффективность процесса.
3. Разработка устойчивых материалов для реакторов: требуются материалы, способные выдерживать высокие температуры и агрессивные среды, характерные для ТРМ.

Почти все рассмотренные выше методы конверсии метана в синтез-газ требуют наличие дорогостоящего катализатора. Поскольку в процессе конверсии метана образуются гетерогенные частицы сажи, которые осаждаются на катализаторе и полностью деактивируют его, возникает естественный вопрос: можно ли обойтись в процессе риформинга метана без катализатора?

Некаталитические методы получения синтез-газа включают несколько основных процессов, таких как ПКМ, УКМ, газификация угля [42], ПОМ [43], риформинг тяжелых углеводородов [43] и плазменная газификация [44]. Их основное отличие от каталитического способа получения синтез-газа –

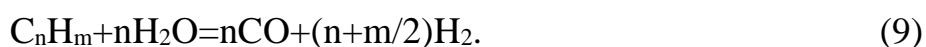
использование более высокой температуры процесса. Для ПКМ температура составляет 1000-1300 К, для УКМ – 1300-1800 К, а для ПОМ – 1500-1800 К. Опишем кратко остальные упомянутые выше методы получения синтез-газа.

Газификация угля происходит при высоких температурах (1100-1300 К) и включает частичное окисление угля в присутствии ограниченного количества кислорода и водяного пара. Основные реакции:



В качестве сырья используются уголь, угольные отходы и другие твердые углеродсодержащие материалы. Продуктами процесса является смесь H_2 , CO , CO_2 и небольших количеств других газов. Применяется для переработки низкосортного угля, производства синтез-газа для химической промышленности и энергетики.

Риформинг тяжелых углеводородов включает взаимодействие тяжелых углеводородов с водяным паром при высоких температурах:



Сырьем для этого процесса являются нефтяные остатки, мазут, битумы и другие тяжелые углеводороды. Такой риформинг применяется для переработки тяжелых нефтяных фракций, получения синтез-газа для дальнейшего использования в производстве водорода, метанола и других химических продуктов [45].

Следующий метод — плазменная газификация, в котором используется высокотемпературная плазма как источник тепла для разложения углеродсодержащего сырья на более мелкие фрагменты, которые реагируя с кислородом приводят к образованию синтез-газа. Плазма создается электрической дугой, обеспечивая температуру свыше 2300 К. В качестве сырья используется широкий спектр органических отходов, включая биомассу, твердые бытовые отходы и промышленные отходы. Применяется для утилизации отходов, производства синтез-газа для энергетики и химической промышленности [46].

1.2 Кинетические механизмы окисления и пиролиза легких углеводов, учитывающие образование сажи

В условиях все более строгих экологических требований и необходимости борьбы с изменением климата создание и усовершенствование кинетических моделей сажеобразования стало крайне актуальным для различных отраслей промышленности и общества в целом. Поэтому рассмотрим основные существующие кинетические механизмы сажеобразования.

Модель Frenklach [47] является одной из первых и наиболее широко используемых моделей для описания образования сажи при горении углеводов. Она базируется на детальном рассмотрении химических реакций, участвующих в процессе формирования сажи, начиная от образования ПАУ до агломерации частиц сажи. Эта модель включает в себя несколько ключевых процессов:

1. Формирование зародышей сажи.

Процесс начинается с образования высокомолекулярных соединений, таких как ПАУ, например, нафталина или пирена. Эти молекулы затем претерпевают полимеризацию и растут, образуя зародыши сажи.

2. Рост частиц сажи.

После образования зародышей сажи, дальнейший рост частиц происходит за счет присоединения молекул C_2H_2 и других мелких углеводов к активным растущим частицам. Этот процесс известен как поверхностный рост. Таким образом, важную роль в зарождении и росте сажевых частиц играет механизм отщепления водорода и присоединения C_2H_2 (НАСА), при котором атомы водорода в результате реакции с активными газофазными частицами (главным образом с атомами водорода в газовой фазе) удаляются с поверхности сажи, образуя активный центр, что позволяет молекулам ацетилена, доминирующим в газовой фазе, присоединяться к этим активным центрам на поверхности зародышей и частиц сажи.

3. Коагуляция частиц.

Частицы сажи могут сталкиваться и слипаться, образуя более крупные частицы. Этот процесс происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил и других

межмолекулярных взаимодействий. Коагуляция приводит к образованию все более крупных частиц сажи, которые значительно увеличиваются в размерах и массе, но концентрация которых при этом падает.

4. Окисление сажи.

В некоторых условиях частицы сажи могут окисляться, что приводит к их разрушению и уменьшению концентрации в выбросах. Основные окислители — это молекулы O_2 и радикалы OH . Модель учитывает кинетику окисления, что позволяет предсказывать равновесное состояние между образованием и разрушением частиц сажи.

5. Агрегация первичных частиц сажи.

Стадия активного поверхностного роста и коагуляции частиц сажи приводит к образованию ансамбля так называемых первичных частиц сажи, имеющих как правило практически сферическую форму. Следующей стадией является их агрегация с образованием вторичных частиц сажи, имеющих фрактальную структуру и включающих до нескольких сотен первичных сферических частиц сажи. Этот процесс является скорее физическим, чем химическим и очень слабо зависит от деталей химических процессов на этой стадии.

На основе модели Frenklach были разработаны более совершенные механизмы сажеобразования. Кинетическая модель Frenklach является фундаментальным инструментом в области горения, который позволяет детально исследовать и предсказывать процессы образования сажи. Она включает в себя сложные химические реакции и физические процессы, что делает ее незаменимой для научных исследований и практических приложений в области энергетики, транспорта и охраны окружающей среды.

Кинетическая модель Бланкварта-Питча (МБП), предложенная в работе [48], представляет собой одну из моделей, разработанных для описания образования сажи при горении углеводородов. Эта модель, как и другие, стремится описать сложные химические и физико-химические процессы, ведущие к образованию сажи, но с некоторыми отличительными особенностями.

Основные аспекты МБП:

1. Фокус на полициклические ароматические углеводороды.

МБП делает акцент на роли ПАУ в процессе зародышеобразования частиц сажи. В этой модели предполагается, что именно ПАУ являются ключевыми предшественниками сажевых частиц, и их концентрация и распределение играют решающую роль в дальнейшем росте и агломерации частиц.

2. Механизмы роста частиц.

В модели рассматриваются два основных механизма роста частиц сажи:

1). Поверхностный рост. Частицы сажи увеличиваются в размерах за счет присоединения молекул C_2H_2 или других углеводородов. Этот процесс происходит на поверхности сформированных зародышей.

2). Конденсация ПАУ. Важный механизм, который предполагает, что ПАУ конденсируются на поверхности частиц сажи, способствуя их росту. Этот механизм учитывает как химическую реакцию, так и физический процесс конденсации.

3. Коагуляция и агломерация.

Модель также учитывает коагуляцию (слипание) и агломерацию частиц сажи. Эти процессы приводят к образованию более крупных агрегатов и оказывают влияние на распределение размеров частиц в выбросах сажи.

4. Роль температуры и давления.

МБП учитывает влияние температуры и давления на скорость образования сажи. Эти параметры существенно влияют на кинетику реакций, особенно на процессы, связанные с образованием и ростом ПАУ.

5. Окисление сажи.

Как и в других моделях, в МБП рассматривается процесс окисления сажевых частиц. Окисление происходит за счет реакции с O_2 и OH , что может приводить к разрушению частиц и снижению концентрации сажи.

Отметим, что кинетическая МБП представляет собой важный инструмент для исследования и моделирования процессов образования сажи. Она делает акцент на роли ПАУ в процессе зародышеобразования и роста частиц сажи, а также учитывает ключевые химические и физические процессы, такие как конденсация, коагуляция и

окисление. Эта модель полезна для различных приложений, связанных с анализом и оптимизацией процессов горения и контроля выбросов сажи.

Важным аспектом при расчете сажеобразования является детальная кинетическая модель газофазных реакций. В качестве наиболее популярных моделей, используемых для такого рода расчетов в настоящее время, можно указать модель ARAMCO различных версий. Кинетическая модель ARAMCO (или AramcoMech) — это подробная химическая кинетическая модель, разработанная для описания процессов горения углеводородов в газовой фазе. Модель была создана с целью моделирования химических реакций, протекающих при сгорании различных углеводородных топлив (например, метана, этана, пропана и более сложных соединений) в различных условиях.

Каждая версия AramcoMech представляет собой шаг вперед в моделировании более сложных химических процессов горения с учетом новых данных и расширенного охвата углеводородов. Механизм Aramco 1.3 [49] был разработан для моделирования горения метана, водорода, и C2-углеводородов (например, этана и этилена). В последующую версию механизма под названием Aramco 2.0 добавлены более крупные C3- и C4-углеводороды, а также включены кислородсодержащие соединения, такие как формальдегид, ацетальдегид, метанол, этанол и диметиловый эфир. В Aramco 3.0 добавлены еще более крупные и сложные C5- и C6-углеводороды, включая ароматические углеводороды (например, бензол, толуол).

Aramco 2.0 [50–55] был разработан иерархическим способом «снизу-вверх», начиная с субмеханизма H_2/O_2 , за которым следует субмеханизм C1, и постепенно расширялся, чтобы включить более крупные углеродные соединения, такие как этан, этилен, ацетилен, аллен, пропин, пропен, н-бутан, изобутан, изобутен, 1-бутен и 2-бутен, а также кислородсодержащие соединения, включая формальдегид, ацетальдегид, метанол, этанол и диметиловый эфир.

2 Экспериментальная установка и кинетический механизм

2.1 Принцип работы ударной трубы

Эксперименты по измерению процесса сажеобразования при пиролизе и окислении метана проводились на установке “ударная труба”, изготовленной из нержавеющей стали (внутренний диаметр – 75 мм, длина секции низкого давления – 3.2 м, длина секции высокого давления – 1.5 м). Подробное описание и схема экспериментальной установки приведены в [56]. Параметры газа за проходящей и отраженной УВ вычислялись, исходя из начального давления, состава исследуемой смеси и скорости падающей УВ в рамках теории идеального течения в ударной трубе [57]. Скорость падающей УВ измерялась на двух базах с помощью трех последовательно установленных пьезоэлектрических датчиков давления, изготовленных из цирконата титаната свинца.

УВ генерировалась спонтанным разрывом одной или нескольких алюминиевых диафрагм толщиной 0.05–0.2 мм в зависимости от требуемых условий за падающей или отраженной УВ. Толкающим газом служили смеси гелия с воздухом различного состава (вплоть до 50% воздуха): чем ниже была требуемая температура, тем больше воздуха вводилось в толкающую смесь. Схема распространения фронта УВ, контактной поверхности и волны разряжения показана на рисунке 1а. На рисунках 1б-д представлены профили давления и температуры для разных промежутков времени: в момент после разрыва диафрагмы (см. рисунки 1б, в), после отражения УВ от торцевой поверхности фланца ударной трубы (см. рисунки 1г, д).

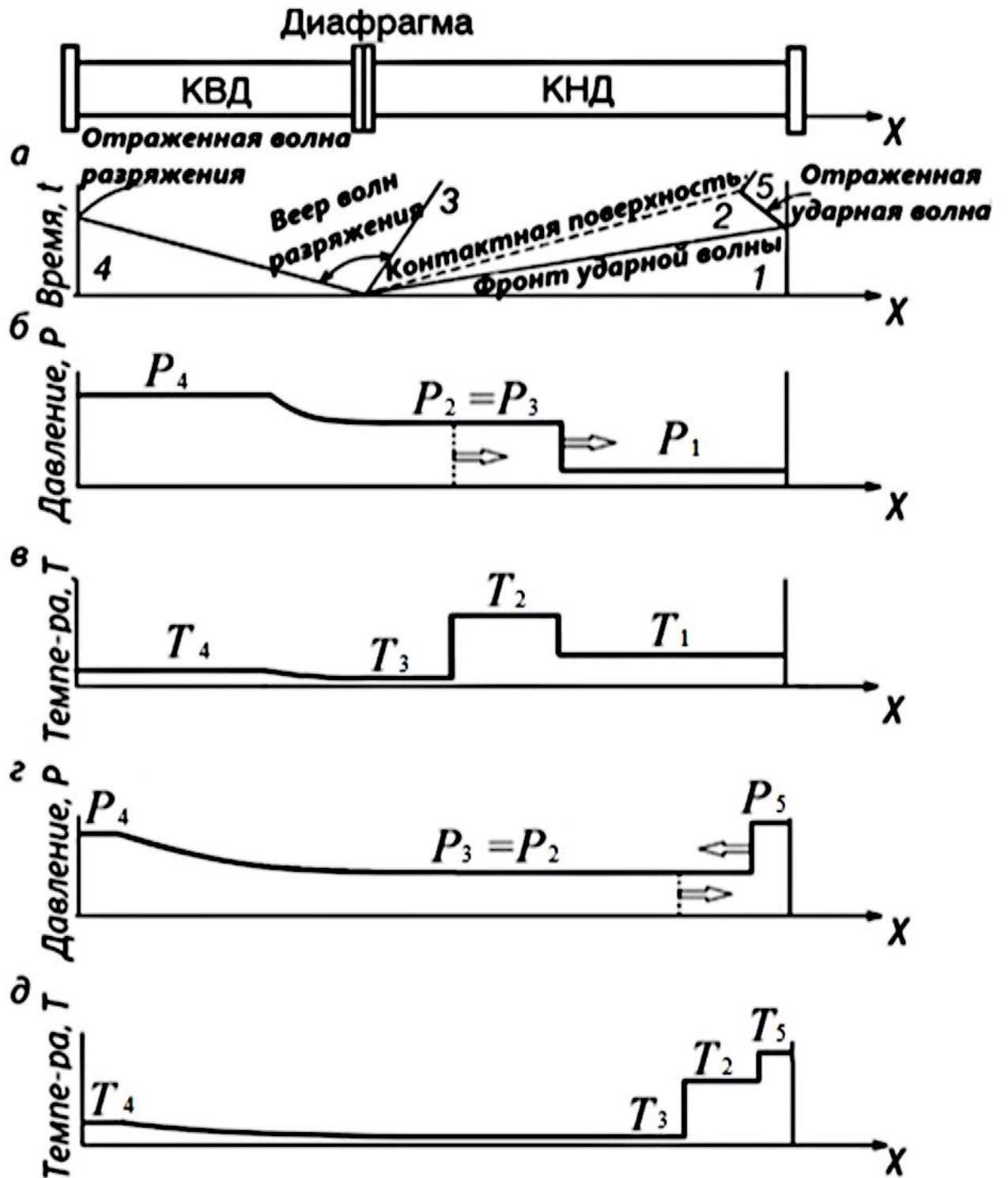


Рисунок 1 — Схема действия ударной трубы: а — x, t -диаграмма распространения УВ, контактной поверхности и верха волн разряжения в некоторый момент времени; б, в — профили давления и температуры в некоторый момент после разрыва диафрагмы; г, д — профили давления и температуры в некоторый момент после отражения УВ от торцевого фланца трубы

2.2 Оптическое определение выхода сажи

Для одновременного измерения временных профилей выхода сажи и ее эффективной температуры за отраженной УВ использовался двухлучевой абсорбционно-эмиссионный метод. Схема установки представлена на рисунке 2. Выход сажи находился как отношение концентрации атомов углерода, входящих в состав ансамбля частиц сажи, к полной концентрации атомов углерода в исходной системе.

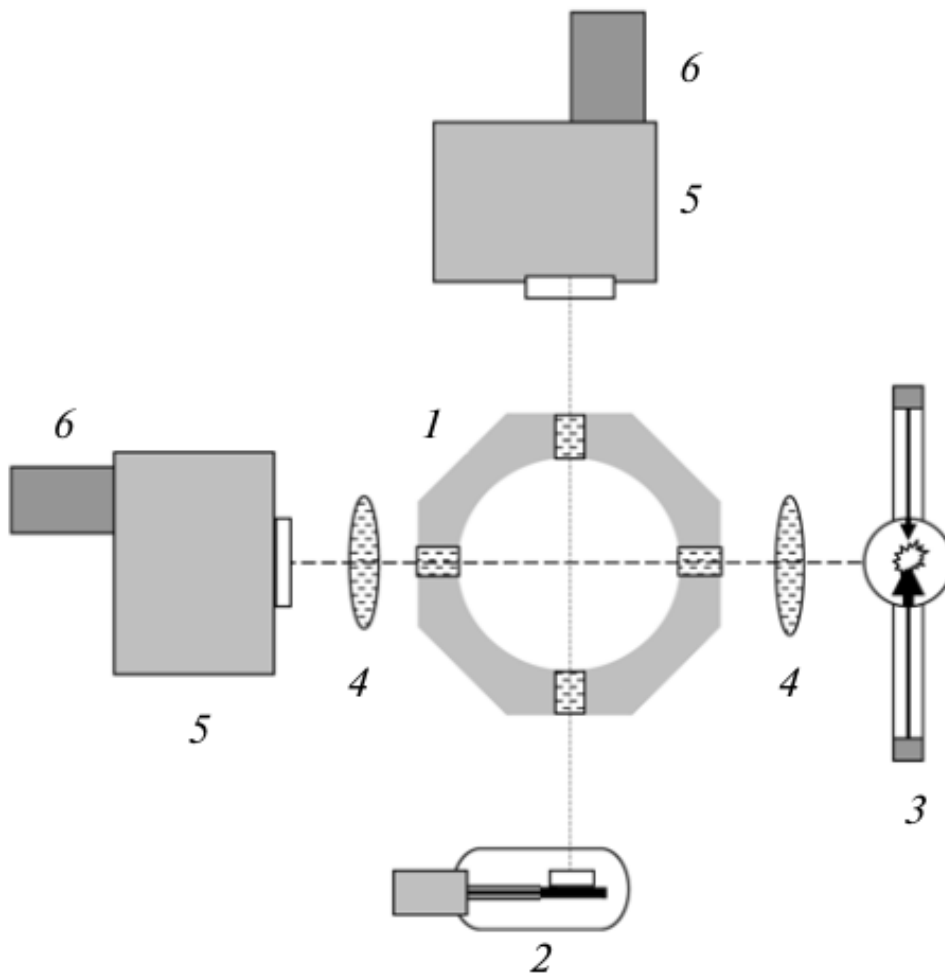


Рисунок 2 — Схема экспериментальной установки для абсорбционно-эмиссионных измерений оптического поглощения и излучения ансамбля частиц сажи за отраженными УВ: 1 — ударная труба; 2 — вольфрамовая ленточная лампа СИ-10-300; 3 — ксеноновая дуговая лампа ДКсШ-200; 4 — линзы; 5 — монохроматоры ДМР-4; 6 —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

Предполагалось, что поглощение оптического излучения частицами сажи описывается с использованием макроскопического комплексного показателя преломления, который не зависит от размера частицы сажи. Поскольку размер частиц сажи намного меньше длины волны λ зондирующего света, то ослабление луча с хорошей точностью может быть описано в рэлеевском приближении [58]. При этом оптическая плотность имеет вид

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = l \sum_j \sigma_j(\lambda) n_j, \quad (10)$$

где l – длина оптического пути, $\sigma_j(\lambda)$ – сечение поглощения частиц сажи, содержащих j атомов углерода, и n_j – концентрация таких частиц. Суммирование проводится по всем значениям j , реализуемым в данный момент при данных условиях. В рэлеевском приближении сечение поглощения для сферических частиц может быть представлено как [59]

$$\sigma_j(\lambda) = \pi r^2 \frac{8\pi r j}{\lambda} E(m). \quad (11)$$

Функция поглощения $E(m)$ может быть представлена как

$$E(m) = -\text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) = \frac{6kn}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4k^2 n^2}, \quad (12)$$

где $m = n - ik$ – комплексный показатель преломления сажи (i – мнимая единица). Выражая объем частицы сажи через число атомов углерода, находящихся в ней, имеем

$$\frac{4}{3} \pi r_j^3 = \frac{\mu_c j}{\rho_c N_A}, \quad (13)$$

где $\mu_c = 12$ г/моль – молярная масса углерода, $\rho_c = 1.86$ г/см³ – плотность сажи, $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро. Подставляя выражение (13) в (11), в итоге получим

$$\sigma_j(\lambda) = \frac{6 \pi \mu_c j}{\lambda \rho_c N_A} E(m). \quad (14)$$

Подстановка (14) в (10) дает

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{6 \pi \mu_c E(m) l}{\lambda \rho_c} \sum_j \frac{n_j j}{N_A} = \alpha E(m) l [C], \quad (15)$$

где $[C]$ – молярная концентрация (моль/см³) атомов углерода, входящих в состав частиц сажи, а параметр α имеет вид

$$\alpha = \frac{6 \pi \mu_c}{\lambda \rho_c}. \quad (16)$$

Для длины волны $\lambda = 632.8$ нм, использованной в настоящей работе, выражение (16) дает значение $\alpha = 1.922 \cdot 10^6$ см²/моль.

Используя выражение (15), выход сажи S_Y – отношение концентрации атомов углерода, составляющих частицы сажи, к полной концентрации атомов углерода, можно представить как

$$S_Y = \frac{[C]}{[C]_0} = \frac{1}{\alpha l [C]_0 E(m)} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (17)$$

где I и I_0 – интенсивности зондирующего света после прохождения измерительной секции ударной трубы в присутствии и в отсутствие поглощающей среды соответственно.

Поскольку существует значительный разброс в величинах $E(m)$, для удобства анализа и сравнения с экспериментальными данными других авторов, сначала определяется произведение $S_Y \times E(m)$, которое, как видно из формулы (17), зависит только от измеряемой оптической плотности газодисперсной среды ($\ln(I_0/I)$) и известных параметров α , l и $[C]_0$. Затем, на основе предлагаемого метода, определяется величина $E(m)$ и, следовательно, абсолютное значение S_Y , которое сравнивается с предсказаниями модели.

2.3 Идеализированные реакторы для проведения кинетического моделирования

Эксперименты в ударных трубах в отраженных УВ моделировались в диссертации закрытым реактором идеального перемешивания (ЗРИП). В работе [60] для моделирования экспериментов в потоке использовался программный пакет Chemkin Pro [61]. Для моделирования химически реагирующих потоков чаще всего используется реактор идеального вытеснения (РИВ). Авторами [60], в свою очередь, для моделирования РИВ использовался каскад более мелких реакторов идеального перемешивания (РИП) реагирующей смеси и экспериментальный профиль температуры. В каждом реакторе из данного каскада РИП реагирующая смесь мгновенно перемешивается и находится определенное время. За это строго

ограниченное время смесь успевает прореагировать на определенную глубину. Затем смесь попадает в новый реактор, где происходит ее мгновенное перемешивание, и она реагирует дальше. Этот процесс перемещения реагирующей смеси по каскаду реакторов происходит в течение полного времени реакции 0.68 с, которое равно экспериментальному времени пребывания реагирующей смеси в горячей зоне реактора.

Каскад РИП в [60], по которому перемещалась реагирующая смесь, эквивалентен ЗРИП, который использовался в кинетических расчетах, приведенных в диссертации, для прямого сравнения с результатами экспериментов [60]. Полученное хорошее согласие результатов кинетических расчетов для условий за отраженной УВ с экспериментальными данными [60] говорит не только об адекватности разработанной кинетической схемы, но и о правильности приведенных выше рассуждений.

2.4 Детальный кинетический механизм

Для детального кинетического моделирования результатов экспериментов по пиролизу и окислению метана необходимо построить кинетическую модель, количественно описывающую расход метана, изменение температуры в процессе пиролиза и окисления метана и временные зависимости концентрации образующихся промежуточных и конечных продуктов пиролиза и окисления. Поскольку при пиролизе и окислении богатых смесей метана могут возникать зародыши и частицы конденсированной дисперсной фазы (частицы сажи), то кинетическая модель газофазных реакций должна включать процессы образования полиароматических и полииновых соединений, из которых согласно предложенной модели формируются зародыши частиц сажи. Для проведения прямого сравнения результатов расчетов и экспериментов по измерению температуры и выхода частиц сажи эта кинетическая модель, помимо механизма реакций в газовой фазе, должна включать также механизм гетерогенных реакций образования и трансформации зародышей и частиц сажи.

Кинетическое моделирование образования микрогетерогенной дисперсной фазы в химически реагирующей системе помимо описания химических реакций в газовой фазе требует описания процессов образования зародышей новой фазы, их поверхностного роста и коагуляции и, как следствие, перехода в новое качество – в твердые микрогетерогенные частицы сажи. В итоге образуется ансамбль микрогетерогенных частиц с определенной функцией распределения по размерам.

Объединение в едином программном пакете процессов в газовой фазе и процессов появления частиц новой фазы и их роста, коагуляции и окисления представляет сложную математическую задачу. В настоящее время существует несколько подходов к ее решению: метод моментов [62–66], метод ячеек (ящичков) [67] и дискретный метод Галеркина [68], который был использован в данной работе для описания кинетики образования частиц микрогетерогенной дисперсной фазы (частиц сажи).

Моделирование образования частиц сажи проводилось с использованием кинетического механизма, развитого в [69], который основан на модели USC-Mech II [70], описывающей окисление H_2 , CO, а также высокотемпературный пиролиз и окисление углеводородов C1–C4. Этот механизм был взят в диссертации за основу для ЕКМС [71]. Механизм [70] был дополнен реакциями с участием C5 и C7-компонентов [72, 73]. Были также учтены реакции с участием ароматических компонентов (бензола и толуола) [74] и высших алканов (н-гексана и н-гептана) [75, 76]. При расширении механизма в него включались только те новые реакции и компоненты, которые отсутствовали в первоначальной версии. Такой подход не может полностью гарантировать абсолютное соответствие всех кинетических параметров модели, однако он улучшает ее предсказательные способности. За исключением отдельных случаев, указанных ниже, константы скорости реакций не варьировались, что позволило обеспечить лучшее согласие с результатами экспериментов.

В модифицированном механизме основной блок реакций пиролиза и окисления C1–C4 углеводородов полностью заменен на более современный блок реакций из [75]. Были также существенно обновлены термодинамические данные на

основе работ [70]. Для частиц, отсутствующих в механизме и файле термодинамических данных [70], данные брались из механизмов [72, 73, 76], отдельные блоки которых были включены в модифицированный механизм. Механизм работы [71] предусматривает ряд новых путей реакции, в частности, с участием винилидена C_2H_2 . Одновременно был введен ряд дополнительных каналов образования и роста молекул полиароматических углеводородов (вплоть до коронена), а также реакции с участием углеводородов C_3 , C_5 и C_7 [72, 73]. Модифицированный механизм реакций в газовой фазе включает:

- 1) последовательный рост сложности молекул полиароматических углеводородов по механизму НАСА;
- 2) реакции комбинации фенильных радикалов с молекулами бензола C_6H_6 ;
- 3) реакции рекомбинации циклопентадиенила;
- 4) реакции образования зародышей частиц сажи из полиароматических и полииновых фрагментов в газовой фазе.

Согласно разработанной модели сажеобразования зародышами частиц сажи являются полиароматические структуры, образующиеся из небольших полиароматических молекул и радикалов, включающие два–три ароматических кольца, а также полииновые структуры, образующиеся из фрагментов C_8H_4 , различные изомеры которых были обнаружены экспериментально при исследовании пламен различных углеводородов [69]. Реакции образования зародышей частиц сажи предполагаются необратимыми. Постулируется, что поверхностный рост зародышей сажи происходит на активных центрах, возникающих при отрыве атомов водорода от ароматических структур атомами водорода из газовой фазы. Таким образом, в модели рассматриваются два ансамбля зародышей разных типов: с активными центрами и без них.

Разработанная ЕКМС тестировалась по экспериментальным данным расхода реагентов и образования продуктов реакции, а также сравнением с результатами экспериментов по химической ионизации [77, 78]. Результаты сравнения для пиролиза ацетилена представлены в работе [69]. Данная модель без изменения ее параметров также количественно описывала температурную зависимость выхода

сажи в экспериментах по пиролизу и окислению разнообразных углеводородов в отраженных УВ [78]. Речь идет о метане, этане, этилене, ацетилене, пропане, пропилене, бензоле, толуоле и т.д. Полный механизм газозафазных реакций включает 3320 прямых и обратных реакций с участием 274 компонентов. Для констант скорости ряда важных реакций приводится зависимость от давления. Детальное кинетическое моделирование процессов образования зародышей и частиц сажи проводилось с использованием дискретного метода Галеркина в программе MACRON [68], позволяющей проводить расчеты либо при постоянной температуре, либо при постоянном давлении, либо при постоянной плотности. Все основные идеи дискретного метода Галеркина одновременно с возможностью решения большого числа дифференциальных уравнений для элементарных газозафазных реакций впервые были реализованы в программном пакете MACRON. Существенно переработанная и расширенная версия этой программы использовалась в кинетических расчетах процесса образования частиц сажи, результаты которых представлены в диссертации. Программный пакет позволяет непосредственно вычислить выход сажи как отношение количества атомов углерода в ансамбле частиц сажи к полному числу атомов углерода в исходной смеси.

2.5 Корректировка константы скорости реакции $\text{CH}_4 + \text{M}$

Реакция



где M – частица среды, играет определяющую роль в механизме пиролиза и окисления метана. Авторам [71] удалось уточнить величину данной константы. И именно уточненное значение использовалось в ЕКМС.

Был проведен анализ температурных зависимостей для констант скорости процесса (18), полученных в данной работе и другими авторами и включенных в различные детальные кинетические механизмы. На рисунке 3 приведены имеющиеся в литературе [49–55, 79] температурные зависимости константы скорости бимолекулярной реакции термической диссоциации молекул метана $\text{CH}_4 + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}$). Кроме того, показаны экспериментальные результаты прямого

измерения этой константы [80, 81] в ударных трубах. Заметим, что температурные зависимости констант скорости, взятые из работы [78] (см. рисунки 3 и 4) были получены с использованием программы OpenChem Workbench [82].

Как видно из рисунка 3, наименьшие значения константы скорости реакции $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ приводятся в работе [79], а максимально высокие – в механизме NUIGMech 1.1 2020 [83–93], который является последней версией широко известного механизма ARAMCO. На сегодняшний день существует три различных версии данного механизма: ARAMCO 1.3, 2.0 и 3.0. Поскольку в основе использованного в диссертации ЕКМС лежит механизм USC-Mech II [70], то на

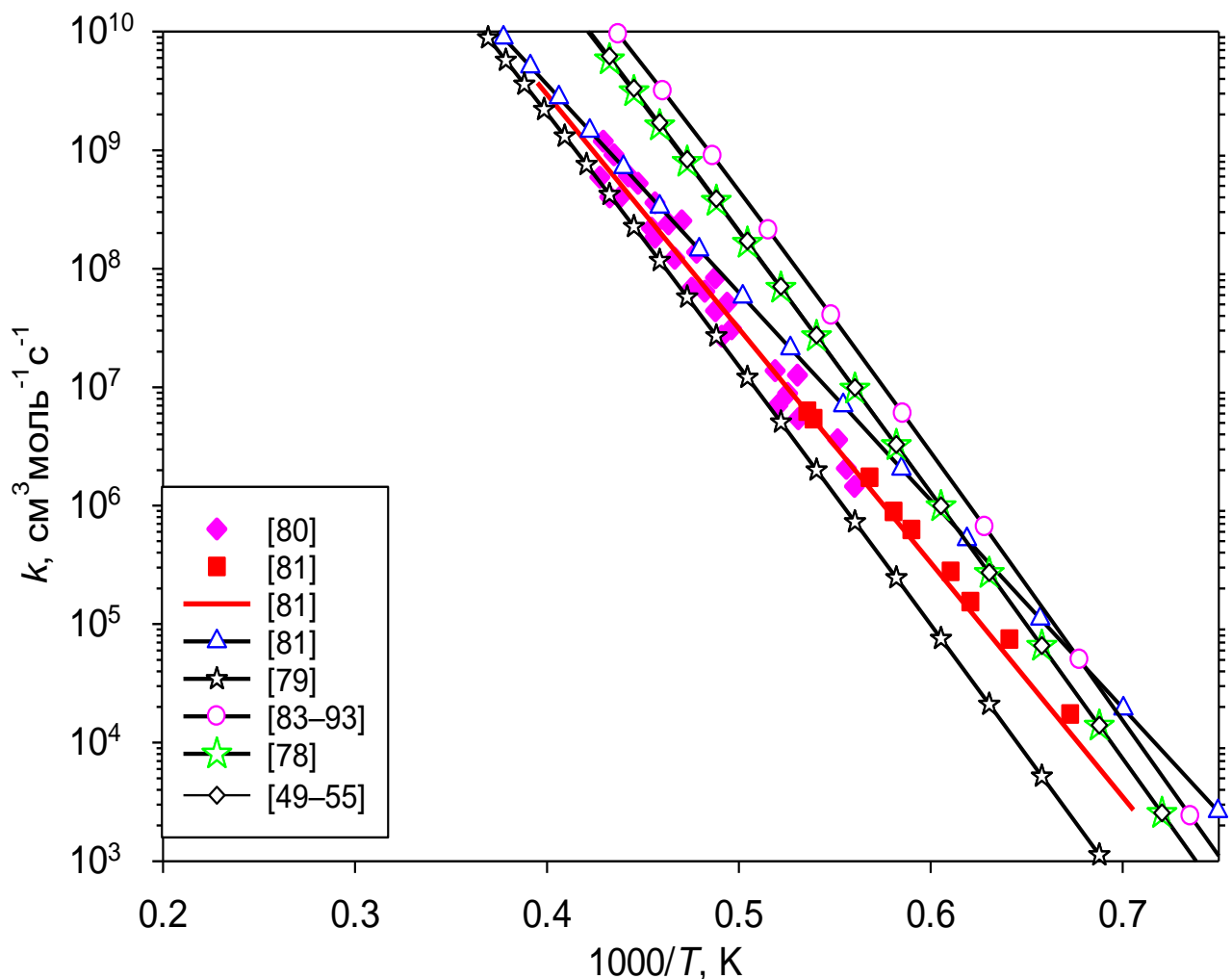


Рисунок 3 — Температурные зависимости константы скорости k бимолекулярной реакции термической диссоциации $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ при давлении $P = 1.7$ бар [78], используемые в кинетических механизмах различных авторов (сплошные линии с символами). Экспериментальные данные прямого измерения (символы) взяты из работ [80, 81]

рисунке 4 приведены результаты для константы скорости мономолекулярного процесса термической диссоциации молекул метана, полученные в рамках этого механизма. Также на рисунках 3 и 4 представлены результаты для механизма ARAMCO 1.3. Отметим, что параметры констант скорости для механизмов ARAMCO 1.3, 2.0 и 3.0 идентичны. Кроме того, на рисунке 3 представлены температурные зависимости константы скорости бимолекулярной реакции термической диссоциации молекул метана, полученные в рамках ЕКМС с учетом небольших изменений, сделанных для корректного описания экспериментальных результатов по химической ионизации в смеси метана с кислородом. Эта зависимость практически совпадает с той, что была получена для вышеуказанной константы из механизма ARAMCO 1.3.

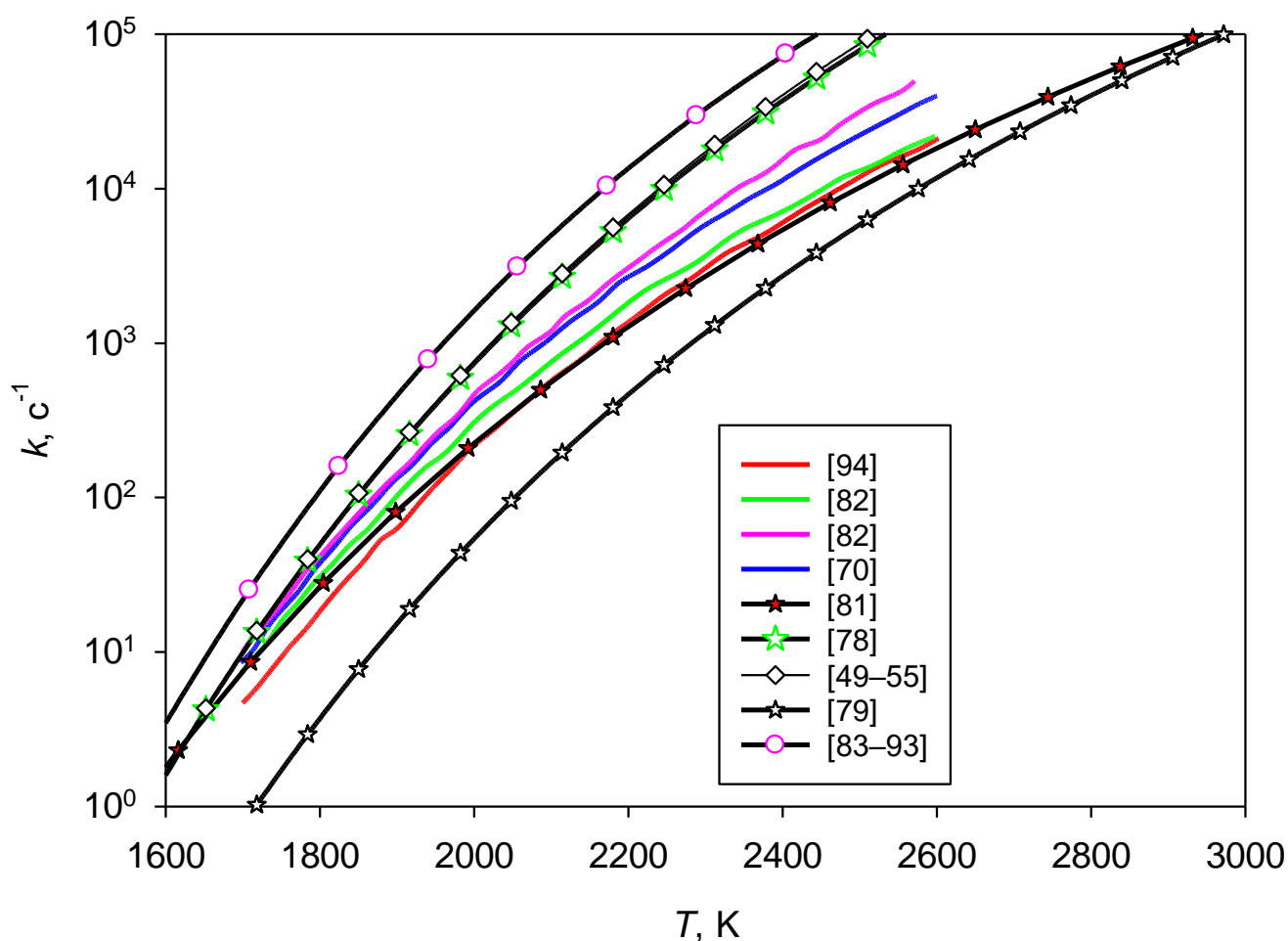


Рисунок 4 — Температурные зависимости константы скорости k мономолекулярного процесса термической диссоциации $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ для давления $P = 1.5$ бар [78]. Представленные зависимости построены для констант скорости, используемых в кинетических механизмах различных авторов

Экспериментальные зависимости, взятые из работ [80, 81], весьма близки к теоретическим. В работе [81] авторы определили параметры для описания константы скорости реакции $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, с использованием которых кривая практически идеально ложится на экспериментальные точки, а также предложили температурную зависимость для вышеуказанной константы скорости в достаточно широком диапазоне температур. Однако, если в работе [81] рекомендуемая температурная зависимость данной константы скорости идеально совпадает с результатами эксперимента при высоких температурах и несколько расходится при низких, то для ЕКМС наблюдается противоположная картина: наилучшее совпадение с результатами эксперимента отмечается при низких температурах, которые и будут интересовать нас в дальнейшем.

Из рисунка 3 видно, что константа скорости бимолекулярной реакции $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ зависит от давления. Как показывает теория Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ), в случае прямой пропорциональности константы скорости процесса термического распада молекулы величине давления рассматриваемая константа скорости близка к пределу низких давлений. При полном отсутствии зависимости от давления константа скорости находится в пределе высоких давлений. Если такая зависимость все же наблюдается, то можно говорить о переходной области по давлению.

На рисунке 4 представлены результаты рассмотрения реакции $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ как мономолекулярного процесса. Температурные зависимости константы скорости мономолекулярного процесса термической диссоциации молекул метана при давлении $P = 1.5$ бар во многом аналогичны результатам, приведенным на рисунке 3. Минимальные значения для данной температурной зависимости реализуются в случае параметров, взятых из работы [79], максимальные значения – из работ [83–93].

3 Процессы пиролиза и окисления метана в экспериментах на ударных трубах

ЕКМС, предложенный в диссертации, был протестирован в первую очередь с использованием экспериментальных данных по пиролизу и окислению смесей метана с кислородом на ударных трубах разнообразной конструкции, оснащенных различными средствами для регистрации исходных и вторичных компонентов, наблюдаемых в ходе процесса.

3.1 Пиролиз смесей метана, разбавленных аргоном

3.1.1 Смесь 10% CH_4 + 90% Ar при $P = 1.5$ бар

В работе [95] состав продуктов пиролиза метана в интервале температур $T_5 = 1285\text{--}2400$ К (см. рисунок 1) и при давлении 1.5 бар анализировался объединенным методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии. При таком давлении наблюдалась хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов, а углеродный баланс соблюдался с точностью до (100 ± 5) % для всех температур. В результате проведенного эксперимента [95] оказалось, что продуктами пиролиза CH_4 являются: ацетилен C_2H_2 , этилен C_2H_4 , аллен aC_3H_4 , пропин pC_3H_4 , диацетилен C_4H_2 , винилацетилен C_4H_4 и бензол A1 . Расчеты по ЕКМС подтвердили эти данные.

Из рисунка 5 видно, что конверсия CH_4 начинается при температуре около 1600 К, а при 2400 К расходуется примерно 80% от начальной концентрации метана. С повышением температуры концентрации C_2H_2 и C_2H_4 увеличиваются, достигая при 2400 К значений 3% и 0.2% соответственно.

Для остальных продуктов, показанных на рисунке 6 (C_4H_2 , C_4H_4 , aC_3H_4 и A1), максимальные концентрации наблюдаются при температурах 2000–2200 К. Исключение составляет C_2H_4 , пиковое содержание которого зарегистрировано при 1800 К. Представленные на рисунках 5 и 6 зависимости показывают, что ЕКМС хорошо предсказывает расходование исходных молекул CH_4 и образование молекул C_2H_2 , aC_3H_4 , pC_3H_4 , C_4H_2 и A1 во всем исследованном температурном диапазоне.

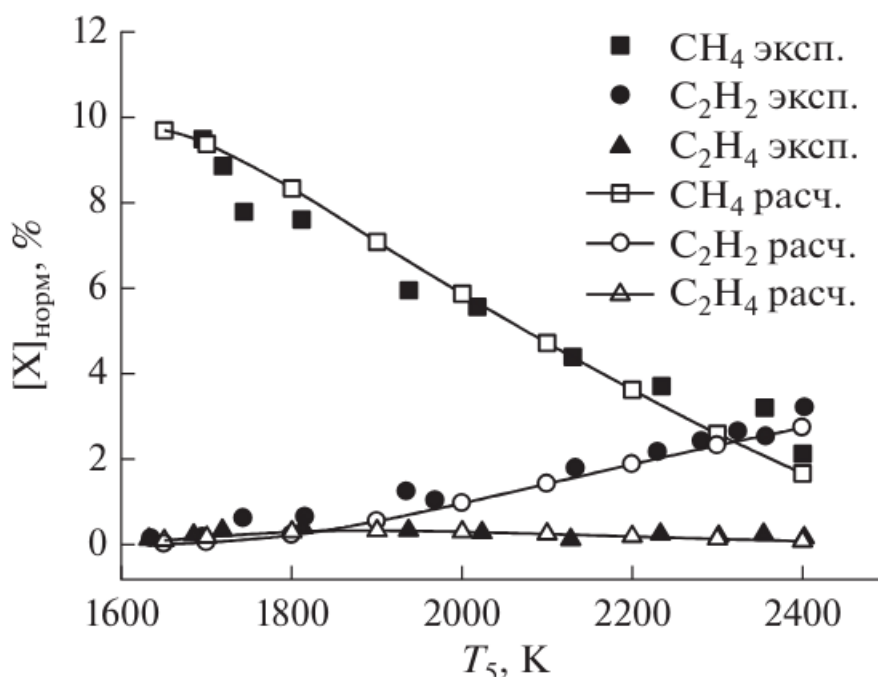


Рисунок 5 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей нормированных концентраций $[X]_{\text{норм}}$ метана и продуктов его пиролиза ($X = \text{CH}_4$, C_2H_4 и C_2H_2) с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% CH_4 + 90% Ar при давлении $P = 1.5$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

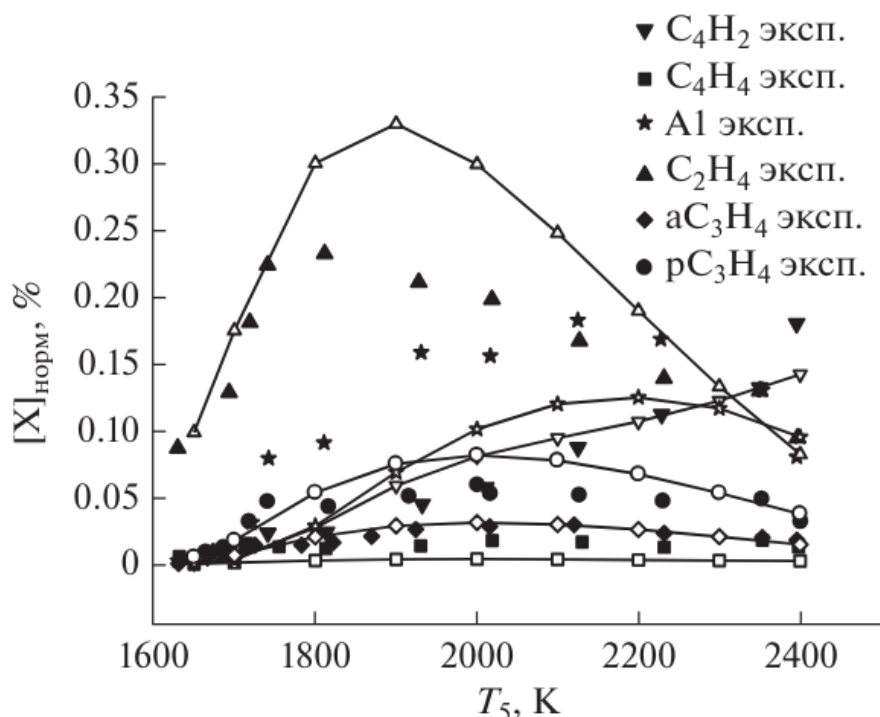


Рисунок 6 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей нормированных концентраций $[X]_{\text{норм}}$ вторичных продуктов пиролиза CH_4 ($X = \text{C}_4\text{H}_2$, C_4H_4 , Al , C_2H_4 , aC_3H_4 и pC_3H_4) с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% CH_4 + 90% Ar при давлении $P = 1.5$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

Некоторое отклонение от экспериментальных данных наблюдается для концентрации молекул C_2H_4 в интервале температур 1800–2100 К.

Авторами работы [94] были выполнены эксперименты по пиролизу смеси 10% CH_4 + 90% Ar в отраженных УВ в одноимпульсной ударной трубе при аналогичном давлении. На рисунке 7 демонстрируется хорошее согласие экспериментальных данных [94] и расчетов по ЕКМС расходования исходных молекул CH_4 и образования основного продукта пиролиза метана – молекул C_2H_2 .

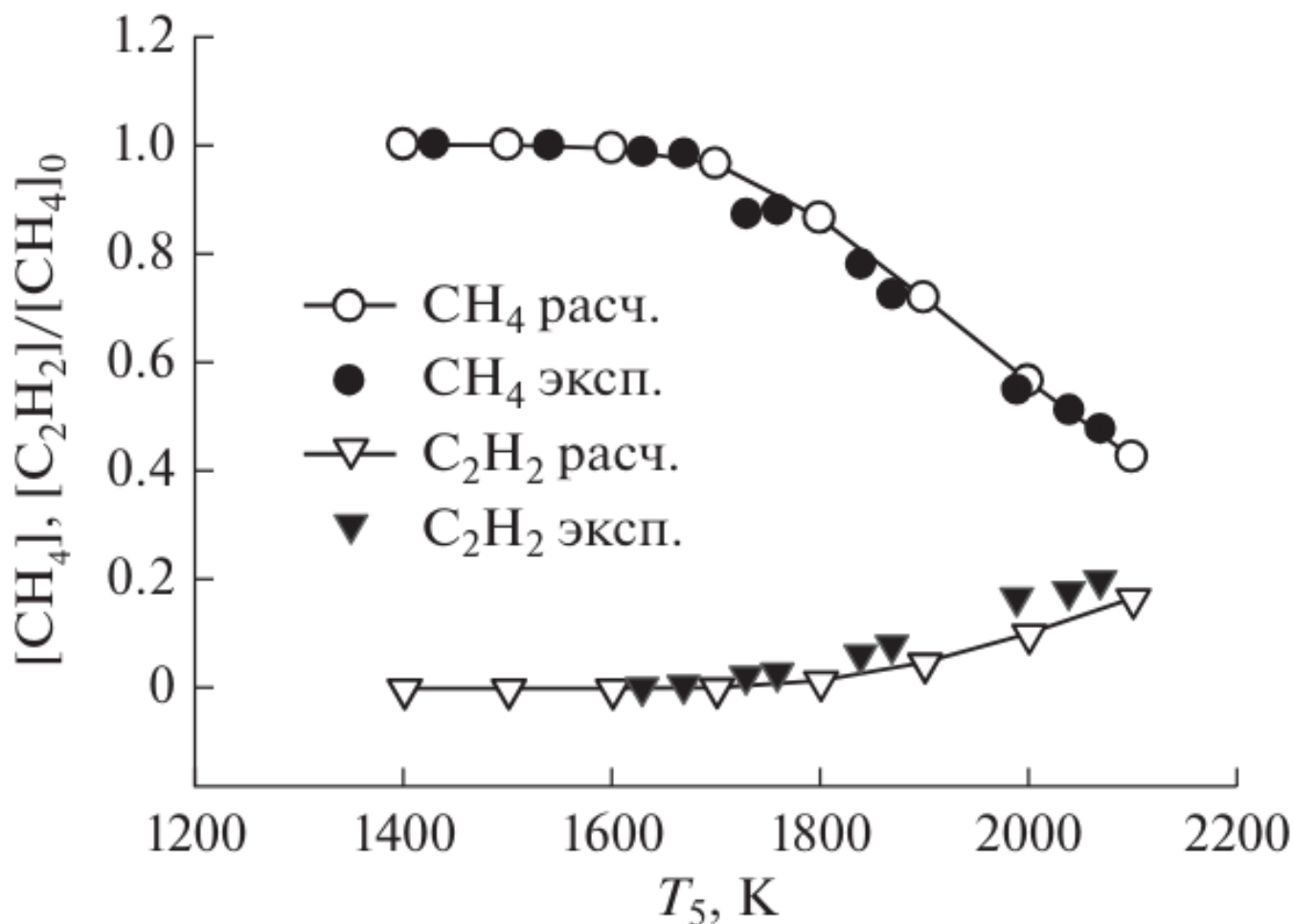


Рисунок 7 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей концентраций исходного CH_4 и продукта его пиролиза C_2H_2 с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% CH_4 + 90% Ar при давлении $P = 1.5$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

3.1.2 Смесь 10% CH₄ + 90% Ar при $P = 30$ бар

При повышенном давлении $P = 30$ бар экспериментальные данные [95] и расчеты по ЕКМС показывают (см. рисунок 8), что молекулы CH₄ начинают расходоваться при более низкой температуре 1350 К, и около 80% CH₄ расходуется при 2000 К. В результате пиролиза метана образуется не только водород, но и микрогетерогенные частицы сажи. В экспериментах [95] углеродный баланс, который определялся на основе анализа продуктов, образующихся в газовой фазе, начинал уменьшаться от 100% при температуре 1650 К до 50% при температуре 2000 К. Поскольку специальных методов измерения частиц сажи в работе [95] не применялось, то изменение углеродного баланса рассматривалось как косвенное подтверждение формирования частиц сажи.

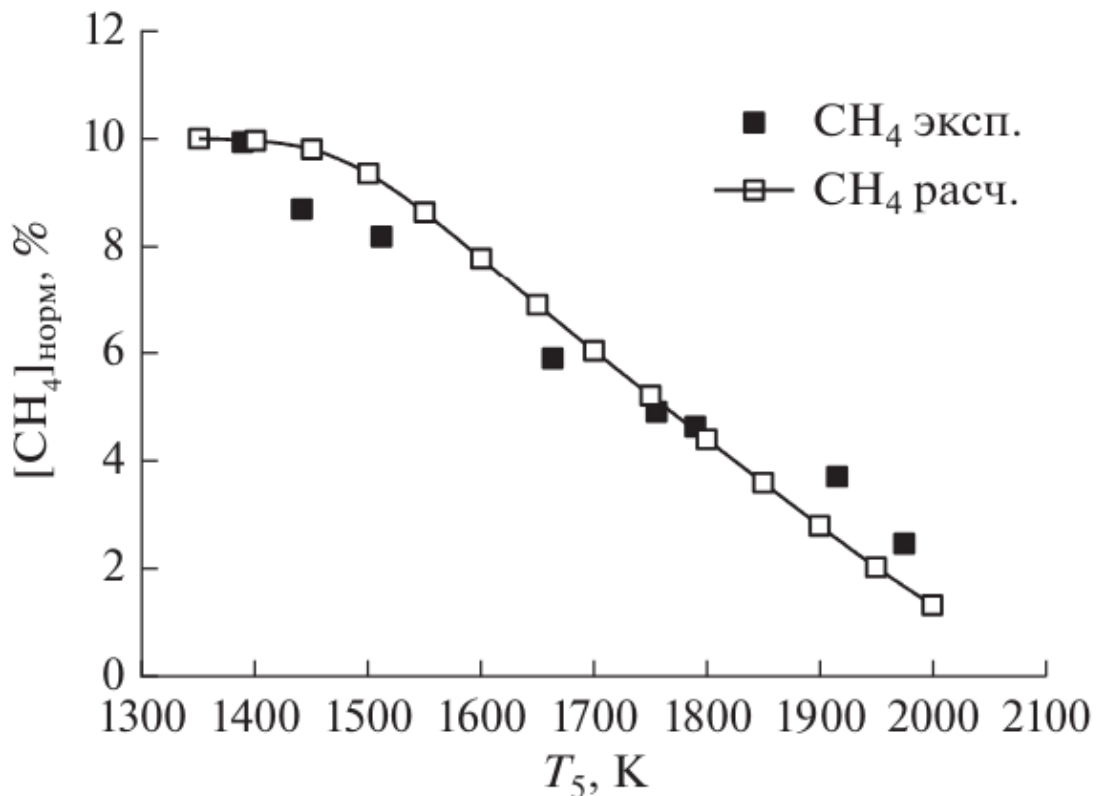


Рисунок 8 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей концентраций исходного CH₄ с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% CH₄ + 90% Ar при давлении $P = 30$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

Как видно из рисунка 9, при повышенном давлении основными стабильными продуктами пиролиза метана были C_2H_2 , C_2H_4 и Al , относительные концентрации которых превышали 0.2%. Расчеты по ЕКМС дают более высокие значения концентрации ацетилена и несколько меньшие значения концентрации этилена при температуре выше 1800 К. С другой стороны, использованный ЕКМС правильно предсказывает поведение молекул бензола во всем диапазоне температур, несколько занижая абсолютные значения концентрации. Бензол начинает расходоваться при температуре 1650 К (см. рисунок 9), что согласуется, по мнению авторов работы [95], с наблюдаемым в их экспериментах образованием сажи.

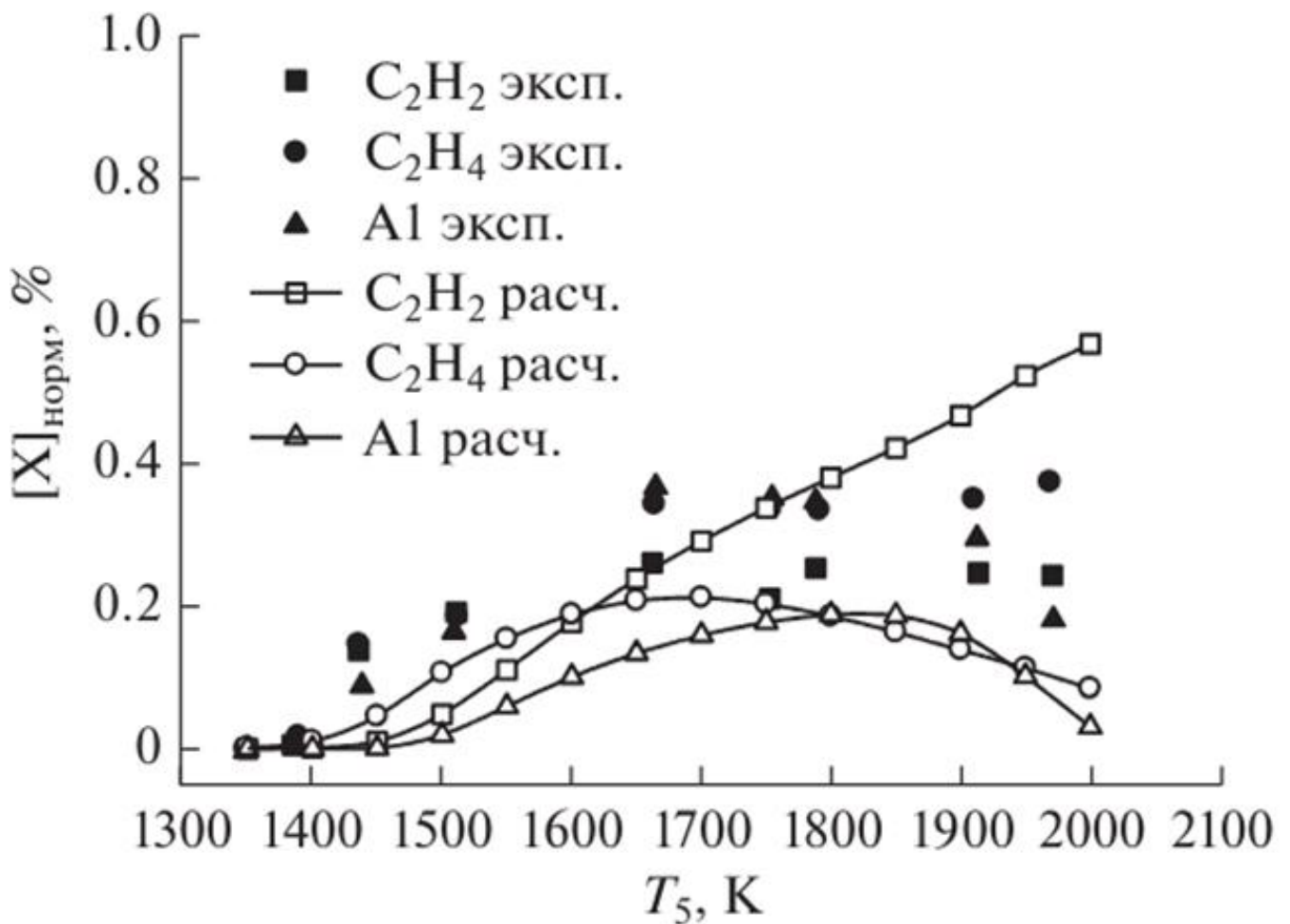


Рисунок 9 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей нормированных концентраций $[X]_{\text{норм}}$ вторичных продуктов пиролиза метана ($X = C_2H_2, C_2H_4, Al$) с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% $CH_4 + 90\% Ar$ при давлении $P = 30$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

На рисунке 10 видно, что при повышенном давлении вторичными продуктами пиролиза метана с концентрацией $<0.03\%$ являются: aC_3H_4 , pC_3H_4 , C_4H_4 и пропилен C_3H_6 . Концентрации этих продуктов достигают максимума при температурах 1400–1600 К, а их расход начинается при 1500 К. Рисунок 10 демонстрирует удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных температурных зависимостей концентраций вторичных продуктов пиролиза метана.

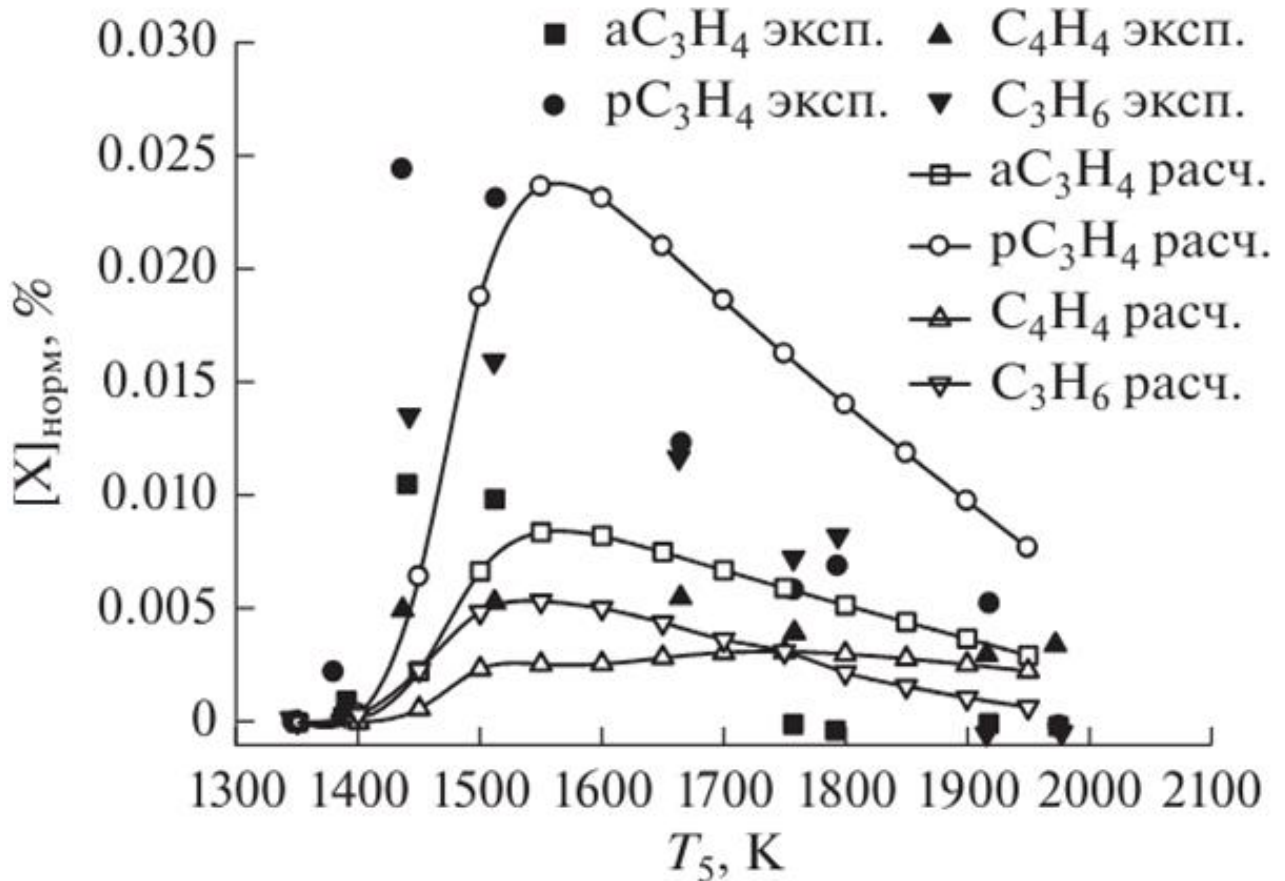


Рисунок 10 — Сравнение экспериментальных температурных зависимостей нормированных концентраций $[X]_{\text{норм}}$ вторичных продуктов пиролиза метана ($X = aC_3H_4, pC_3H_4, C_4H_4$ и C_3H_6) с результатами расчетов по ЕКМС для смеси 10% $CH_4 + 90\%$ Ar при давлении $P = 30$ бар за фронтом отраженной УВ [78]

3.1.3 Смесь 5% CH₄ + 95% Ar при P = 2.0–3.8 бар

На рисунке 11 приведены результаты сравнения экспериментальных температурных зависимостей концентраций вторичных продуктов пиролиза метана с результатами расчетов по ЕКМС смеси 5% CH₄ + 95% Ar в интервале давлений от 2.0 до 3.8 бар за фронтом отраженной ударной волны в одноимпульсной ударной трубе. В экспериментах [94] каждой температуре соответствовало свое характерное время реакции: 1400 К (2120 мкс), 1500 К (1950 мкс), 1600 К (1770 мкс), 1700 К (1600 мкс), 1800 К (1420 мкс), 1900 К (1240 мкс), 2000 К (1070 мкс) и 2100 К (890 мкс). Рисунок 11 демонстрирует хорошее согласие рассчитанных по ЕКМС и экспериментально измеренных концентраций C₂H₄, aC₃H₄ и C₄H₂ до температур около 1800 К. Несколько худшее совпадение наблюдается для молекул pC₃H₄ и удовлетворительное – для молекул C₂H₆.

3.1.4 Температура за фронтом отраженной УВ для смеси 10% CH₄ + 1% CO + 20% He + 69% Ar

Авторами [95] были проведены измерения температуры в зависимости от времени при пиролизе смеси 10% CH₄ + 1% CO + 20% He + 69% Ar за отраженными УВ при температурах 1895–2573 К и давлении 2.2 бар. Общая погрешность экспериментальных измерений температуры оценивалась в 2%.

Из рисунка 12 видно, что эндотермичность процесса пиролиза метана значительно снижает температуру за время наблюдения. Этот эффект усиливается с повышением температуры T_5 за фронтом отраженной УВ. При $T_5 = 1895$ К (см. рисунок 12а) наблюдается максимальное расхождение между результатами экспериментальных измерений и расчетов ЕКМС температуры T_5 , которое уменьшается с ростом начальной температуры непосредственно за фронтом отраженной УВ (см. рисунки 12б и 12в).

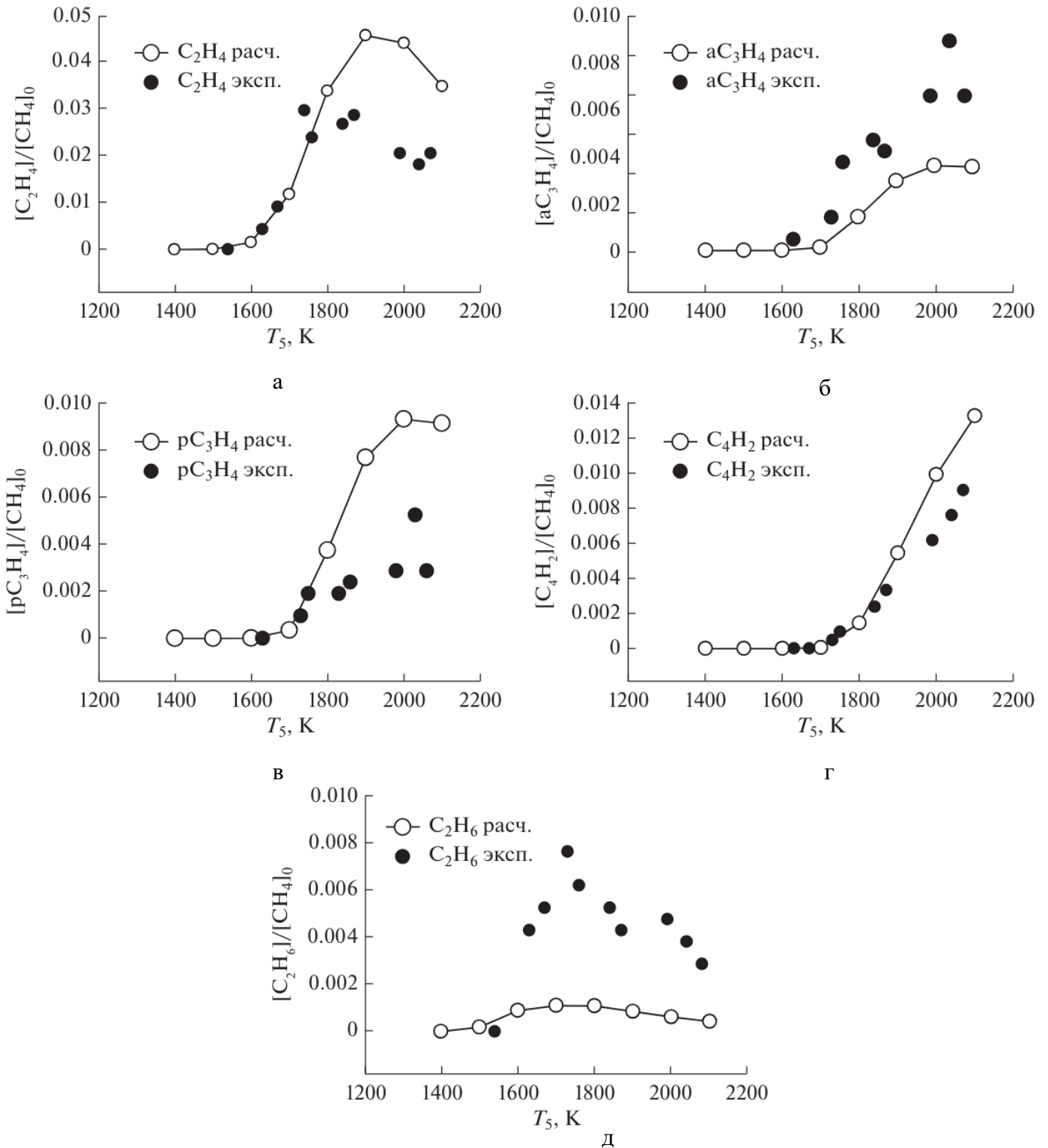


Рисунок 11 — Экспериментальные [94] и расчетные по ЕКМС [78] температурные зависимости концентраций вторичных продуктов пиролиза CH_4 : а — C_2H_4 ; б — aC_3H_4 ; в — pC_3H_4 ; г — C_4H_2 ; д — C_2H_6 . Смесь 5% CH_4 + 95% Ar в интервале давления от 2.0 до 3.8 бар за фронтом отраженной УВ в одноимпульсной ударной трубе. Все профили температурных зависимостей концентраций были нормированы на исходную концентрацию метана в исследуемой смеси.

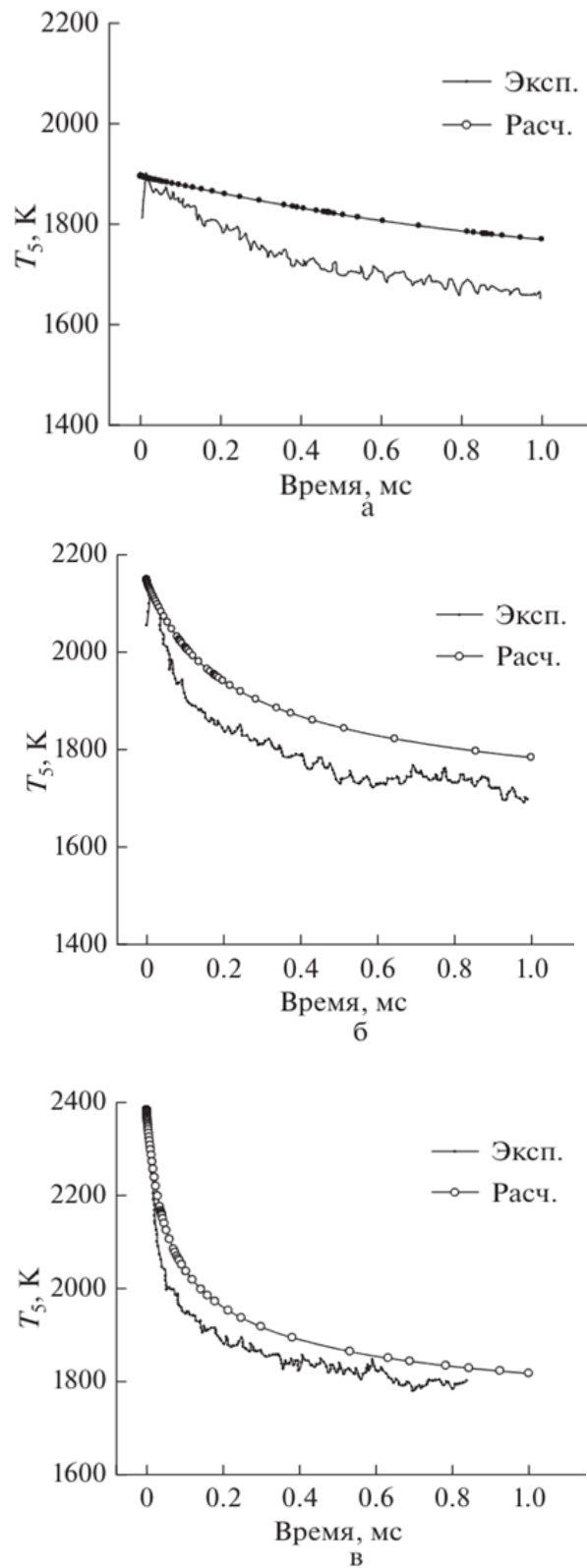


Рисунок 12 — Сравнение экспериментально измеренной и рассчитанной по ЕКМС температуры за фронтом отраженной УВ при пиролизе смеси 10% CH_4 + 1% CO + 20% He + 69% Ar при различных начальных температурах и давлениях [78]: а — $T_5 = 1895$ К и $P_5 = 2.46$ бар; б — $T_5 = 2147$ К и $P_5 = 2.31$ бар; в — $T_5 = 2383$ К и $P_5 = 2.01$ бар

3.2 Окислительный пиролиз метана, разбавленного аргоном

3.2.1 Окисление смеси 5% CH₄ + 1% O₂ + 94% Ar ($\varphi = 10$)

В работе [94] также были проведены эксперименты в интервале давлений за фронтом отраженной УВ от 2.2 до 3.9 бар в одноимпульсной ударной трубе с богатыми смесями метана с кислородом ($\varphi = 4$ и 10), разбавленных аргоном. В этом случае отмечается протекание окислительного пиролиза метана, сопровождающегося образованием частиц сажи. В этих экспериментах каждой температуре соответствовало свое характерное время реакции: 1500 К (1800 мкс), 1600 К (1650 мкс), 1700 К (1500 мкс), 1800 К (1350 мкс), 1900 К (1190 мкс), 2000 К (1040 мкс), 2100 К (890 мкс).

На рисунке 13 наблюдается хорошее согласие экспериментально измеренных и расчетных по ЕКМС профилей концентраций метана (CH₄), ацетилена (C₂H₂) и СО. Для столь богатой смеси образования молекул СО₂ не отмечалось. Все профили были нормированы на исходную концентрацию метана в исследуемой смеси.

3.2.2 Окисление смеси 5% CH₄ + 2.5% O₂ + 92.5% Ar ($\varphi = 4$)

На рисунке 14 приведены результаты сравнения экспериментальных температурных зависимостей концентраций метана и продуктов его окисления (C₂H₂, СО) с результатами наших расчетов по ЕКМС для богатой смеси 5% CH₄ + 2.5% O₂ + 92.5% Ar ($\varphi = 4$) для интервала давления за фронтом отраженной УВ от 2.3 до 3.6 бар в одноимпульсной ударной трубе [94]. В экспериментах каждой температуре соответствовало свое характерное время реакции: 1500 К (2010 мкс), 1600 К (1790 мкс), 1700 К (1560 мкс), 1800 К (1340 мкс), 1900 К (1120 мкс), 2000 К (900 мкс). Из рисунка 14 видно, что с увеличением концентрации кислорода в смеси ($\varphi = 4$) эксперименты и расчеты показывают отличное согласие для концентраций молекул метана (CH₄), ацетилена (C₂H₂) и СО. При таком φ происходит образование молекул СО₂ (см. рисунок 14в).

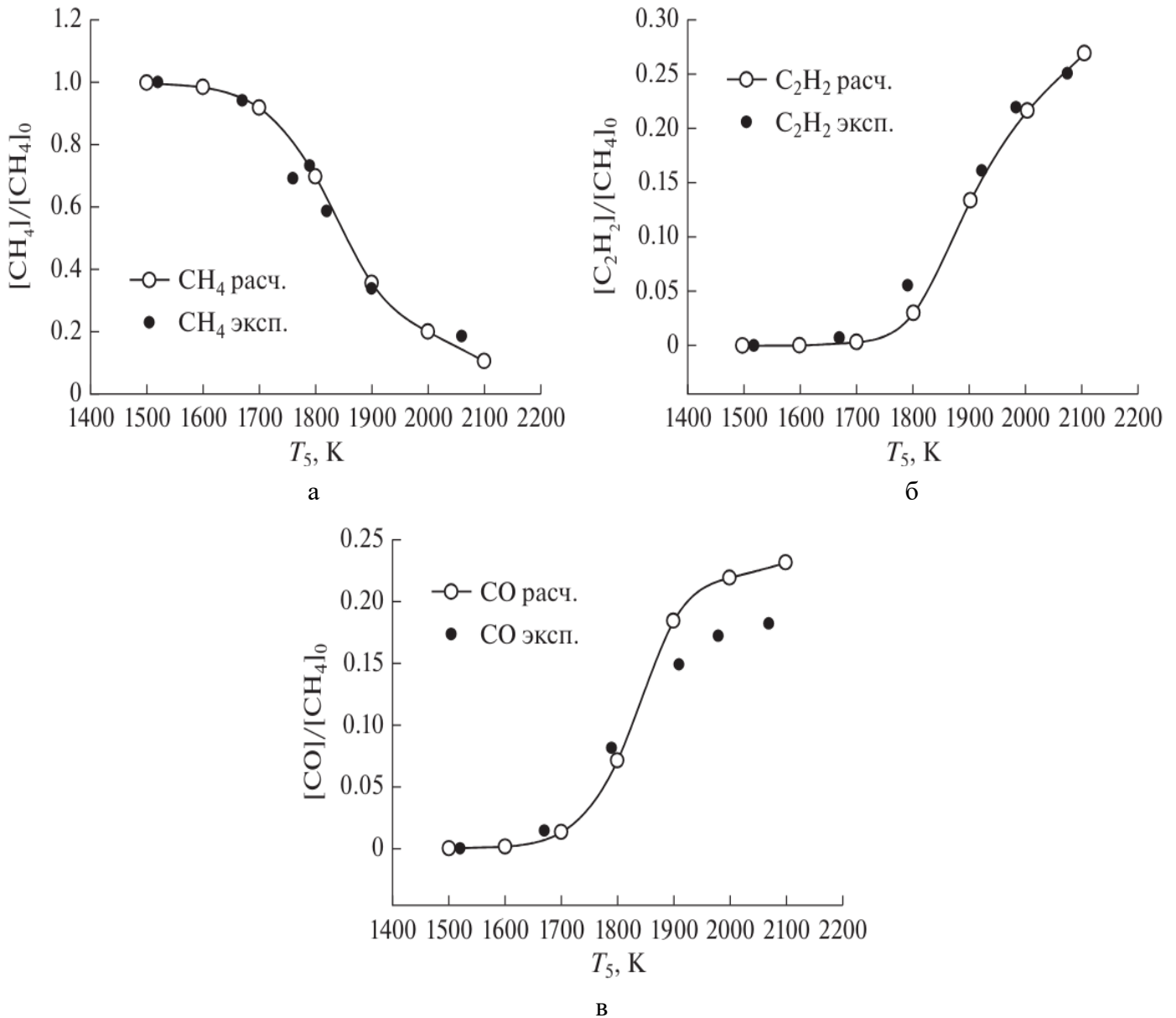


Рисунок 13 — Экспериментальные [94] и рассчитанные по ЕКМС [78] температурные зависимости концентраций метана и продуктов окислительного пиролиза смеси 5% CH_4 + 1% O_2 + 94% Ar ($\varphi = 10$): а — CH_4 ; б — C_2H_2 ; в — CO . Данные получены для интервала давлений от 2.2 до 3.9 бар за фронтом отраженной УВ в одноимпульсной ударной трубе. Все профили температурных зависимостей концентраций нормированы на исходную концентрацию метана в исследуемой смеси

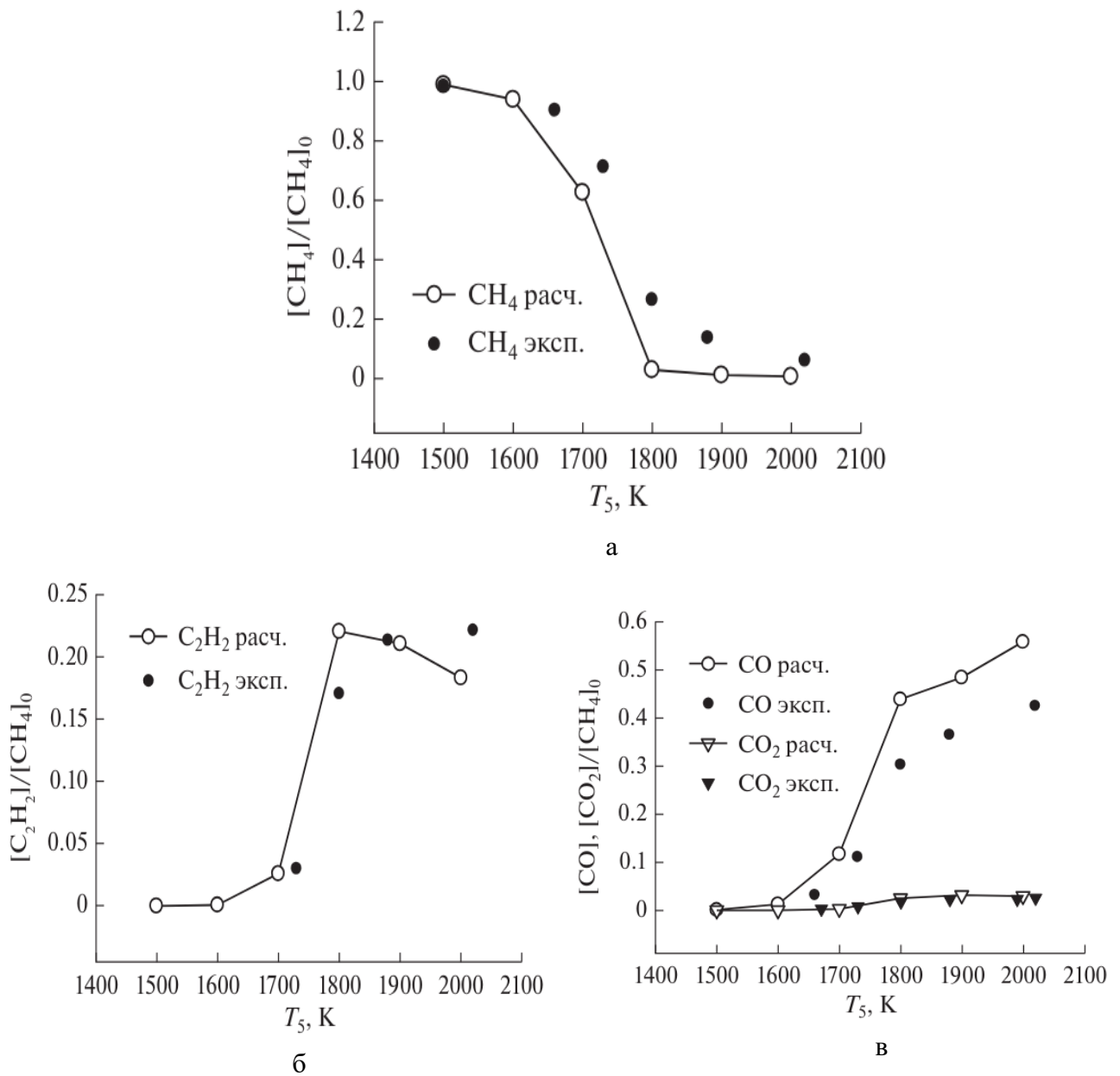


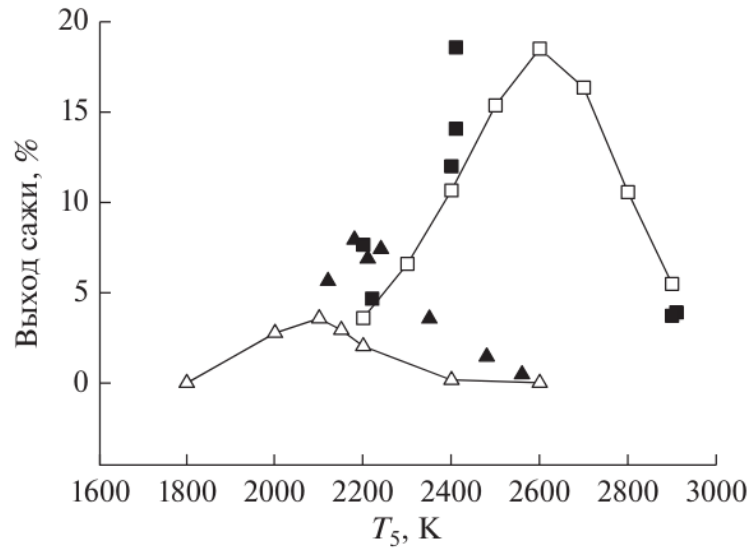
Рисунок 14 — Экспериментальные [94] и рассчитанные по ЕКМС [78] температурные зависимости концентраций метана и продуктов окислительного пиролиза смеси 5% CH_4 + 2.5% O_2 + 92.5% Ar ($\varphi = 4$): а — CH_4 , б — C_2H_2 , в — CO и CO_2 . Данные получены для интервала давлений от 2.3 до 3.6 бар за фронтом отраженной УВ в одноимпульсной ударной трубе. Все профили температурных зависимостей концентраций нормированы на исходную концентрацию метана в исследуемой смеси

3.3 Выход сажи при пиролизе и окислении метана

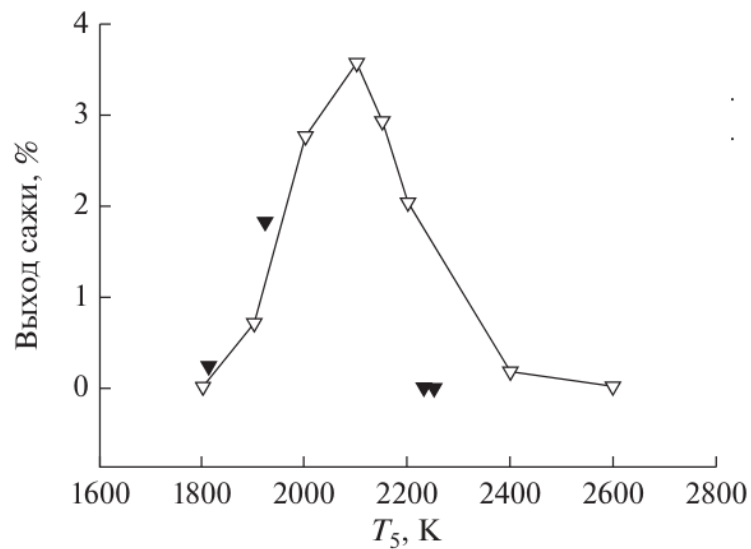
Исследование закономерностей процесса сажеобразования при пиролизе и окислении метана важно не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Как известно, метан является основным компонентом природного газа, широко применяемого в промышленности и в быту. При горении метана выделяется наименьшее количество вредных веществ, загрязняющих окружающую среду как в газовой фазе, так и в виде гетерогенных частиц сажи, что связано с максимальным среди всех углеводородов отношением Н/С. Тем не менее, количественные измерения показывают, что даже в пламенах метана обнаруживаются высокие концентрации полиароматических углеводородов, которые при определенных условиях образуют частицы сажи. Кроме того, неполное окисление метана в газовой фазе в настоящее время рассматривается как один из перспективных способов получения синтез-газа с заданным отношением H_2/CO . Некаталитическое неполное окисление метана в газовой фазе происходит только при повышенных температурах, обеспечивающих максимальный выход полезного продукта (H_2 и CO). В этих условиях нежелательный процесс образования частиц сажи весьма вероятен.

Процесс сажеобразования при пиролизе метана имеет длинный период индукции (более 500 мкс), что связано с необходимостью прохождения целого ряда стадий роста углеводородных фрагментов от исходной молекулы метана до полиароматических фрагментов и зародышей частиц сажи. Эксперименты и расчеты [96] показывают, что падение температуры за фронтом отраженной УВ для смесей метана с аргоном значительно выше, чем для смесей метана с аргоном с добавками кислорода: 200–300 К и 50–100 К соответственно. Эта разница в изменении температуры объясняет, почему периоды индукции становятся короче, а максимум температурной зависимости выхода сажи смещается в сторону низких температур в присутствии добавок кислорода.

На рисунке 15 представлены результаты сравнения экспериментально измеренных в работе [96] и рассчитанных по ЕКМС температурных зависимостей



а



б

Рисунок 15 — Экспериментально измеренные [96] и рассчитанные по ЕКМС [78] температурные зависимости выхода частиц сажи: а — при пиролизе метана (5% CH₄ + 95% Ar — треугольники и 10% CH₄ + 90% Ar — квадраты); б — окислении метана (5% CH₄ + 1.1% O₂ + 93.9% Ar). Данные соответствуют интервалу давлений $P = 4.5\text{--}6.7$ бар в отраженных УВ и времени реакции $\tau_{\text{реак}} = 1.5$ мс. Темные символы — экспериментальные измерения, светлые символы — расчет по ЕКМС, линии — нелинейная аппроксимация расчетных точек

выхода частиц сажи при пиролизе (5% CH_4 + 95% Ar и 10% CH_4 + 90% Ar) и окислении метана (5% CH_4 + 1.1% O_2 + 93.9% Ar) в отраженных УВ для интервала давлений $P_5 = 4.5\text{--}6.7$ бар и времени реакции $\tau_{\text{реак}} = 1.5$ мс. Как видно из рисунка 15, ЕКМС правильно описывает 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.

4 Влияние сажеобразования на окислительную конверсию неразбавленных смесей метана с добавками H₂O и CO₂

В таблице 1 показаны составы смесей метана с добавками H₂O и CO₂, исследуемые в этой главе в расчетах по ЕКМС [78].

4.1 Окислительная конверсия метана с добавкой H₂O

Первоначально обсудим результаты моделирования окисления метана кислородом в присутствии добавок H₂O. Расчеты по ЕКМС проведены для богатых метаноокислородных смесей со значениями коэффициента избытка топлива от $\varphi = 3.3$, при котором процесс сажеобразования только начинается, и до $\varphi = 10.0$, для которого расчеты показывают появление большого количества сажи в реагирующей системе [97, 98]. Конверсия при $\varphi = 10.0$ практически является окислительным пиролизом метана, в котором образуются водород H₂ и частицы конденсированного углерода.

На рисунке 16 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 при времени 0.001 с, а для $\varphi = 10.0$ – при времени 0.01 с, то есть время

Таблица 1 — Составы исследуемых смесей [97]

φ	Смеси с добавкой H ₂ O	Смеси с добавкой CO ₂
3.3	0.5CH ₄ + 0.3O ₂ + 0.2H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.3O ₂ + 0.2CO ₂
4.0	0.5CH ₄ + 0.25O ₂ + 0.25H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.25O ₂ + 0.25CO ₂
5.0	0.5CH ₄ + 0.2O ₂ + 0.3H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.2O ₂ + 0.3CO ₂
6.6	0.5CH ₄ + 0.15O ₂ + 0.35H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.15O ₂ + 0.35CO ₂
8.0	0.5CH ₄ + 0.125O ₂ + 0.375H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.125O ₂ + 0.375CO ₂
10.0	0.5CH ₄ + 0.1O ₂ + 0.4H ₂ O	0.5CH ₄ + 0.1O ₂ + 0.4CO ₂

его достижения увеличивается почти на порядок, а абсолютная величина предельной температуры падает от 2400 К до 1600 К. Естественно, столь значительные изменения температурного профиля процесса должны сказаться на профиле концентрации основных продуктов конверсии метана. На рисунке 17 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

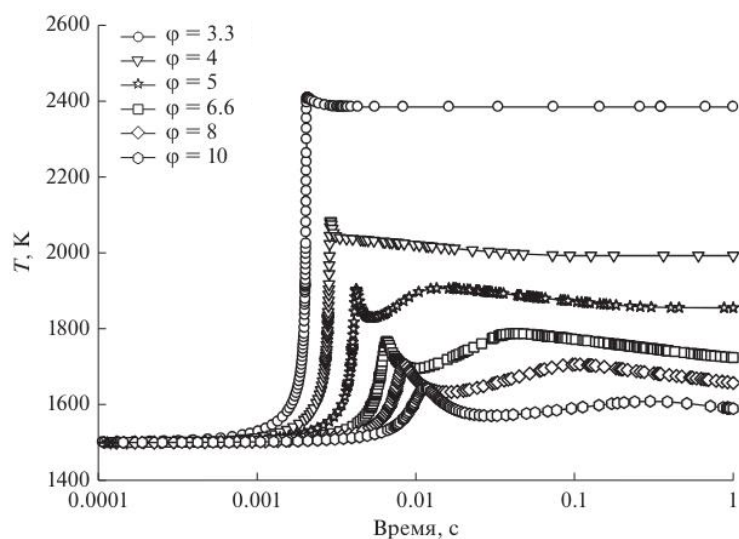


Рисунок 16 — Температурные профили конверсии метаноокислородных смесей с различными значениями φ при $T_0 = 1500$ К и $P_0 = 1$ бар [97]

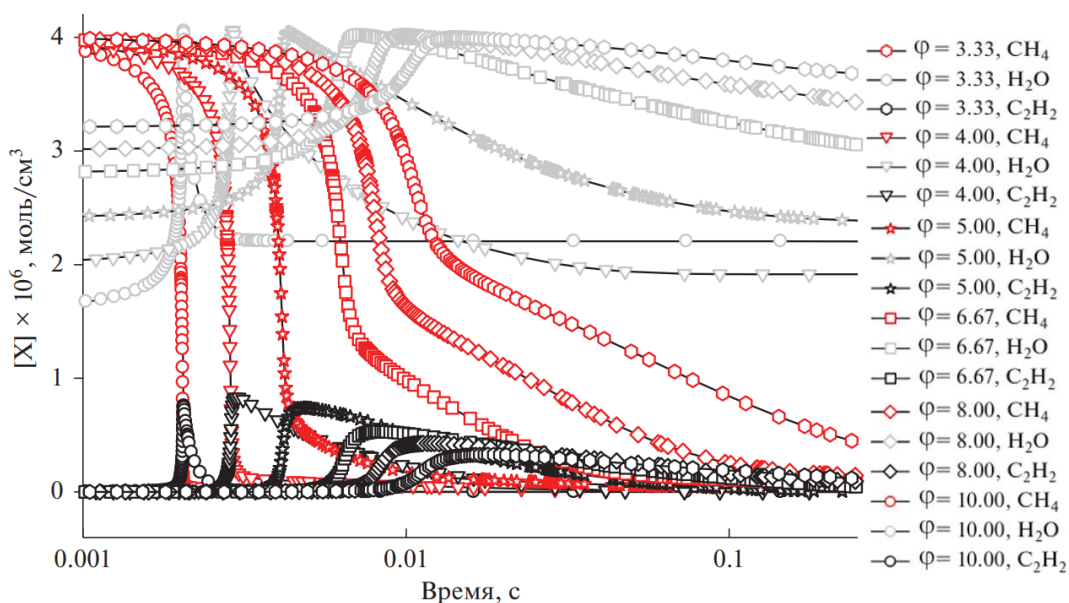


Рисунок 17 — Изменение концентрации CH_4 , H_2O и C_2H_2 при различных значениях φ и $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар [97]

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 .

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 .

На рисунках 18 и 19 представлены аналогичные зависимости температуры и концентраций CH_4 , H_2O и C_2H_2 при разных значениях φ для более высокой начальной температуры $T_0 = 1800$ К. При повышении начальной температуры от 1500 до 1800 К возрастают и температуры, достигаемые после периода индукции. Для относительно небольших значений $\varphi = 3.3$ и 4.0 после слабовыраженного первого максимума температура в дальнейшем практически не меняется. Только при $\varphi = 5.0$ появляется второй максимум. Наиболее сложные профили температуры наблюдаются для значений $\varphi = 6.6$, 8.0 и 10.0. В этих случаях виден не только второй температурный максимум, но и предшествующий ему минимум, который оказывается ниже начальной температуры $T_0 = 1800$ К. Из-за более высокой начальной температуры все характерные времена существенно сокращаются по сравнению с таковыми для кривых, представленных на рисунках 16 и 17.

Кинетика концентраций CH_4 и H_2O аналогична их кинетике при $T_0 = 1500$ К (см. рисунок 17) с учетом уменьшения всех характерных времен при повышенной

$T_0 = 1800$ К. Концентрация ацетилена после периода индукции также достигает максимума и ведет себя аналогично случаю, когда $T_0 = 1500$ К (см. рисунок 17).

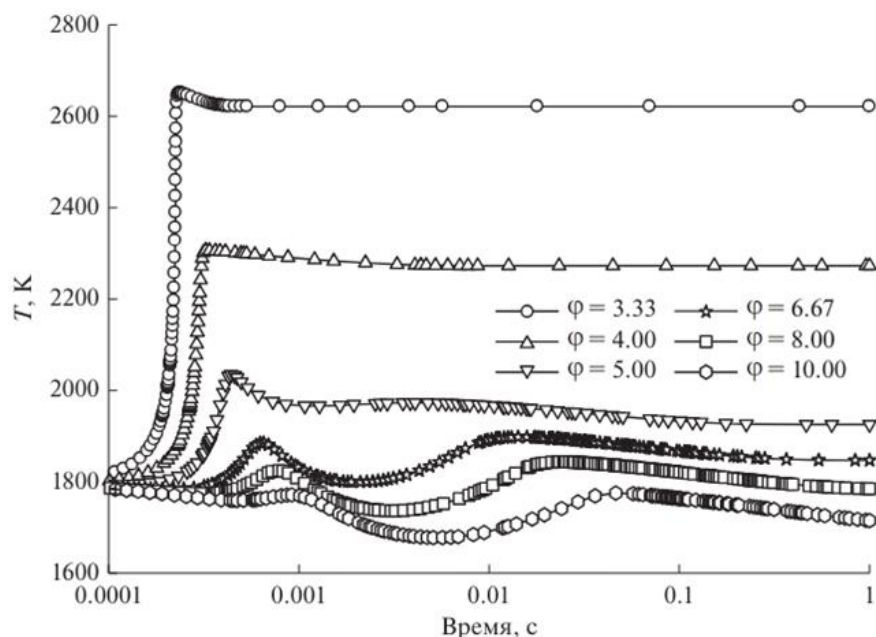


Рисунок 18 — Температурные профили конверсии метаноокислородных смесей с различными значениями φ при $T_0 = 1800$ К и $P_0 = 1$ бар [97]

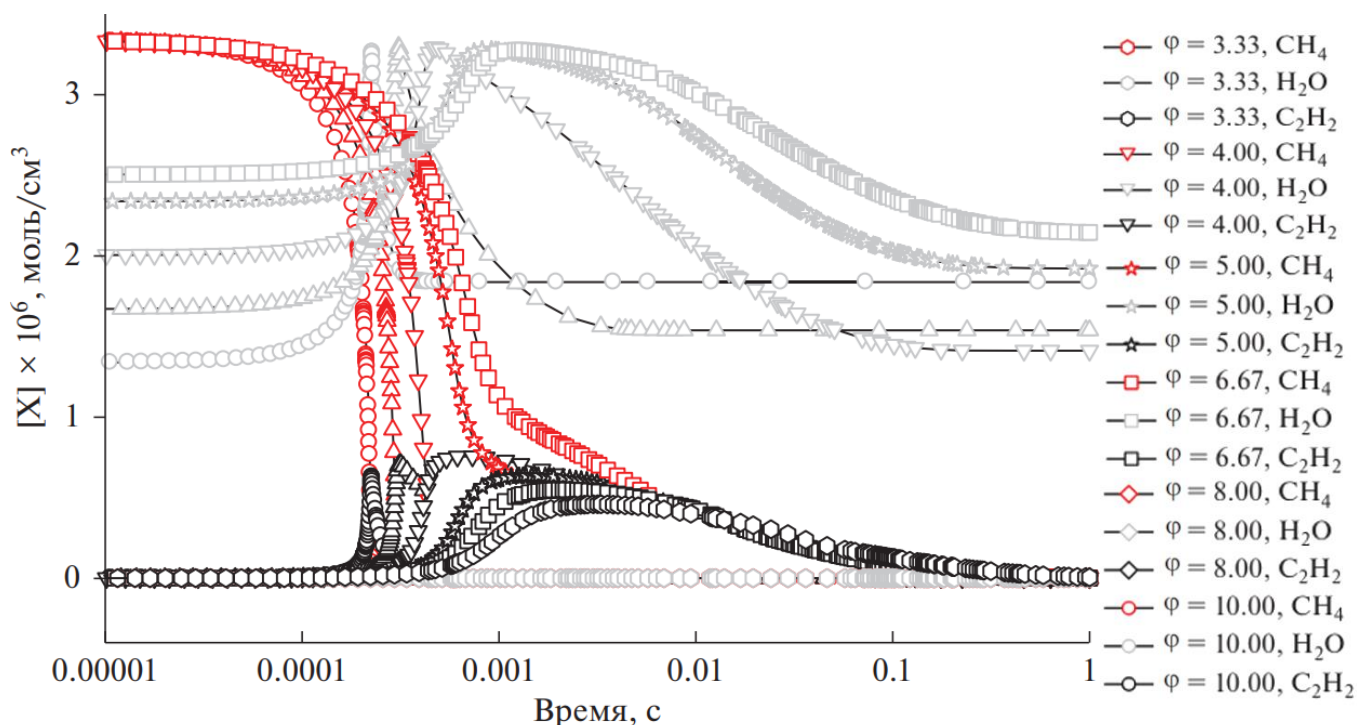


Рисунок 19 — Изменение концентрации CH_4 , H_2O и C_2H_2 при различных значениях φ и $T_0 = 1800$ К, $P_0 = 1$ бар [97]

На рисунках 20 и 21 показано, как зависят от начальной температуры расчетные параметры при фиксированном значении $\varphi = 3.3$. На рисунке 20 приведен температурный профиль для четырех значений T_0 в исследуемом интервале 1500–1800 К. Влияние сажеобразования при $\varphi = 3.3$ практически никак не проявляется, и после периода индукции и начала конверсии исходной смеси температура резко возрастает, достигая слабого максимума, и затем почти не меняется.

На рисунке 21 представлена кинетика изменения концентраций CH_4 , H_2O и C_2H_2 при различной начальной температуре и фиксированном значении $\varphi = 3.3$. При конверсии смеси такого состава после периода индукции с небольшой задержкой достигается резкий максимум концентрации воды, а ее конечный уровень несколько больше исходного значения. С повышением температуры максимум концентрации

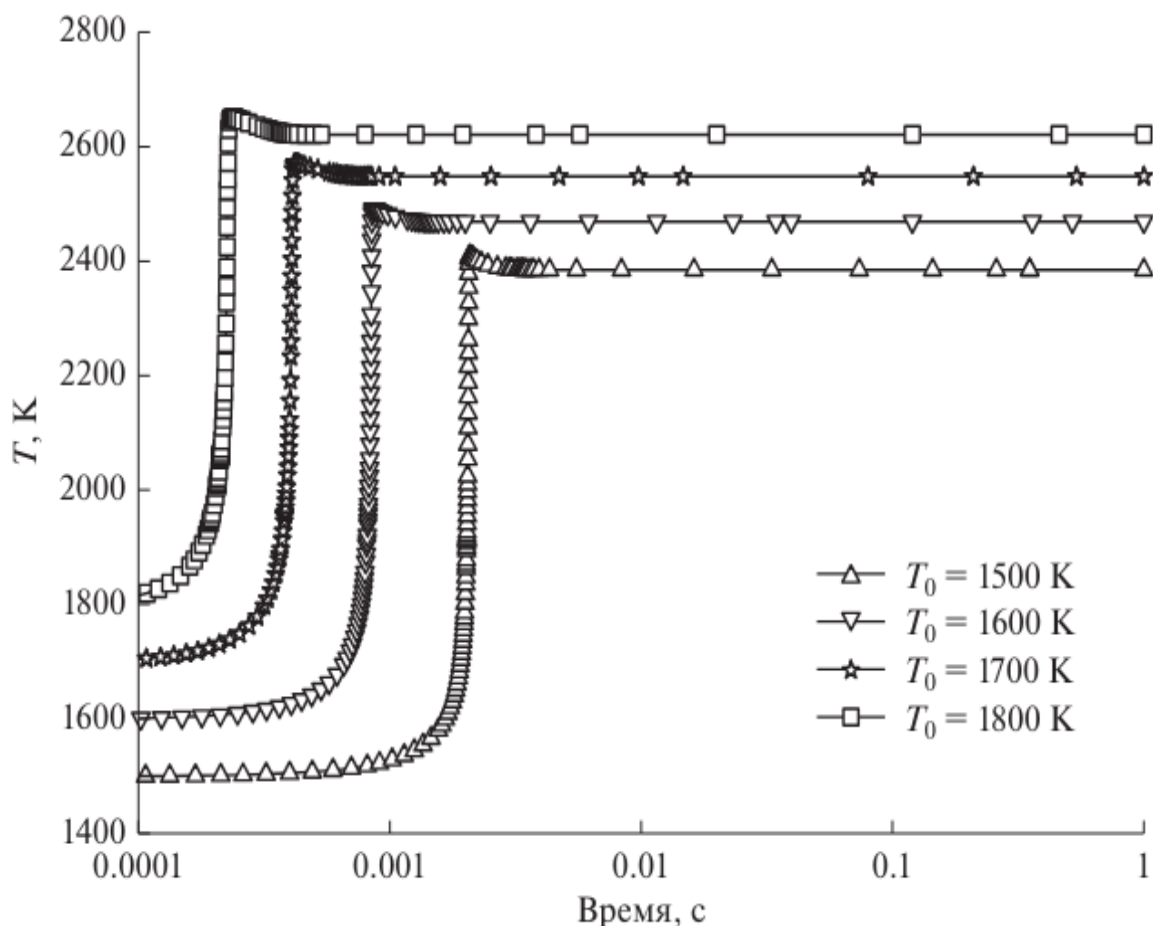


Рисунок 20 — Температурные профили конверсии метанокислородной смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 3.3$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры T_0 [97]

H_2O заметно падает, свидетельствуя, что все большее количество молекул воды вовлекается в различные химические процессы. Таким образом, при значении $\varphi = 3.3$ образование микрогетерогенных частиц сажи, протекающее на временах, значительно превосходящих время конверсии метана, практически не сказывается на кинетике всего процесса трансформации метана.

Однако для более богатых смесей влияние образования сажи становится более явным. На рисунке 22 представлены температурные профили для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 8.0$) при различных значениях T_0 , когда уже наблюдаются двойные температурные максимумы. В случае самых высоких T_0 достигаемый за счет эндотермических процессов пиролиза минимум температуры становится еще ниже ее начального значения. Но в дальнейшем, уже за счет выделения тепла в процессах конденсации микрогетерогенных частиц сажи, происходит повышение температуры, и появление ее второго максимума. Начиная с $T_0 = 1700$ К, величина

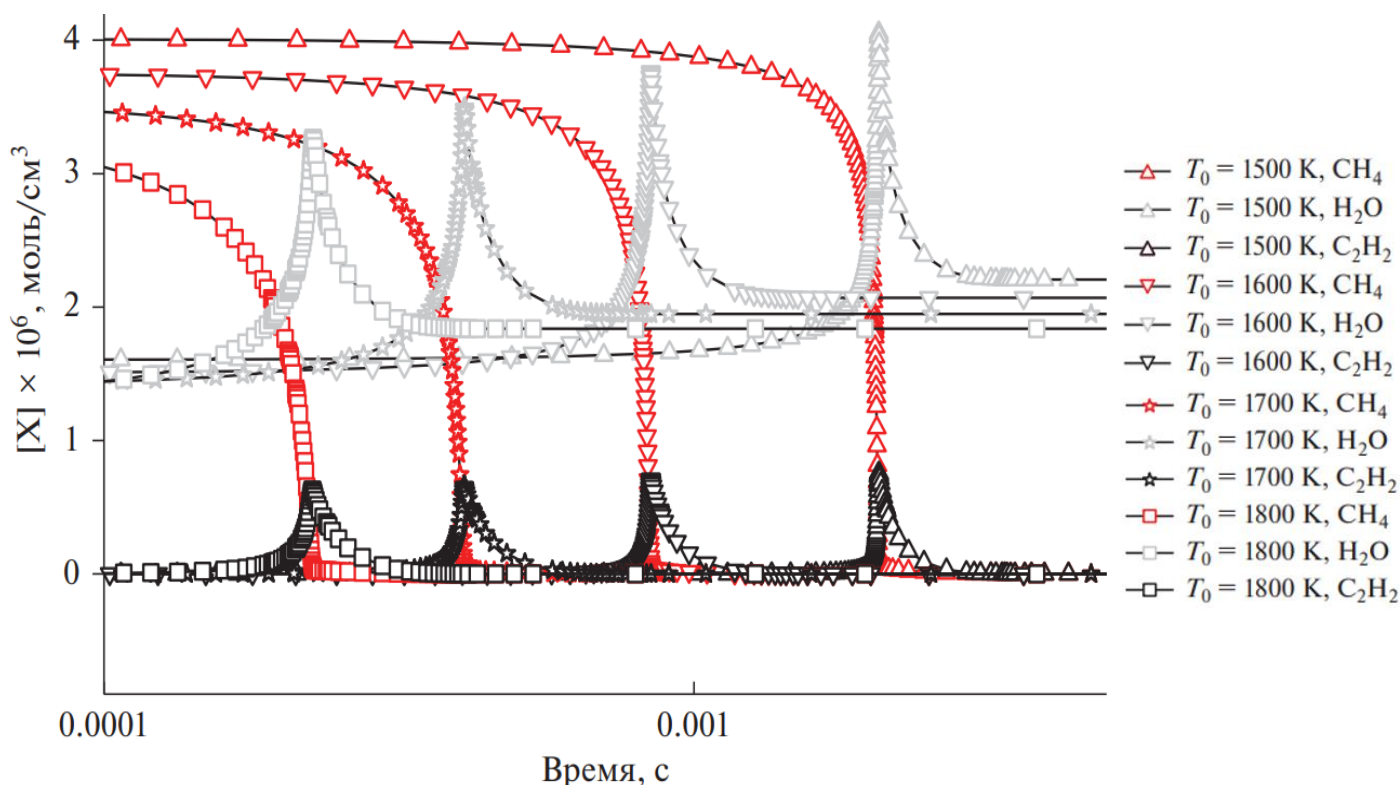


Рисунок 21 — Изменение концентрации CH_4 , H_2O , и C_2H_2 для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.3\text{O}_2 + 0.2\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 3.3$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры

T_0 [97]

второго максимума даже превышает величину первого. С ростом T_0 профиль концентрации ацетилена становится все более широким, концентрация ацетилена повышается. Как следует из рисунка 23, конверсия CH_4 происходит с определенным

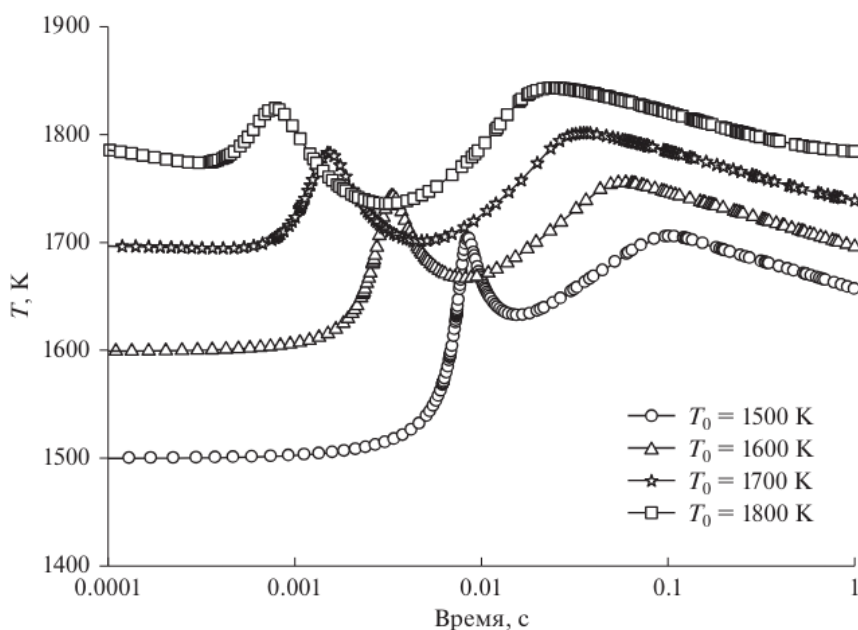


Рисунок 22 — Профили изменения температуры при конверсии метанокислородной смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 8.0$) при $P_0 = 1$ бар и различной начальной температуре T_0 [97]

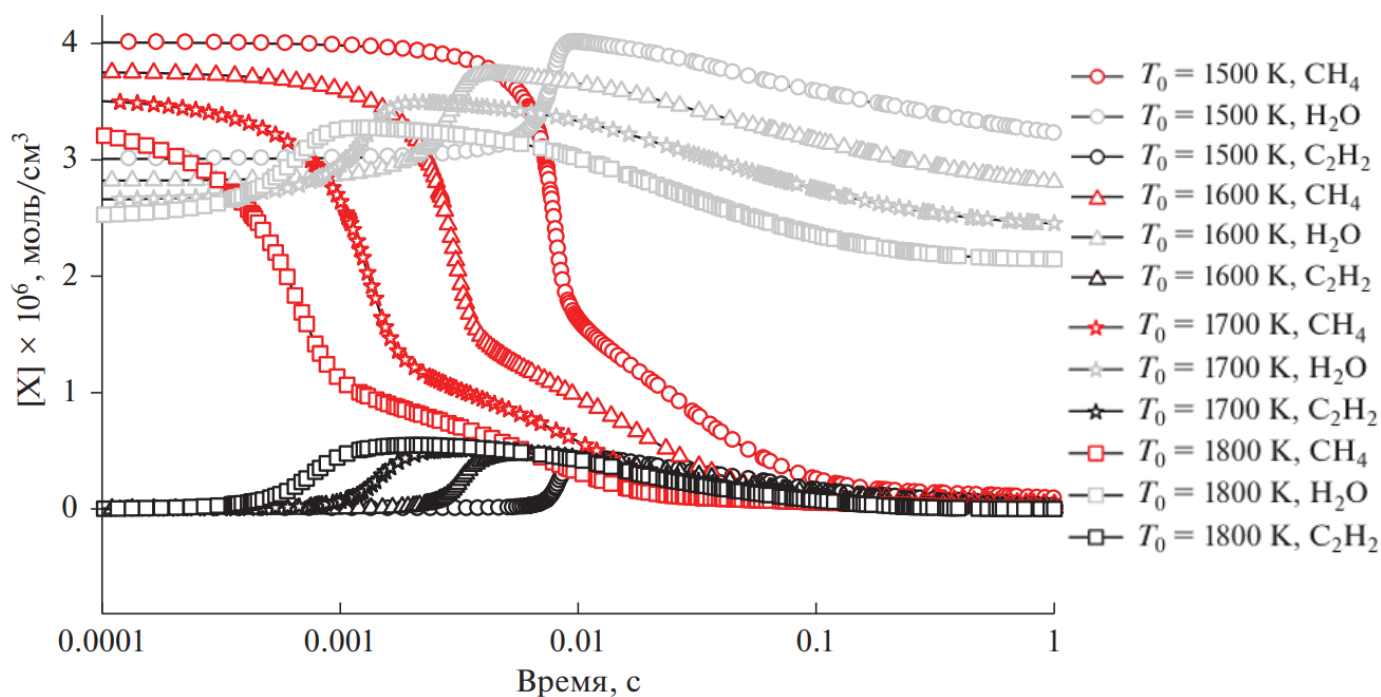


Рисунок 23 — Изменение концентрации CH_4 , H_2O , и C_2H_2 для смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.125\text{O}_2 + 0.375\text{H}_2\text{O}$ ($\varphi = 8.0$) при $P_0 = 1$ бар и различных значениях начальной температуры T_0 [97]

периодом индукции, после которого наблюдается ее выраженное ускорение с последующим замедлением. Снижение скорости превращения CH_4 с ростом T_0 можно видеть также и на рисунке 21. Профиль концентрации H_2O при наиболее низкой T_0 сразу после периода индукции характеризуется выраженным максимумом, который превышает начальную концентрацию добавляемой воды, и последующим плавным спадом. В случае наиболее высокой T_0 максимум H_2O менее выражен, а последующее уменьшение концентрации H_2O происходит до уровня ниже уровня начальной добавки, то есть с повышением начальной температуры в процесс риформинга метана вовлекается все бóльшая часть добавляемой воды.

4.2 Влияние образования сажи на температуру процесса и распределение продуктов конверсии метана с добавками H_2O и CO_2

4.2.1 Смеси с добавкой H_2O и CO_2 ($\varphi = 8.0$)

Сравним паровую конверсию метана и его углекислотную конверсию при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\varphi = 8.0$ (см. рисунки 24 и 25). Для обоих процессов сначала наблюдаются максимумы температуры 1700 К при времени 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 24), 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 25). Однако на временах порядка 1 с она начинает снижаться. На рисунках 24 и 25 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

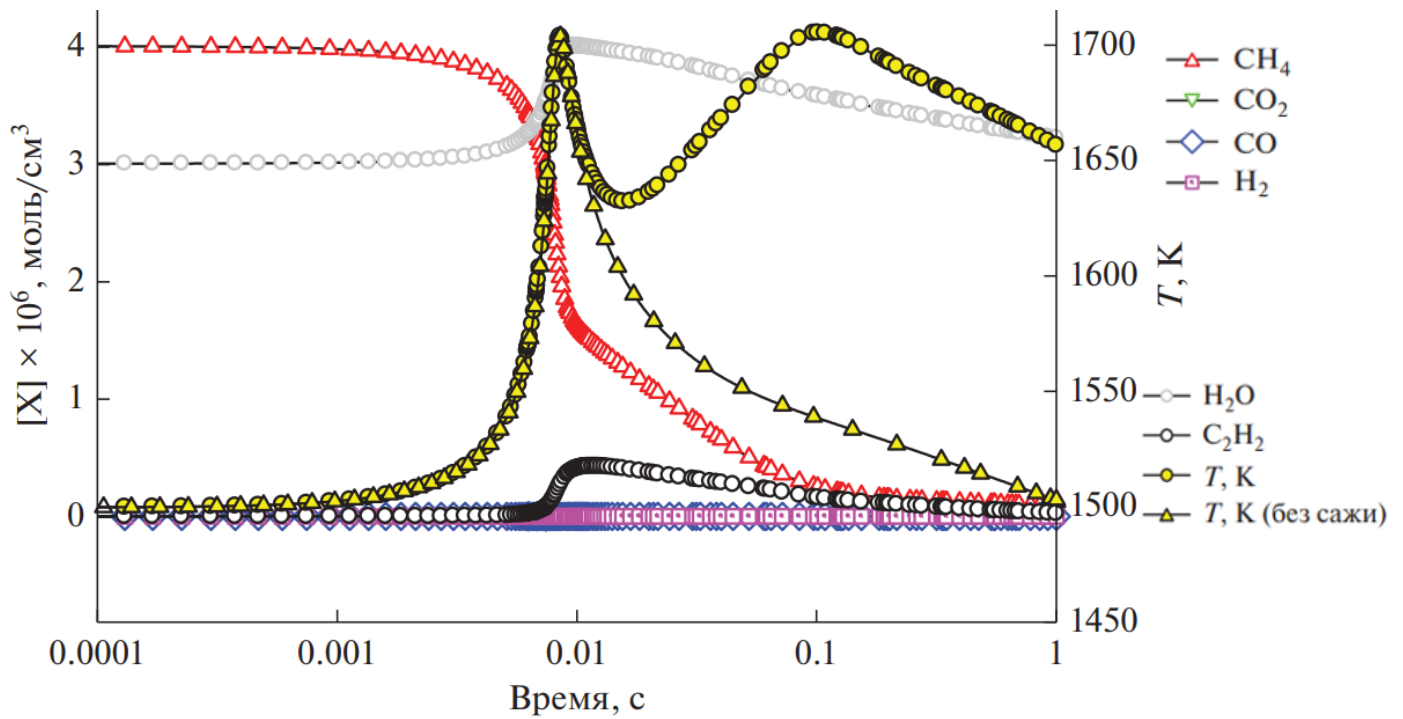


Рисунок 24 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2$) и температуры смеси с добавкой H_2O (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 8.0$ [97]. Показан также профиль температуры без учета процесса

сажеобразования

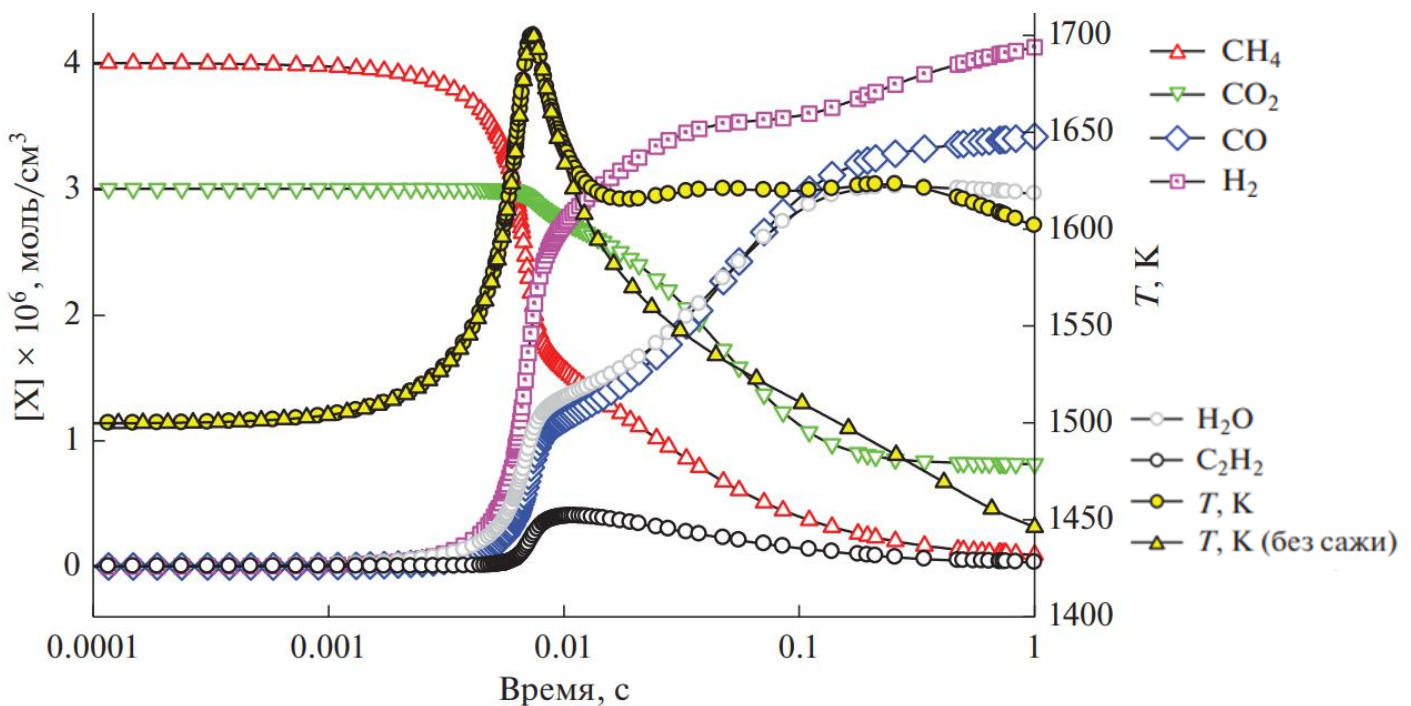


Рисунок 25 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 8.0$ [97]. Показан также профиль температуры без учета процесса

сажеобразования

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 24 и 25 (желтые треугольники и кружки) связана с процессами пиролиза богатой исходной смеси и конденсации при образовании микрогетерогенных частиц сажи.

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 К в случае добавки H_2O и 1625 К 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 К 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 24). 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 расходуеться 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 25) 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 [99].

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 ко времени 1 с достигает уровня $1 \cdot 10^{-6}$ моль/см³, однако концентрация атомов водорода в этот момент времени 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 24 и 25, 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 24, 25 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.

4.2.2 Смеси с добавкой H_2O и CO_2 ($\varphi = 3.3$)

В отличие от рассмотренного выше случая $\varphi = 8.0$ для менее богатой смеси с $\varphi = 3.3$ (см. рисунки 26–28) столь резких и явных изменений концентрации продуктов не наблюдается.

Для $\varphi = 3.3$ квазистационарный уровень температуры достигается после небольшого пика и при добавлении H_2O равен 2400 К (см. рисунок 26), а при

добавлении CO_2 составляет 2300 К (см. рисунок 27) и 2600 К (см. рисунок 28) для разных начальных температур ($T_0 = 1500$ и 1800 К). Следует отметить, что для $\varphi = 8.0$ (см. рисунки 24 и 25) 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 вплоть до 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 очень 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 27 и 28); $7.5 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ в случае добавок H_2O (см. рисунок 26). При введении в реакционную смесь CO_2 молекулы CO_2 быстро

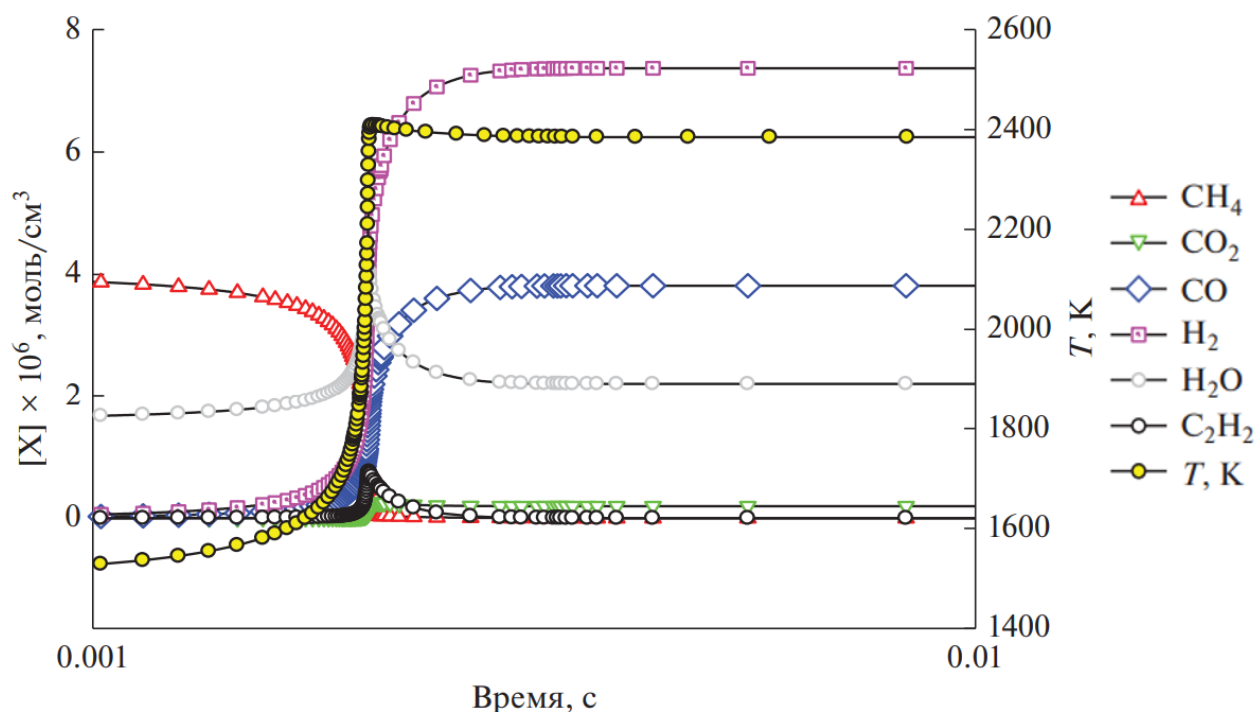


Рисунок 26 — Профили концентраций [X] (X=CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O, C₂H₂) и температуры смеси с добавкой H₂O (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\varphi = 3.3$ [97]

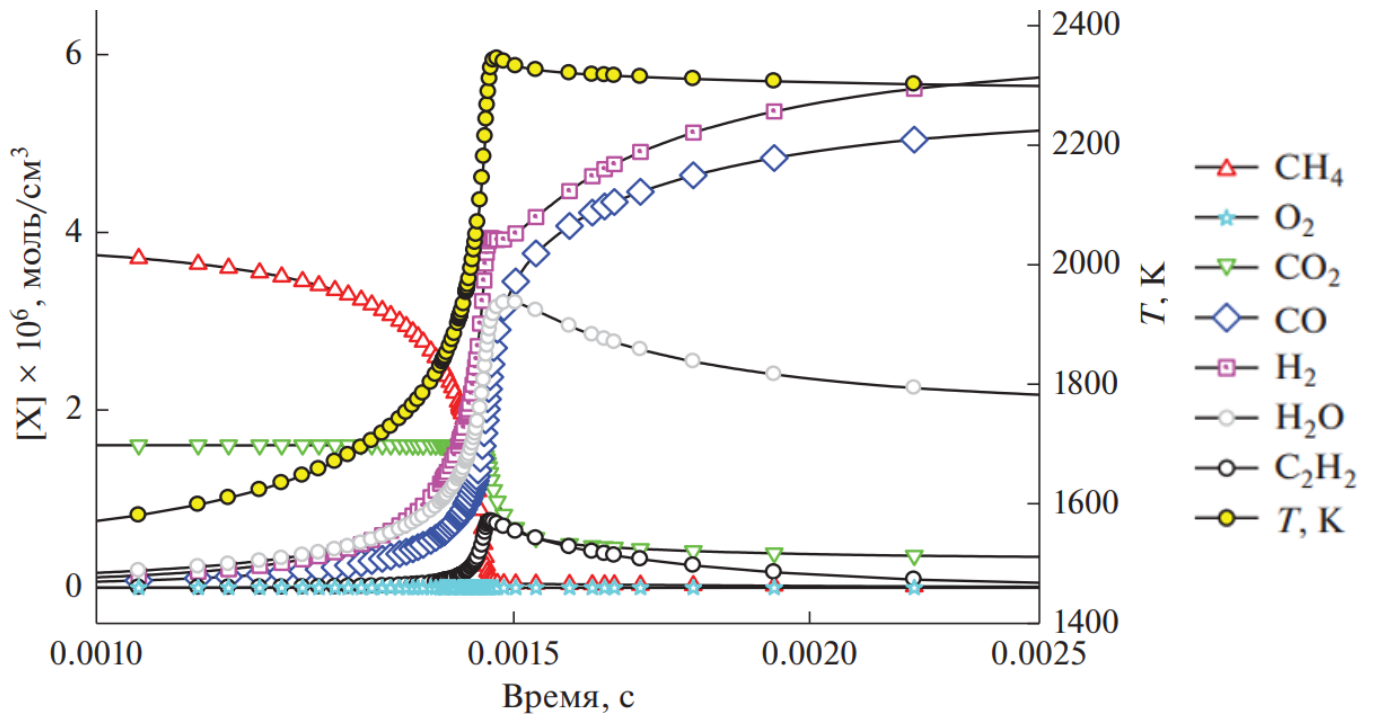


Рисунок 27 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1500 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 3.3$ [97]

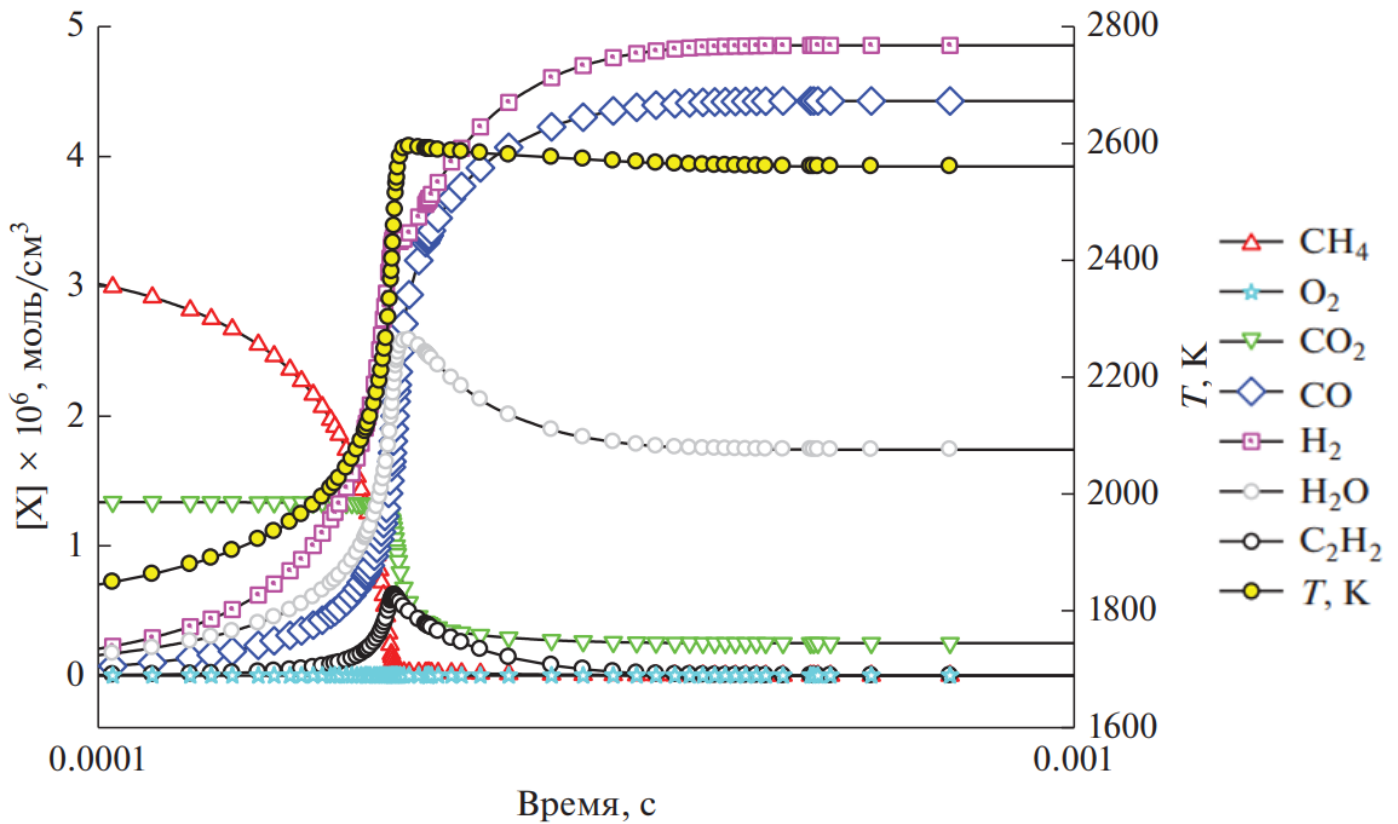


Рисунок 28 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{O}_2$) и температуры смеси с добавкой CO_2 (см. таблицу 1) при $T_0 = 1800 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ бар}$ и $\varphi = 3.3$ [97]

расходятся сразу же после начала реакции при интенсивном подъеме температуры; при добавлении воды они практически не образуются. Профили концентрации молекул CO очень похожи для обеих добавок: 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 CO₂ (см. рисунки 27 и 28); $4 \cdot 10^{-6}$ моль/см³ при введении H₂O (см. рисунок 26).

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.

4.2.3 Влияние сажеобразования на концентрацию гидроксильных радикалов

Как было установлено, наибольший вклад в изменение профиля температуры после основного первого максимума, связанного с окислением смеси, дает образование микрогетерогенных частиц сажи. При этом наблюдаемое последующее повышение температуры влияет на поведение всех компонентов реагирующей

смеси, в частности, гидроксильных радикалов. Как видно из рисунка 29, в случае добавки CO_2 концентрация гидроксильных радикалов незначительно увеличивается с появлением локального максимума на временах порядка 0.1 с. В случае добавки H_2O возрастание концентрации гидроксильных радикалов гораздо более значительное, и также фиксируется максимум на тех же временах.

При добавлении в реакцию смесь как CO_2 , так и H_2O кислород полностью расходуется после первого основного максимума температуры, связанного с окислением части метана. Как следует из рисунка 29, после практически полного израсходования молекул O_2 концентрация атомов кислорода также падает до нуля, и при повышении температуры на больших временах они в системе более не появляются ни в случае добавки H_2O , ни в случае добавки CO_2 .

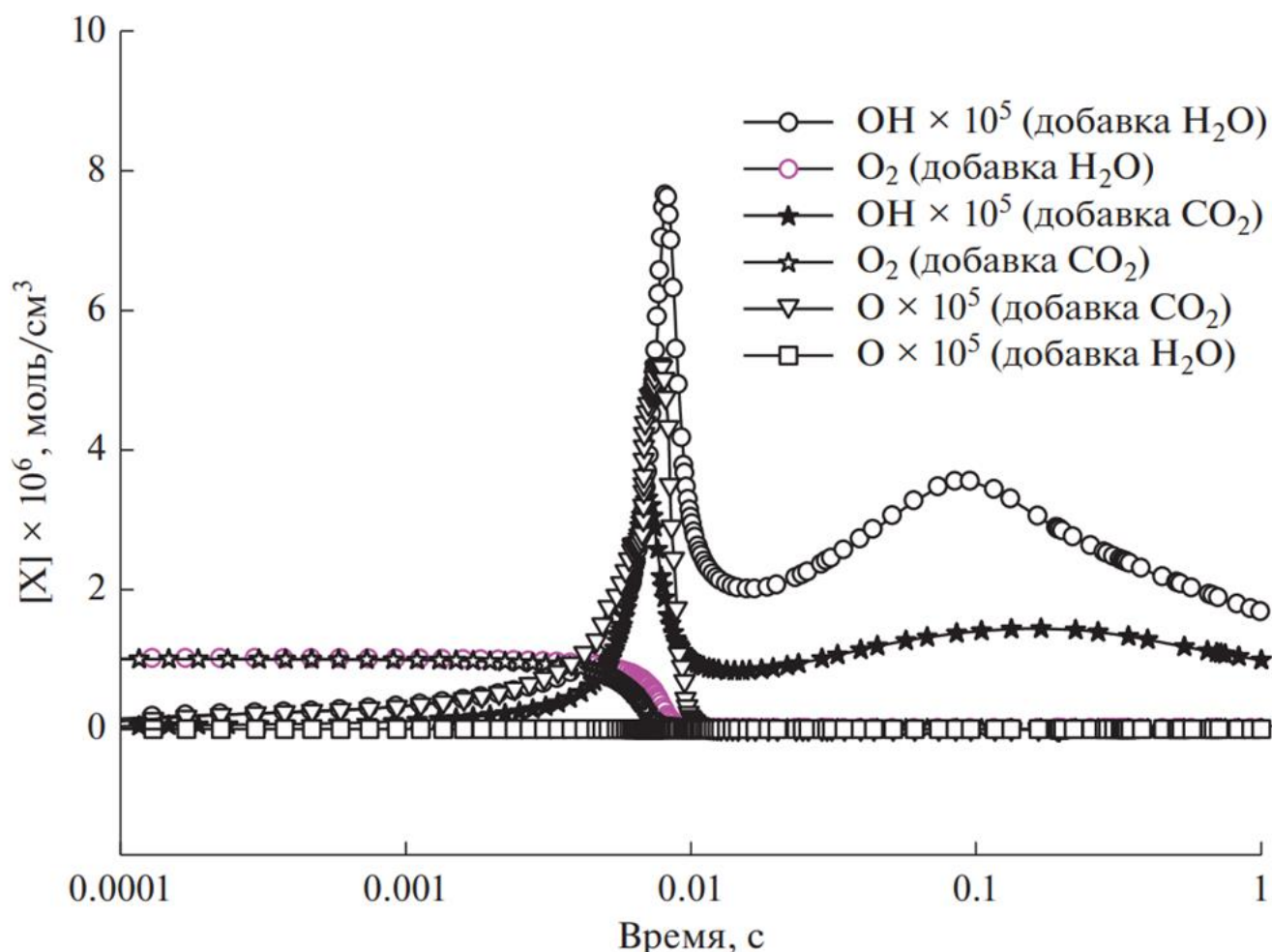


Рисунок 29 — Профили концентраций $[X]$ ($X=\text{O}_2$, O , OH) для смесей с добавками CO_2 и H_2O при $T_0 = 1500$ К, $P_0 = 1$ бар и $\varphi = 8.0$ [97]. Используются смеси $0.5\text{CH}_4 + 0.375\text{H}_2\text{O} + 0.125\text{O}_2$ и $0.5\text{CH}_4 + 0.375\text{CO}_2 + 0.125\text{O}_2$

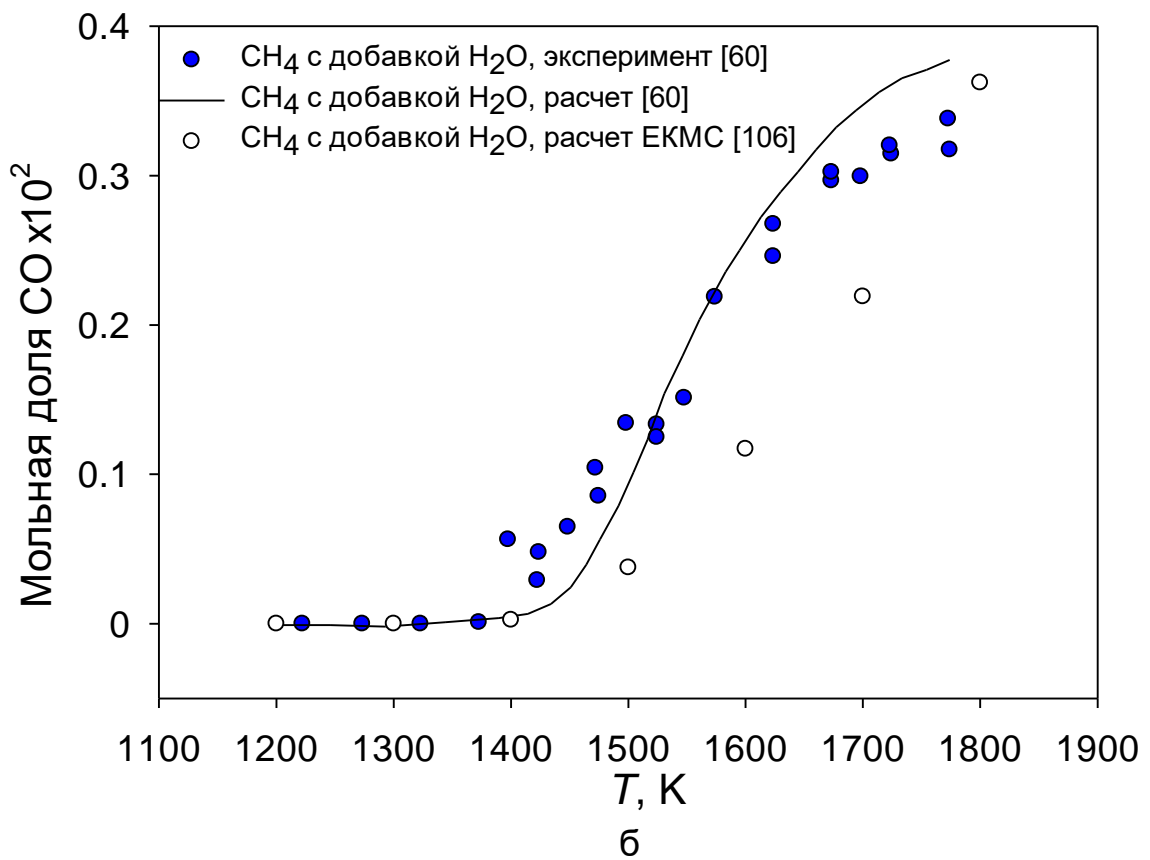
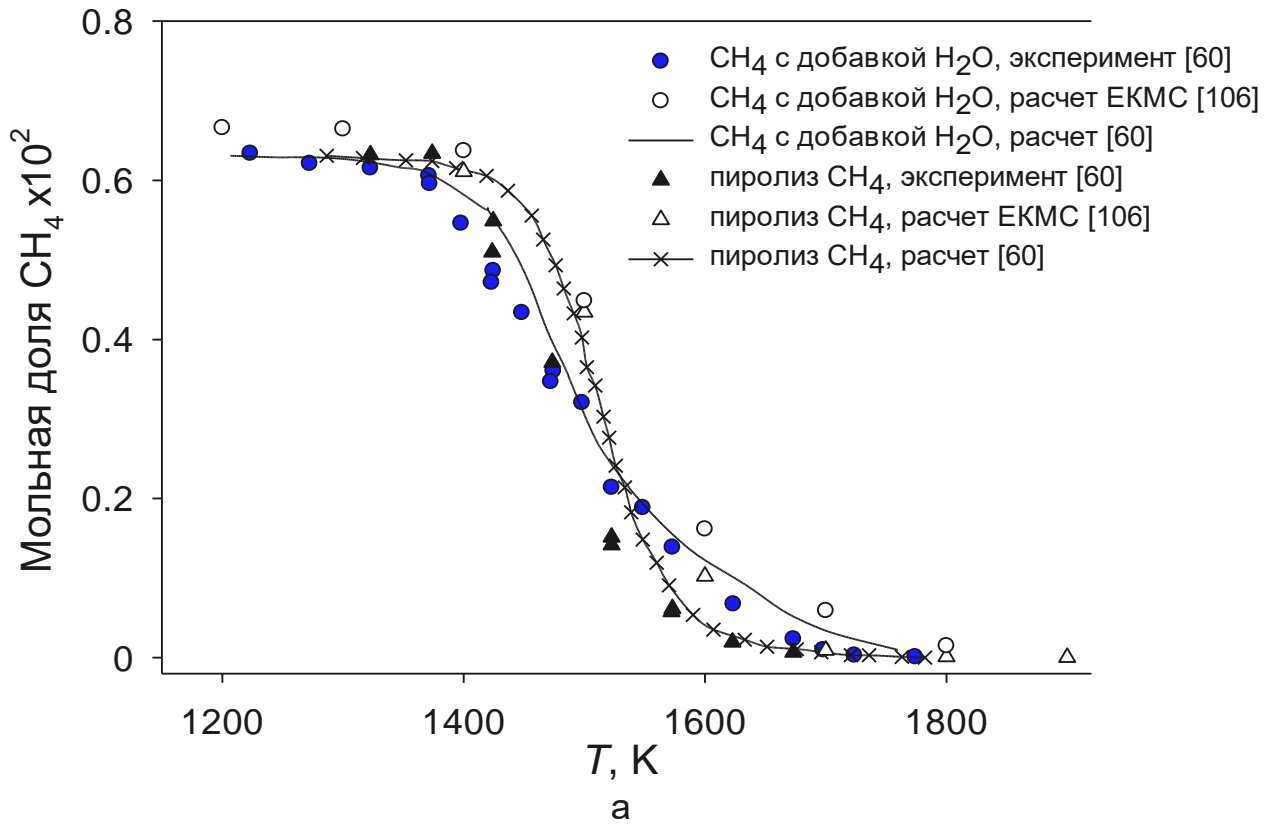
5 Пиролиз и бескислородная конверсия в аргоне смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2

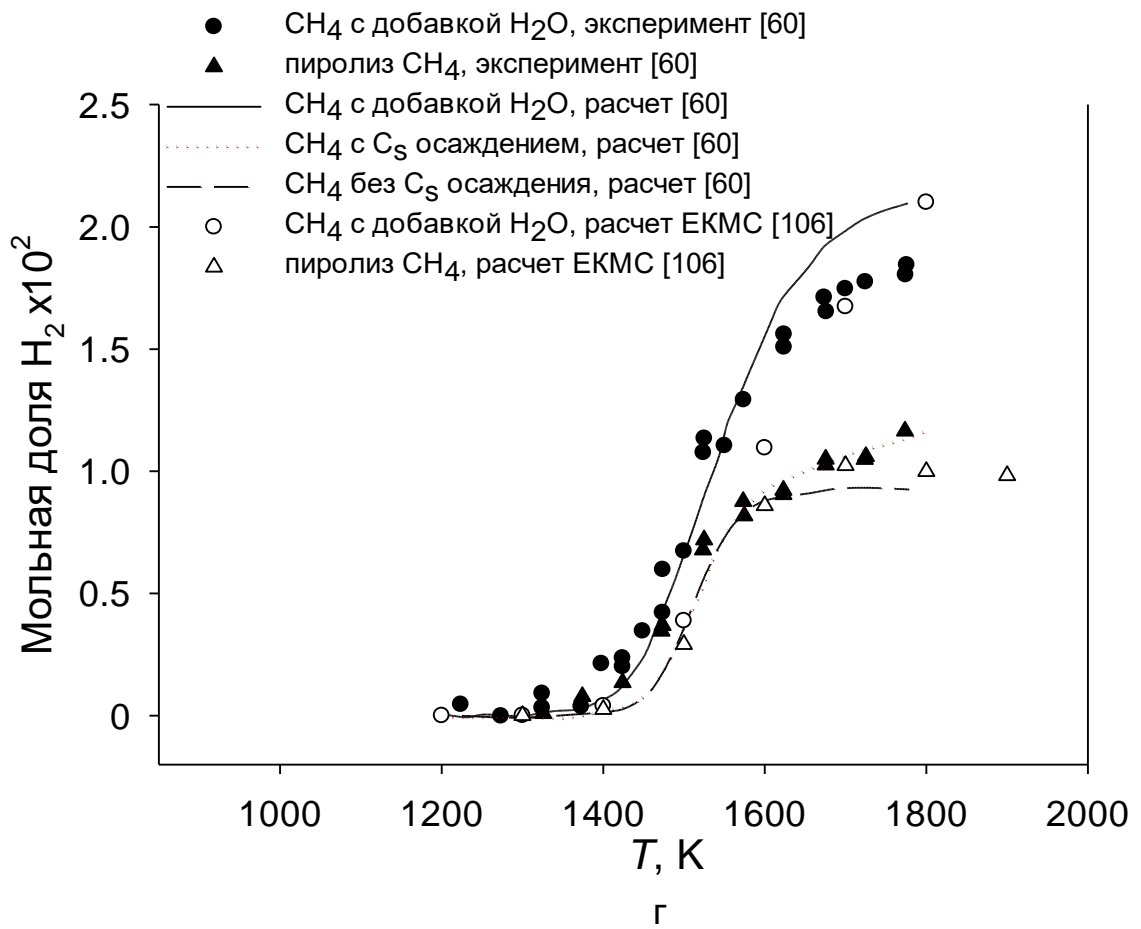
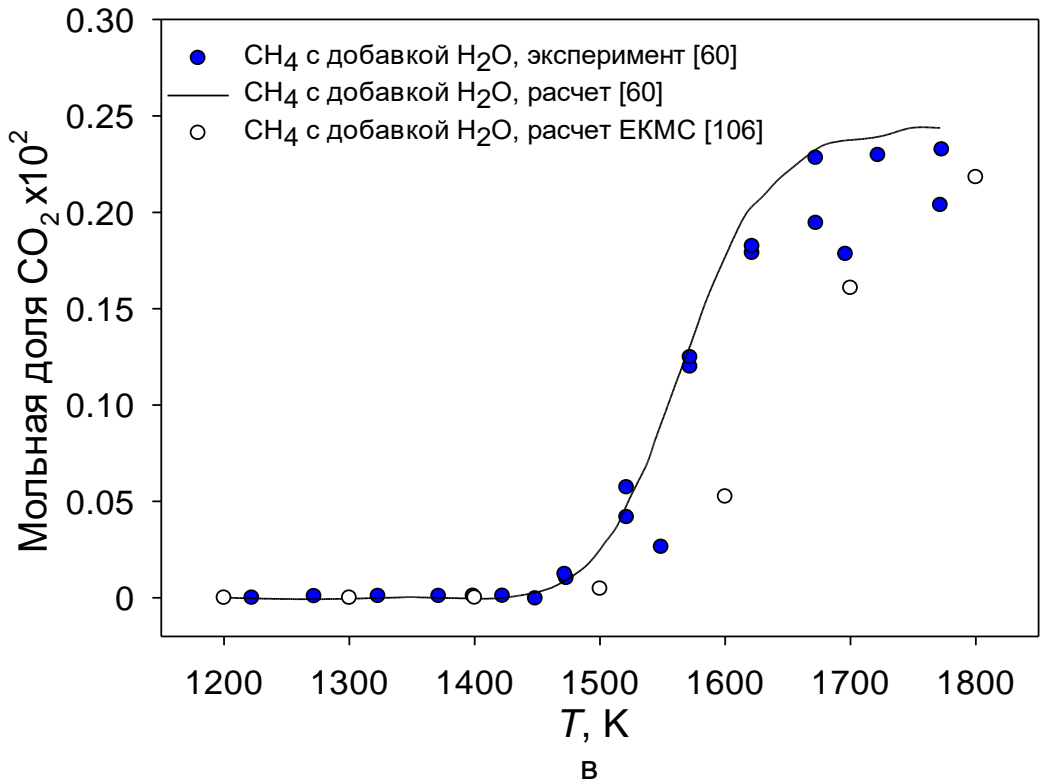
5.1 Пиролиз метана и метана с добавкой H_2O

В работе [60] рассматривалось как термическое разложение чистого метана (т.е. его чистый пиролиз), так и метана с добавками воды в зависимости от температуры. В случае добавок воды исходные мольные концентрации метана и воды составляли 0.63% и 4.8% соответственно, остальное – аргон. На рисунке 30 представлены профили концентрации метана и основных продуктов его пиролиза в отсутствие и присутствии добавок воды в реагирующей смеси. Интересным результатом является то, что реакционная способность метана не очень чувствительна к добавлению воды (см. рисунок 30а). Его расходование начинается с температуры примерно 1400 К, а полная конверсия метана с добавкой воды происходит при более высокой температуре (около 1700 К), чем в случае чистого пиролиза (1650 К).

Эти результаты согласуются с результатами работ [100–105], показавшими, что при этих температурах и временах процесса ПКМ протекает медленнее его пиролиза с образованием молекул ацетилена. Поэтому пары воды слабо влияют на конверсию метана, участвуя в основном в паровой конверсии образовавшегося ацетилена. Добавка воды в основном влияет на распределение продуктов. Если пиролиз метана приводит к образованию C_2 -углеводородов, прежде всего, ацетилена, а также твердого углерода на поверхности реактора и сажи в газовой фазе, то паровой риформинг метана дает такие продукты, как H_2 , CO и CO_2 (см. рисунки 30б–г). Как видно из экспериментальных кривых, представленных на рисунках 30г–е, добавка воды приводит к заметному увеличению концентрации H_2 при температуре выше 1500 К, и выраженному уменьшению концентраций C_2H_2 (см. рисунок 30д) и C_2H_4 (см. рисунок 30е). Это происходит в результате последующего парового риформинга ацетилена.

Обе модели [60, 78] достаточно хорошо воспроизводят профили температурных зависимостей концентраций различных компонентов при пиролизе





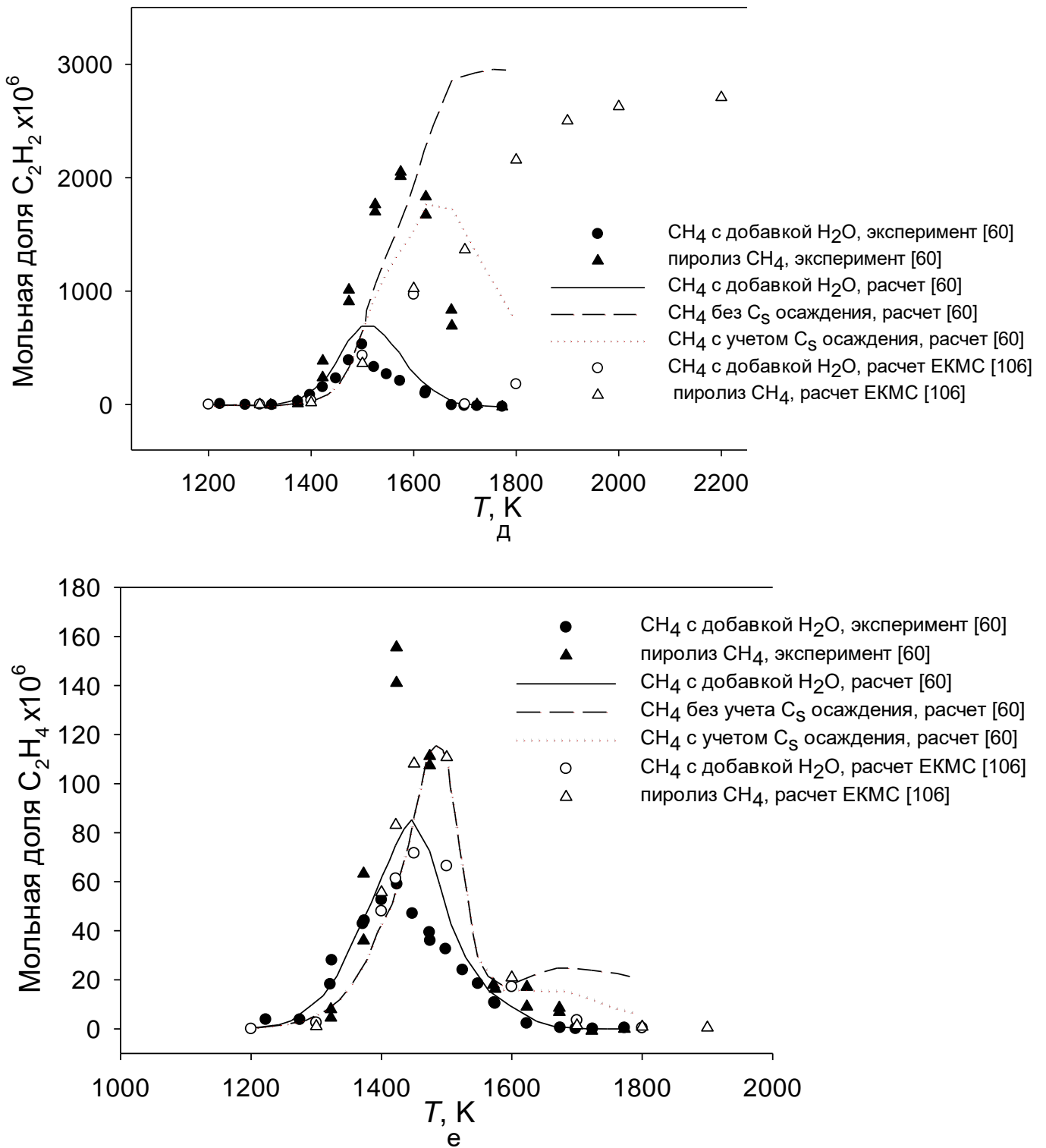


Рисунок 30 — Температурная зависимость мольной доли компонентов: а — CH₄; б — CO; в — CO₂; г — H₂; д — C₂H₂; е — C₂H₄ при термическом разложении метана в аргоне (X_{CH₄} = 0.63%) без добавок воды и с добавкой воды (X_{H₂O} = 4.8%). Время пребывания исходной смеси $t = 0.68$ с. Сплошные символы – результаты экспериментов [60], пустые символы – расчеты по ЕКМС [106], линии – результаты кинетических расчетов работы [60]

метана и при ПКМ. Результаты кинетических расчетов по обеим моделям хорошо отражают экспериментальные концентрации конечных продуктов (см. рисунки 30б–г). Как видно из рисунка 30д, при пиролизе метана обе модели склонны завышать концентрацию ацетилена при наиболее высоких температурах (выше 1500 К), при которых становится заметным образование твердого углерода на стенке реактора и частиц сажи в объеме.

Следует отметить, что образование твердого углерода на стенке и частиц сажи в гомогенных условиях это два разных процесса. Используемая в диссертации кинетическая модель сажеобразования не учитывает гетерогенные процессы образования углерода на поверхности реактора. С другой стороны, кинетическая модель [60], принимая в расчет гетерогенное образование твердого углерода на поверхности реактора в процессе прямого перехода молекул ацетилена из газовой фазы в фазу твердого углерода на поверхности реактора, не учитывает сажеобразование в газовой фазе.

Экспериментальные исследования и кинетическое моделирование образования твердого углерода на поверхности реактора в [60] показали, что ацетилен является одним из основных предшественников твердого углерода на поверхности. В работе [107] была предложена константа скорости глобальной реакции осаждения молекул ацетилена с образованием твердого углерода на поверхности реактора при пиролизе пропана в газовой фазе. Та же самая реакция была протестирована в механизме [60]. Предэкспоненциальный фактор был скорректирован с учетом изменения отношения поверхности к объему между обоими реакторами и умножен на эмпирический коэффициент 2. В итоге константа скорости образования твердого углерода на поверхности оказалась равной $1.6 \cdot 10^5 \text{ exp}(-40 \text{ ккал моль}^{-1}/RT) \text{ с}^{-1}$. Профили водорода, этилена и ацетилена, полученные в [60] при пиролизе метана с использованием этой константы скорости, показаны на рисунках 30г–е.

Введение в кинетический механизм [60] гетерогенной реакции образования твердого углерода на стенке реактора позволяет хорошо воспроизвести экспериментальный профиль водорода выше 1600 К (см. рисунок 30г). Наиболее

сильное влияние этого гетерогенного процесса можно наблюдать для мольной доли ацетилена (см. рисунок 30д). В этой же работе проведены две серии расчетов для изменения концентрации ацетилена с использованием данного гетерогенного процесса и без него. При включении в кинетический механизм данного гетерогенного процесса вместо увеличения концентрации ацетилена до плато его концентрация проходит через максимум (рисунок 30д), что наблюдается экспериментально, и затем снижается с ростом температуры в результате образования твердого углерода на поверхности реактора. Расчетная температура максимума концентрации ацетилена несколько сдвинута в сторону высоких температур по сравнению с экспериментальной, однако использование константы скорости этой гетерогенной реакции из работы [93] с учетом изменения отношения поверхности к объему позволяет воспроизвести экспериментальные результаты работы [60].

Из рисунка 30е следует, что влияние данного гетерогенного процесса на концентрацию этилена довольно умеренное. Сильного влияния на другие компоненты, такие как метан и водород, также не обнаружено. В присутствии добавок воды (парового риформинга метана) оказалось, что влияние данного гетерогенного процесса незначительно.

Как видно из рисунка 30д, расчет концентрации ацетилена по ЕКМС [106], учитывающему гомогенный процесс образования сажи, но не включающему гетерогенный процесс образования твердого углерода на поверхности реактора, дает результаты выше тех, которые получаются по механизму [60]. Концентрация ацетилена в этом случае стремится к некоторому квазистационарному значению. Это позволяет заключить, что основным процессом, влияющим на поведение молекул ацетилена в данных условиях, является именно гетерогенное образование твердого углерода на поверхности реактора, а не сажеобразование в газовой фазе. Эти сравнения носят чисто качественный характер, поскольку гетерогенный процесс образования твердого углерода на поверхности не может описываться единственной реакцией увода молекул C_2H_2 из газовой фазы на поверхность реактора.

Важен вопрос о влиянии конденсированных частиц углерода на стенках реактора на процессы конверсии метана с различными добавками. Как видно из рисунка 30г, согласно модели [60] частицы твердого углерода на стенках реактора практически не влияют на концентрацию образующегося при конверсии метана водорода. В реакторе с чистыми стенками при высокой температуре концентрация водорода даже ниже, чем в загрязненном. Расчеты по ЕКМС показали хорошее согласие рассчитанной концентрации водорода с экспериментальными данными [60] как для пиролиза метана, так и для ПКМ. В последнем случае концентрация H_2 существенно выше (см. рисунок 30г), т.е. добавка воды заметно стимулирует образование молекул H_2 в результате паровой конверсии ацетилена [100–105].

На рисунках 30д и 30е представлены температурные зависимости основных C_2 -углеводородов, этилена и ацетилена. В экспериментах с добавкой воды при температуре 1400 К концентрация этилена достигает максимального значения около 60 ppm, а в случае пиролиза метана – 150 ppm. В тоже время максимальная концентрация ацетилена для смеси с добавкой воды при 1500 К достигает значения около 550 ppm, а в случае чистого пиролиза CH_4 – 2000 ppm. Это свидетельствует о сильном влиянии добавок воды на концентрацию основных C_2 -компонентов.

Как видно из рисунков 30д и 30е, расчеты по ЕКМС [106] хорошо согласуются с экспериментальными данными [60] с добавкой воды, а для пиролиза метана завышают концентрацию C_2H_2 , располагаясь между расчетами [60], игнорирующими гетерогенный процесс увода ацетилена на поверхность и включающими его в рассмотрение. Расчеты по ЕКМС показывают, что в случае пиролиза метана для времени пребывания исходной смеси в реакторе $t = 0.68$ с максимальный выход сажи высокий и может достигать 55% масс., а в присутствии воды – всего 10%. Рисунки 30д и 30е подтверждают, что молекулы ацетилена не являются непосредственными предшественниками ни зародышей, ни частиц сажи. Однако они являются основным строительным материалом поверхностного роста частиц сажи. В условиях экспериментов [60] ацетилен уводится из реагирующей системы на поверхность реактора за счет гетерогенного процесса, что сильно меняет

температурную зависимость концентрации C_2H_2 : она снижается вместе с сажеобразованием. В расчетах по ЕКМС [106] гетерогенные процессы увода молекул ацетилена не рассматриваются, что приводит к более высокому выходу сажи.

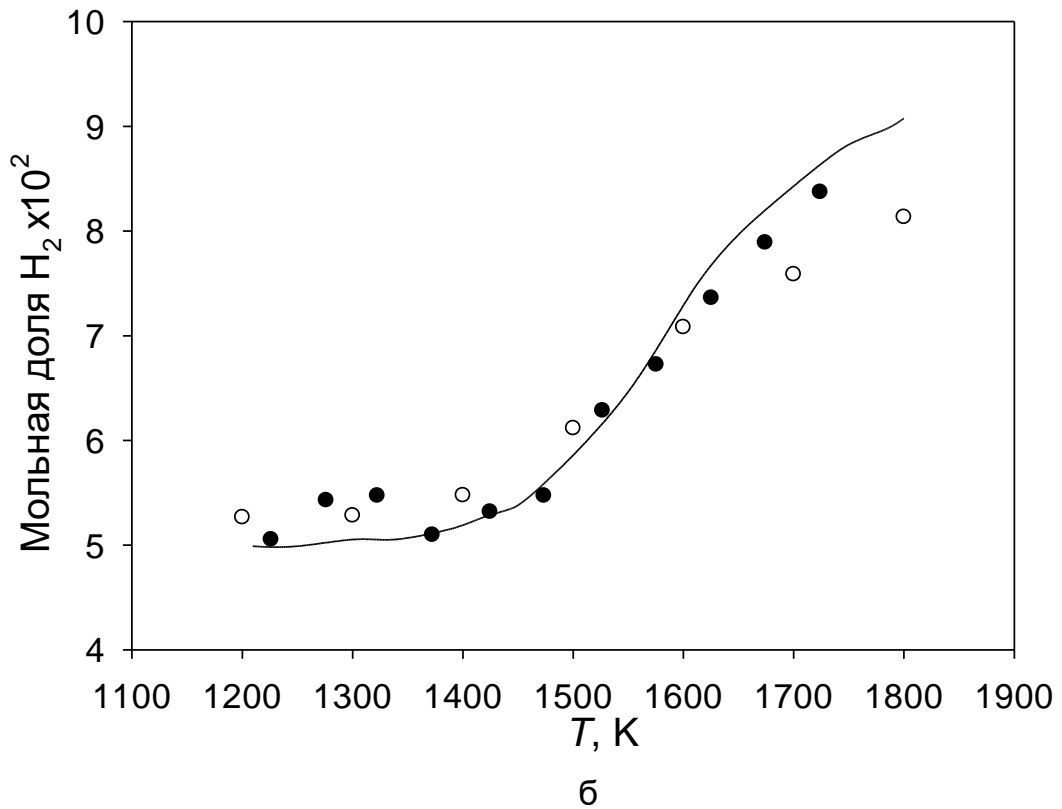
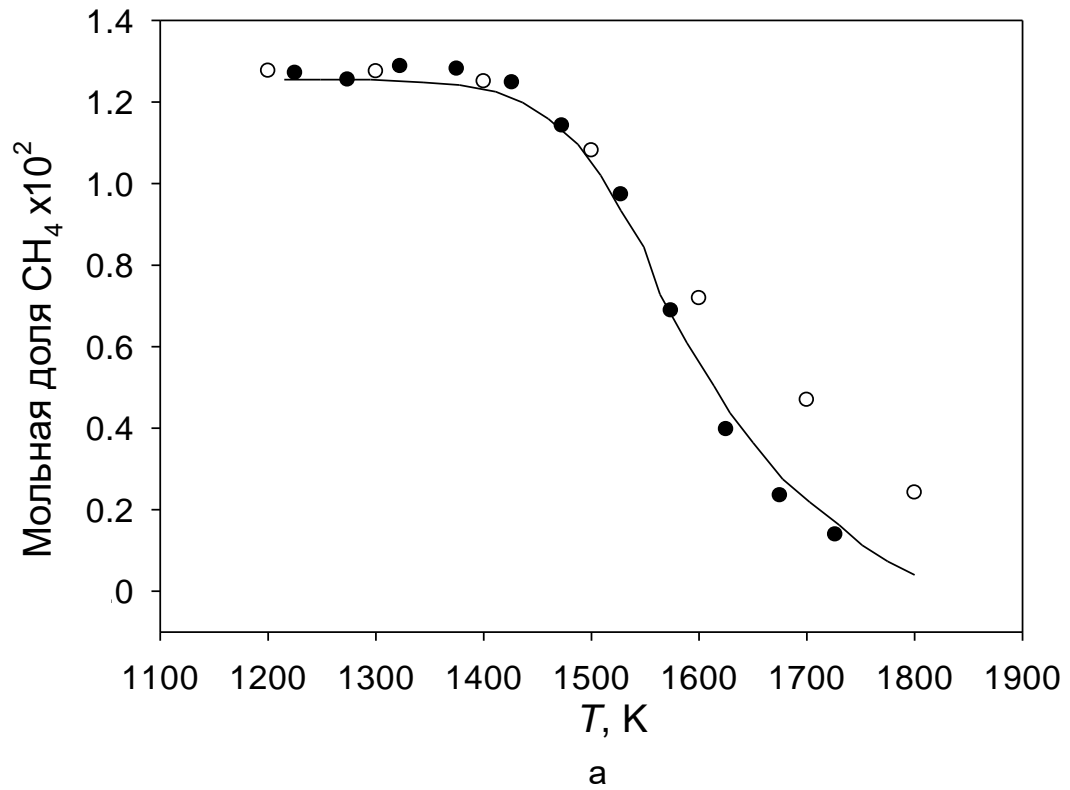
5.2 Конверсия смеси 1.26% CH_4 + 5% H_2O + 5% CO + 5% H_2 + 83.74% Ar в синтез-газ

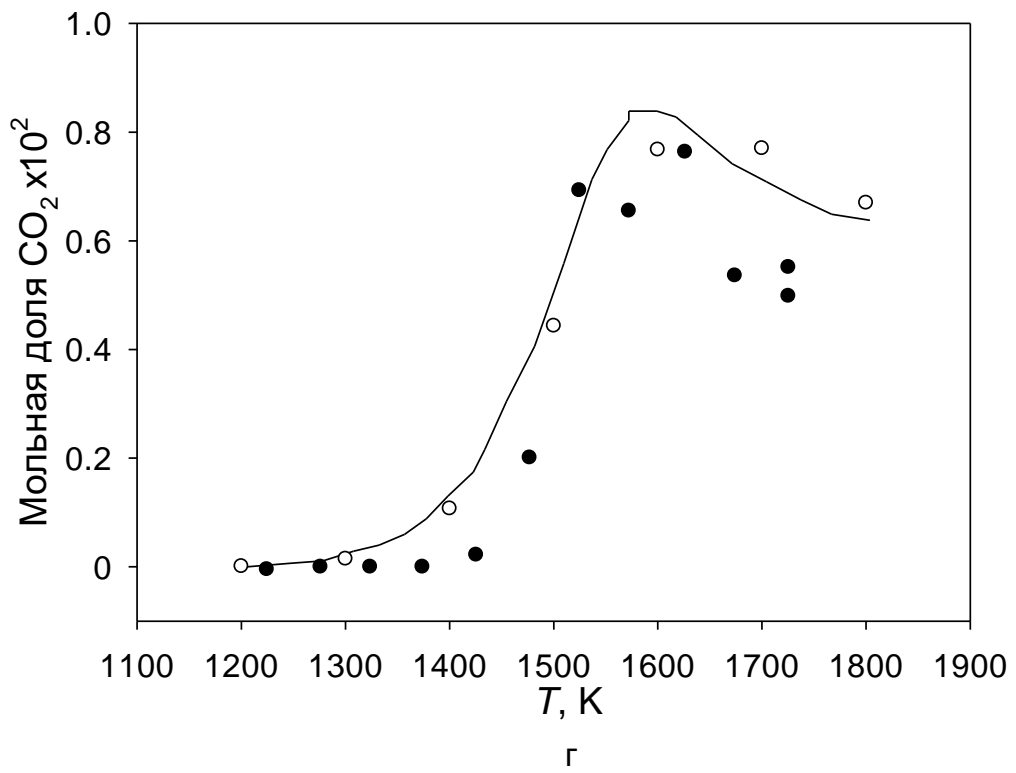
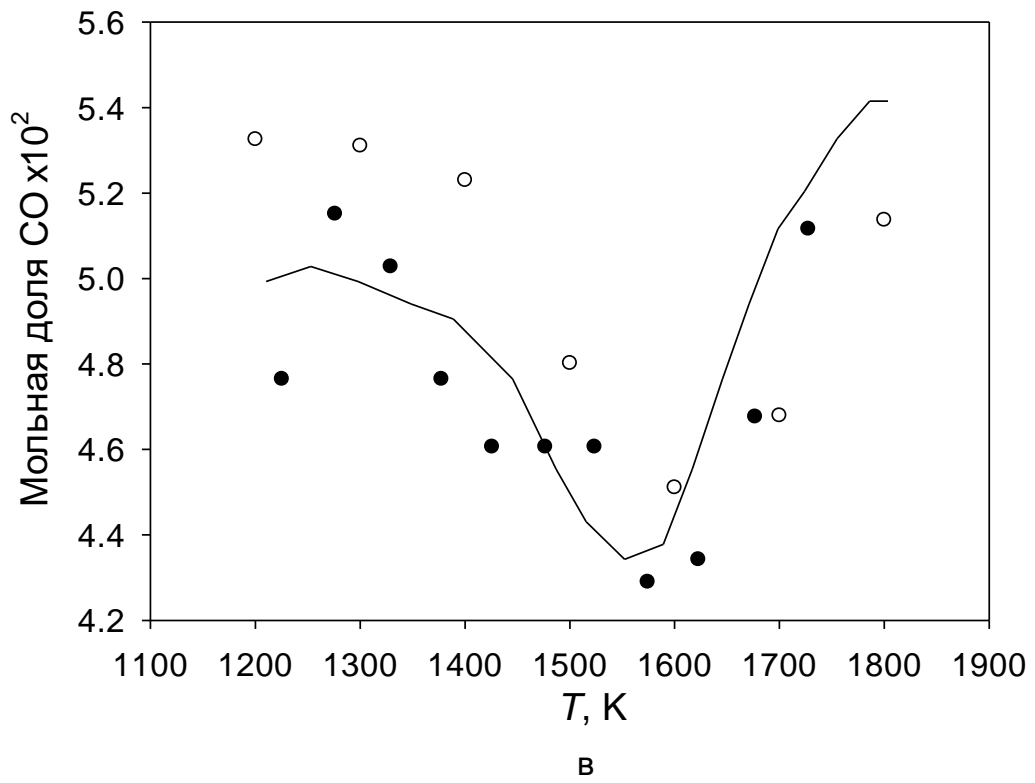
5.2.1 Влияние добавки CO

Рассмотрим влияние CO на конверсию смеси, состав которой характерен продуктам при газификации биомассы, в синтез-газ. Время пребывания исходной смеси в реакторе равно $t = 0.68$ с. Реакционная способность метана в такой смеси оказывается ниже (см. рисунок 31), чем в случае его паровой конверсии смеси 0.63% CH_4 + 4.8% H_2O (см. рисунок 30). Ингибирующее действие водорода смещает реакции риформинга метана в сторону более высоких температур (см. рисунок 31а). Расход метана начинается при температуре около 1450 К, в то время как при пиролизе метана этот процесс начинается при 1400 К. Полная конверсия метана происходит при температуре выше 1750 К. Основными продуктами являются H_2 (см. рисунок 31б) и оксиды углерода CO и CO_2 (см. рисунки 31в, г). Концентрация CO имеет выраженный V-образный температурный профиль (см. рисунок 31в): молекулы CO превращаются в CO_2 при промежуточной температуре в реакциях с радикалами OH , но при более высокой температуре происходит обратное восстановление CO_2 (см. рисунок 31г) до CO атомами H , и конверсия метана в CO делает его образование преобладающим.

Образование CO_2 происходит только за счет реакции CO с радикалами OH , константа скорости которой хорошо известна. Корректное описание обеими кинетическими моделями [60, 78] концентрации диоксида углерода [CO_2] можно рассматривать как подтверждение правильного описания ими концентрации радикалов [OH]. Обе модели хорошо воспроизводят как скорость процесса, так и температурную зависимость выхода продуктов. При этом следует отметить, что

значения концентрации C_2 -соединений являются несколько заниженными. Максимальный выход этилена и ацетилена (см. рисунки 31д и 31е) достигается при





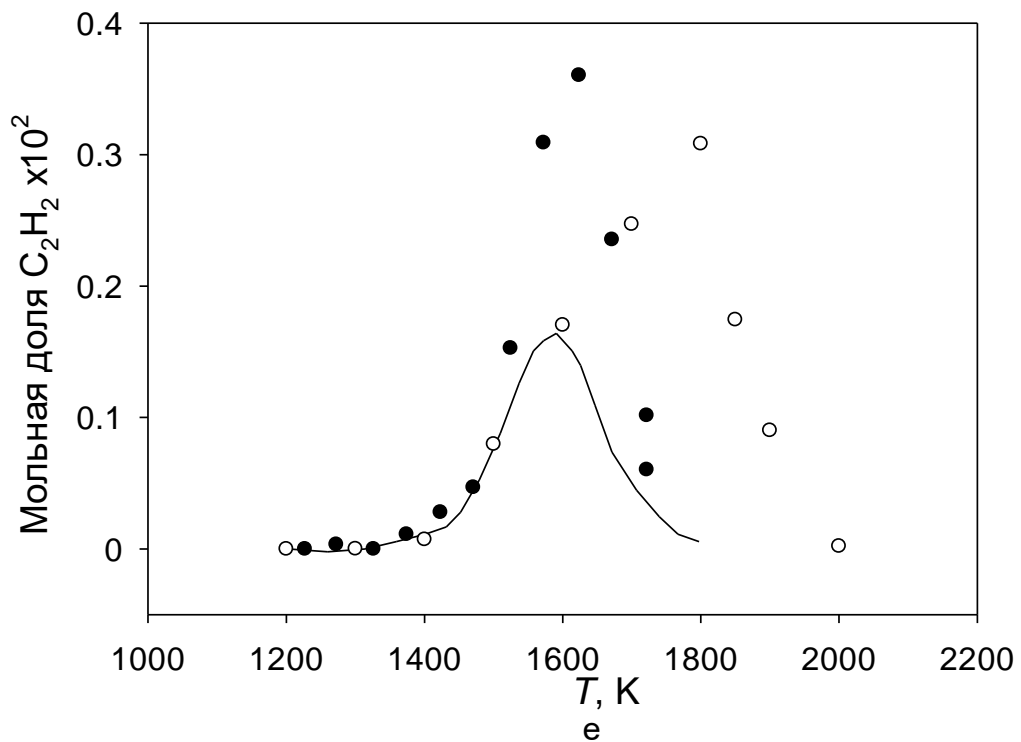
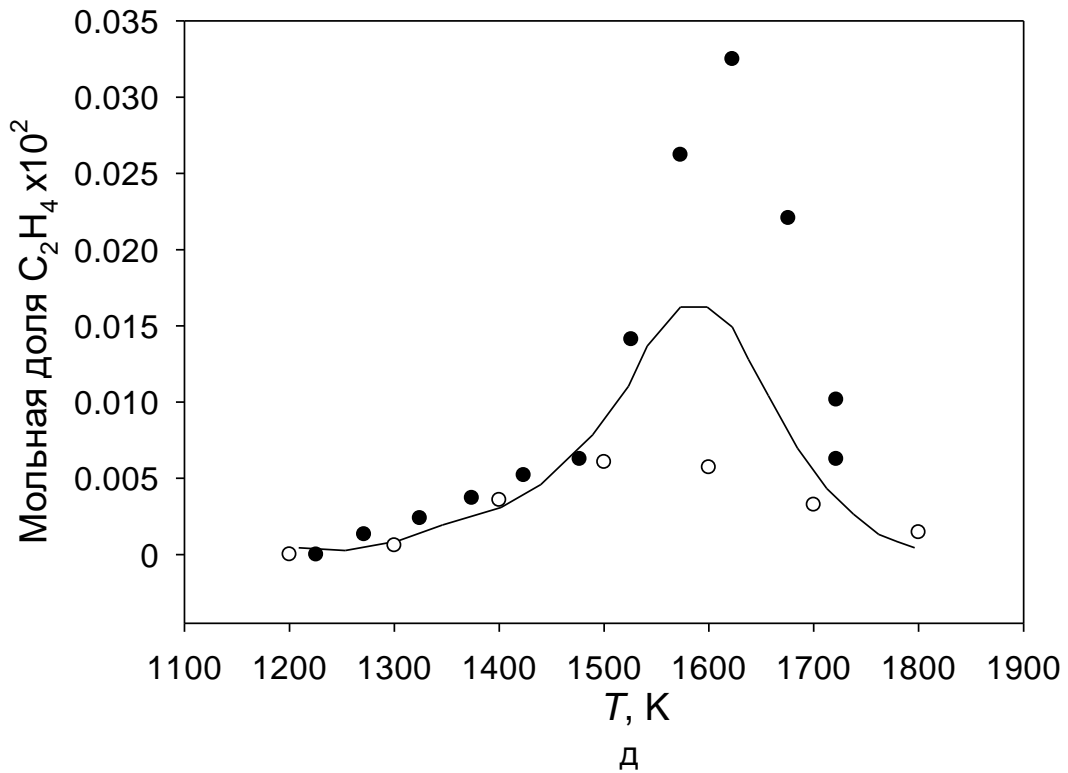


Рисунок 31 — Температурные зависимости мольных долей исходного углеводорода и продуктов: а — CH_4 ; б — H_2 ; в — CO ; г — CO_2 ; д — C_2H_4 ; е — C_2H_2 при термическом разложении смеси: 1.26% CH_4 + 5.00% H_2O + 5.00% CO + 5.00% H_2 + +83.74% Ar при времени пребывания исходной смеси $t = 0.68$ с. Сплошные символы — результаты экспериментов [60], пустые символы — расчеты по ЕКМС [108], линии — результаты кинетических расчетов [60]

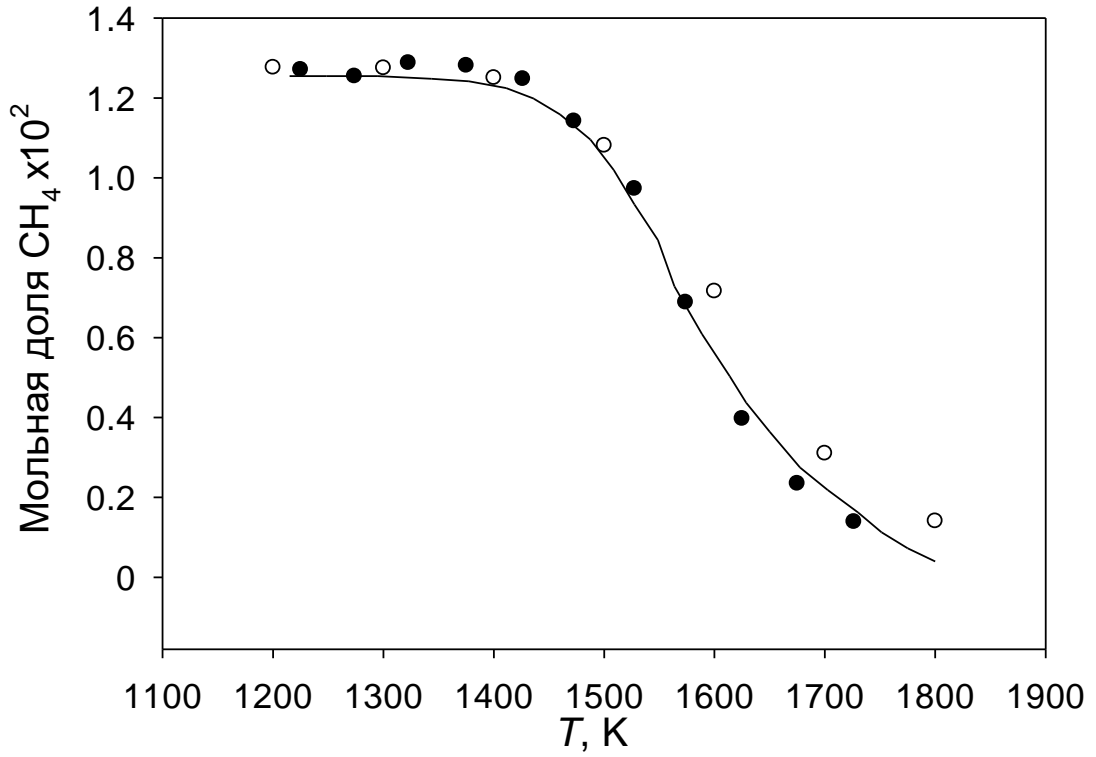
промежуточных температурах. Максимальная концентрация этилена $[C_2H_4]$ наблюдается при 1550 К и быстро спадает как в сторону низких, так и высоких температур. Пиковое значение $[C_2H_2]$ соответствует 1650 К и быстро снижается при увеличении температуры до 1800 К. Кроме того, если при пиролизе метана $[C_2H_2]$ 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 [60] 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 [60].

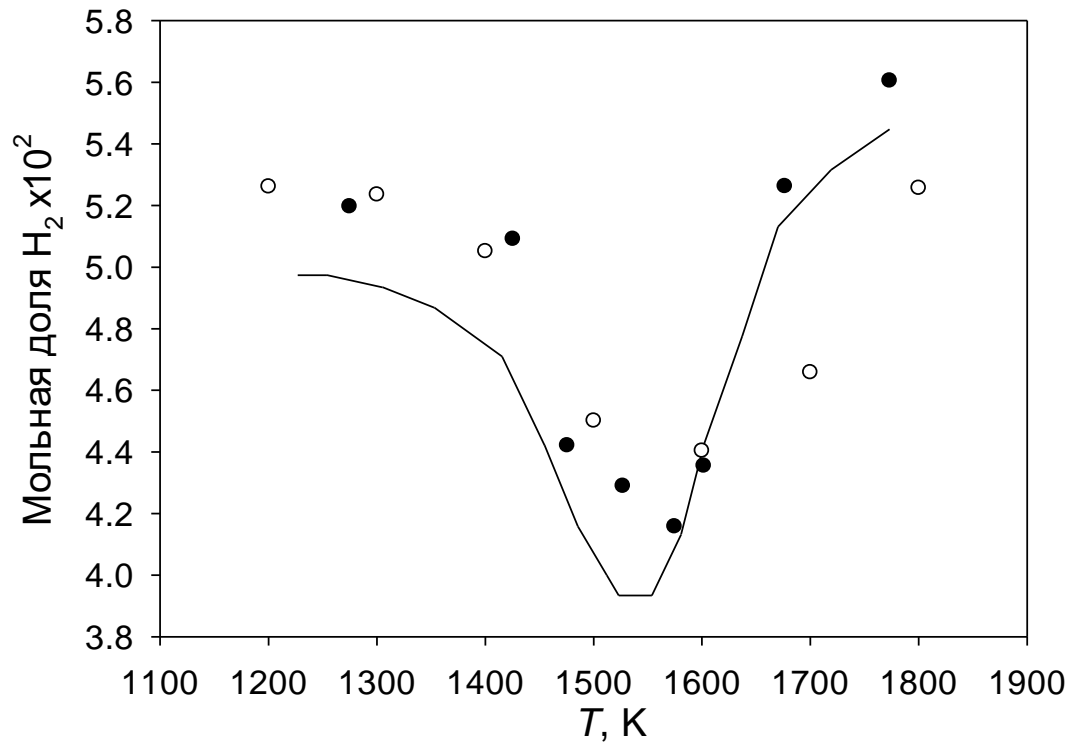
5.2.2 Влияние добавки CO_2

Рассмотрим результаты экспериментов [60] и расчетов по ЕКМС [108] и модели [60] для конверсии в синтез-газ смеси 1.26% CH_4 + 5% H_2O + 5% CO_2 + 5% H_2 + 83.74% Ar , содержащей добавки CO_2 вместо CO . Влияние CO_2 в комплексе с добавками H_2O и H_2 на процесс конверсии метана в синтез-газ в представлено на рисунке 32. Конверсия CH_4 начинается при более низкой температуре, чем в случае смеси с добавкой CO и достигает около 6% при 1400 К (см. рисунок 32а), в то время как смесь, содержащая CO , при этой температуре еще не вступает в реакцию. Однако уже при 1550 К конверсия метана достигает 60% в смеси с CO_2 и 45% в смеси с CO соответственно. Результаты расчетов по ЕКМС [108] (см. рисунок 32а) хорошо согласуются с результатами экспериментов и кинетических расчетов [60].

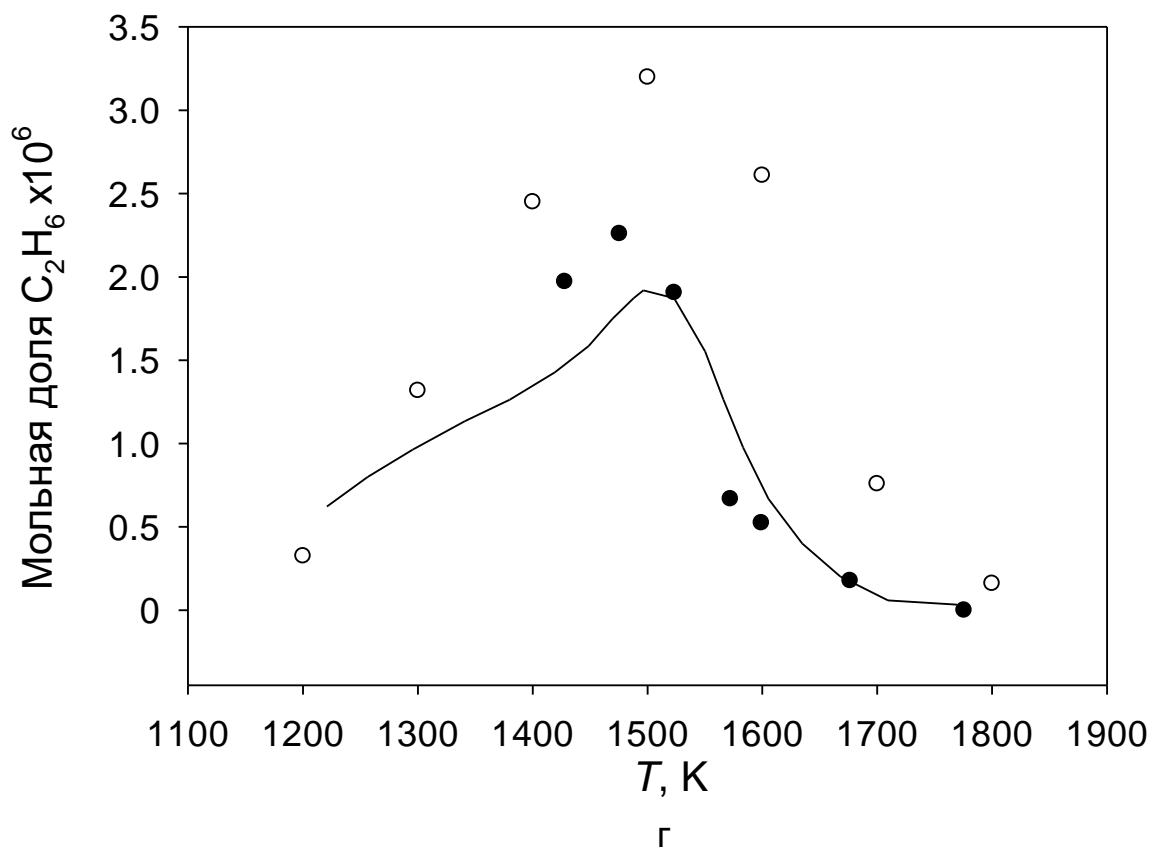
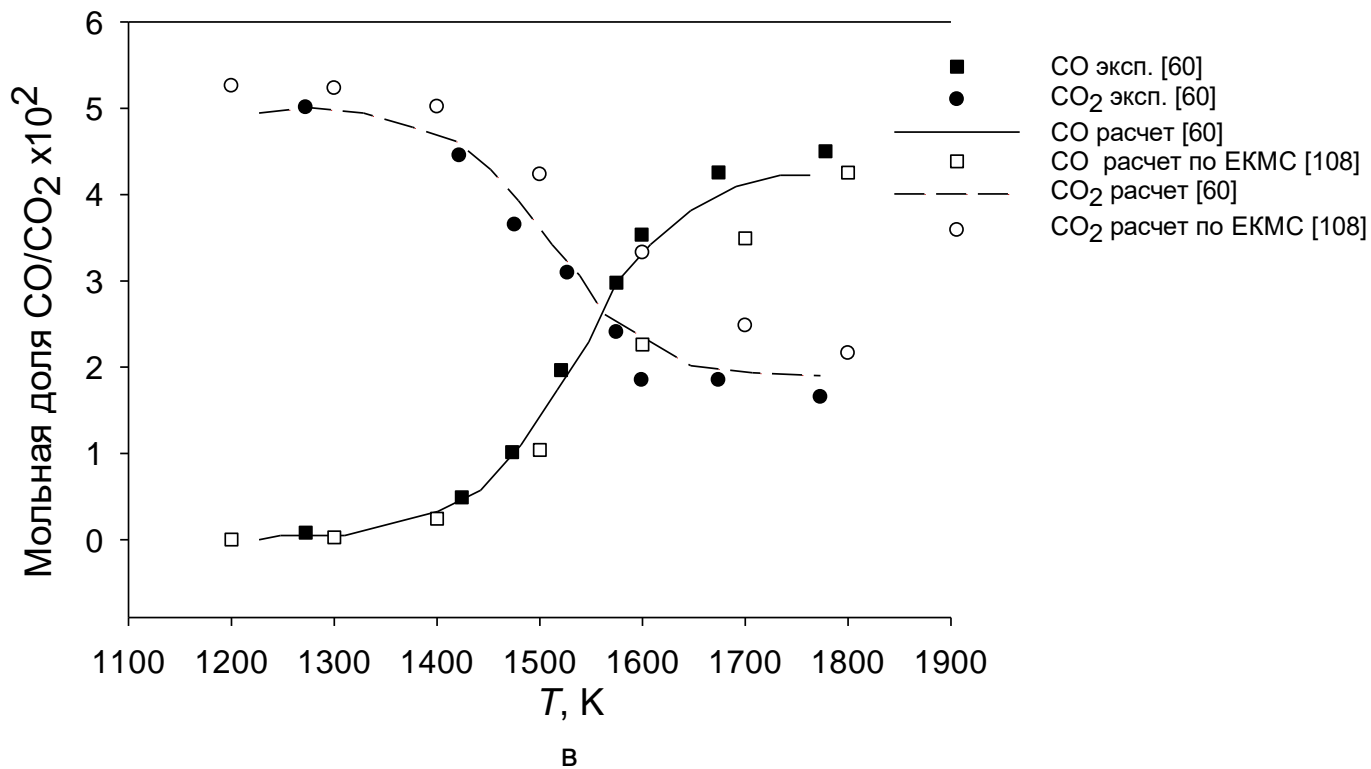
Температурная зависимость концентрации водорода $[H_2]$ (см. рисунок 32б) в присутствии CO_2 резко отличается от аналогичной температурной зависимости в



а



б



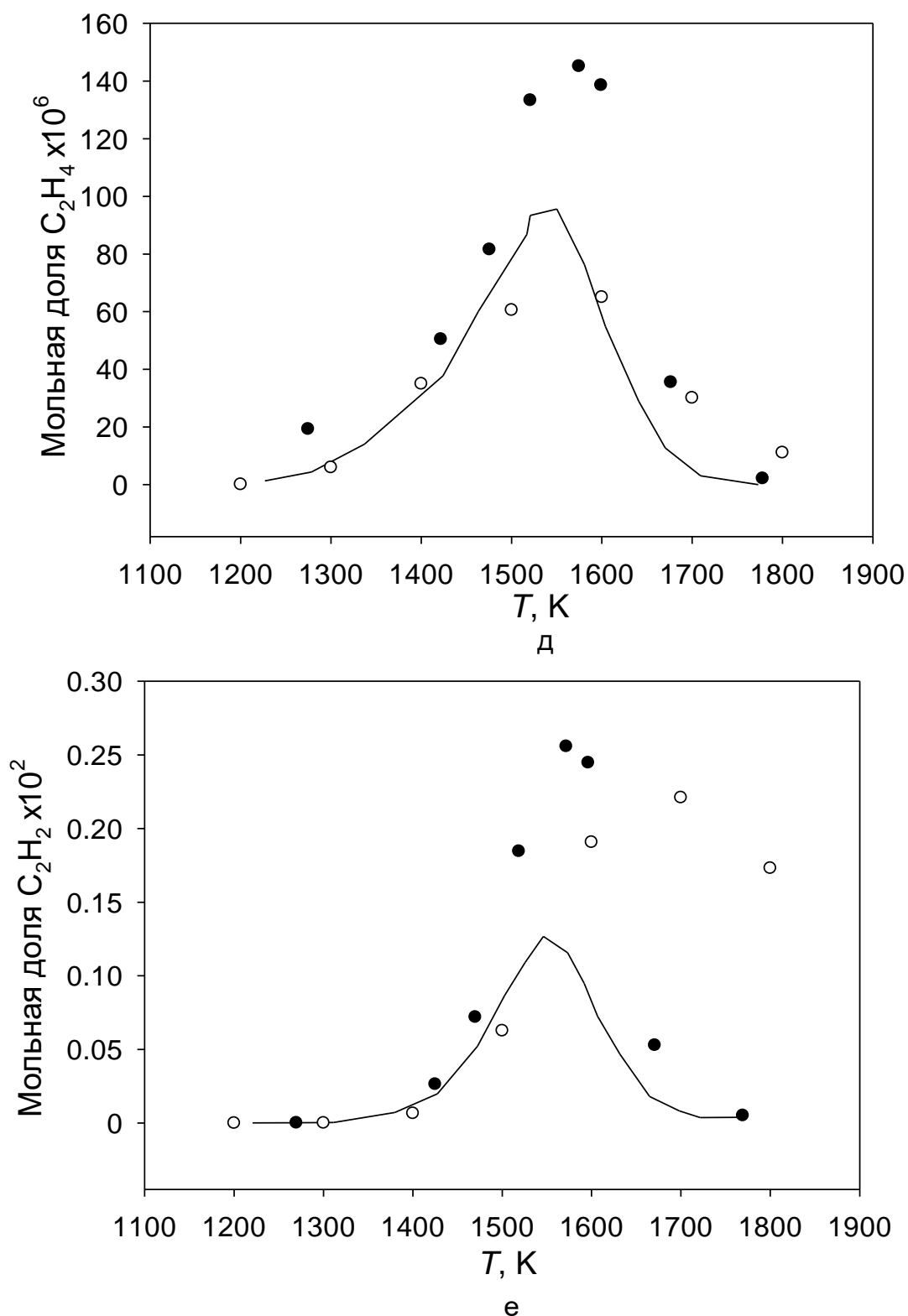


Рисунок 32 — Температурные зависимости мольных долей продуктов: а — CH₄; б — H₂; в — CO/CO₂; г — C₂H₆; д — C₂H₄; е — C₂H₂ при термическом разложении смеси 1.26% CH₄ + 5.00% H₂O + 5.00% CO₂ + 5.00% H₂ + 83.74% Ar при времени пребывания исходной смеси в реакторе $t = 0.68$ с. Сплошные символы – результаты экспериментов [60], пустые символы – результаты расчетов по ЕКМС [108], линии – результаты кинетических расчетов [60]

присутствии СО: 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 32б). Кинетические расчеты по механизму [60] и ЕКМС [108] хорошо согласуются с экспериментальными данными [60].

При замене СО на CO_2 в результате обратной реакции водяного газа половина начальной концентрации CO_2 при высокой температуре восстанавливается до СО (см. рисунок 32в). При умеренной конверсии метана до температуры 1550 К расход водорода превышает его образование при риформинге метана. При повышении температуры образование водорода из метана уравнивается окислением H_2 молекулами CO_2 . Промотирующее действие CO_2 на риформинг заметно и на кривых $[C_2H_4]$ и $[C_2H_2]$. Концентрация ненасыщенных C_2 -углеводородов в присутствии и СО и CO_2 до температуры 1500 К почти одинакова, но различается при более высоких температурах. В присутствии CO_2 максимальные $[C_2H_4]$ и $[C_2H_2]$ меньше и достигаются при более низкой температуре, чем в присутствии СО (2500 ppm ацетилена вместо 3600 ppm, 144 ppm этилена вместо 326 ppm).

Более высокая $[OH]$, вызванная реакцией диоксида углерода CO_2 с H_2 , увеличивает расход метильных радикалов в реакциях с OH и, кроме того, способствует расходованию этилена и ацетилена, что приводит к образованию различных кислородсодержащих соединений. Как отмечается в [60], при всех рассмотренных условиях риформинг углеводородов происходит в основном не за счет прямых реакций молекул или углеводородных радикалов с водой, а за счет внедрения радикалов OH по ненасыщенным связям углерод-углерод, что приводит к образованию кислородсодержащих соединений, приводящим в итоге к образованию СО и CO_2 .

На рисунках 32г–е представлены полученные экспериментально [60] и рассчитанные по модели [60] и ЕКМС [108] температурные зависимости концентраций C_2 -углеводородов (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2), которые демонстрируют выраженный максимум в интервале 1500–1600 К. На рисунке 32г экспериментальные и расчетные $[C_2H_6]$ согласуются, но ЕКМС несколько завышает максимальное значение. Для C_2H_4 (см. рисунок 32д) экспериментальные значения

концентраций близки к расчетным для всех температур, кроме температуры максимума, для которой экспериментальные точки лежат выше расчетных. Для C_2H_2 (см. рисунок 32e) экспериментальные точки лежат заметно выше расчетных по модели [60], в то время как расчеты по ЕКМС [108] гораздо ближе к экспериментальным до температуры начала интенсивного спада концентрации C_2H_2 . Из-за включения гетерогенных реакций в модели [60] происходит снижение максимальной $[C_2H_2]$ в два раза по сравнению с экспериментальными данными [60]. Расчет с использованием ЕКМС [108], 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.

5.3 Выход сажи при пиролизе метана и бескислородной конверсии метана в синтез-газ с добавками, характерными для продуктов газификации биомассы

Поскольку в ЕКМС гетерогенное образование твердого углерода на поверхности не рассматривается, а представлен только гомогенный механизм образования зародышей и частиц сажи, то по результатам ЕКМС-расчетов можно судить о количестве и качестве сажи, образующихся в процессе окисления богатых смесей метана. На рисунке 33а представлена температурная зависимость выхода сажи при пиролизе смесей метана с аргоном в присутствии и отсутствии воды [106]. 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 существенно 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.

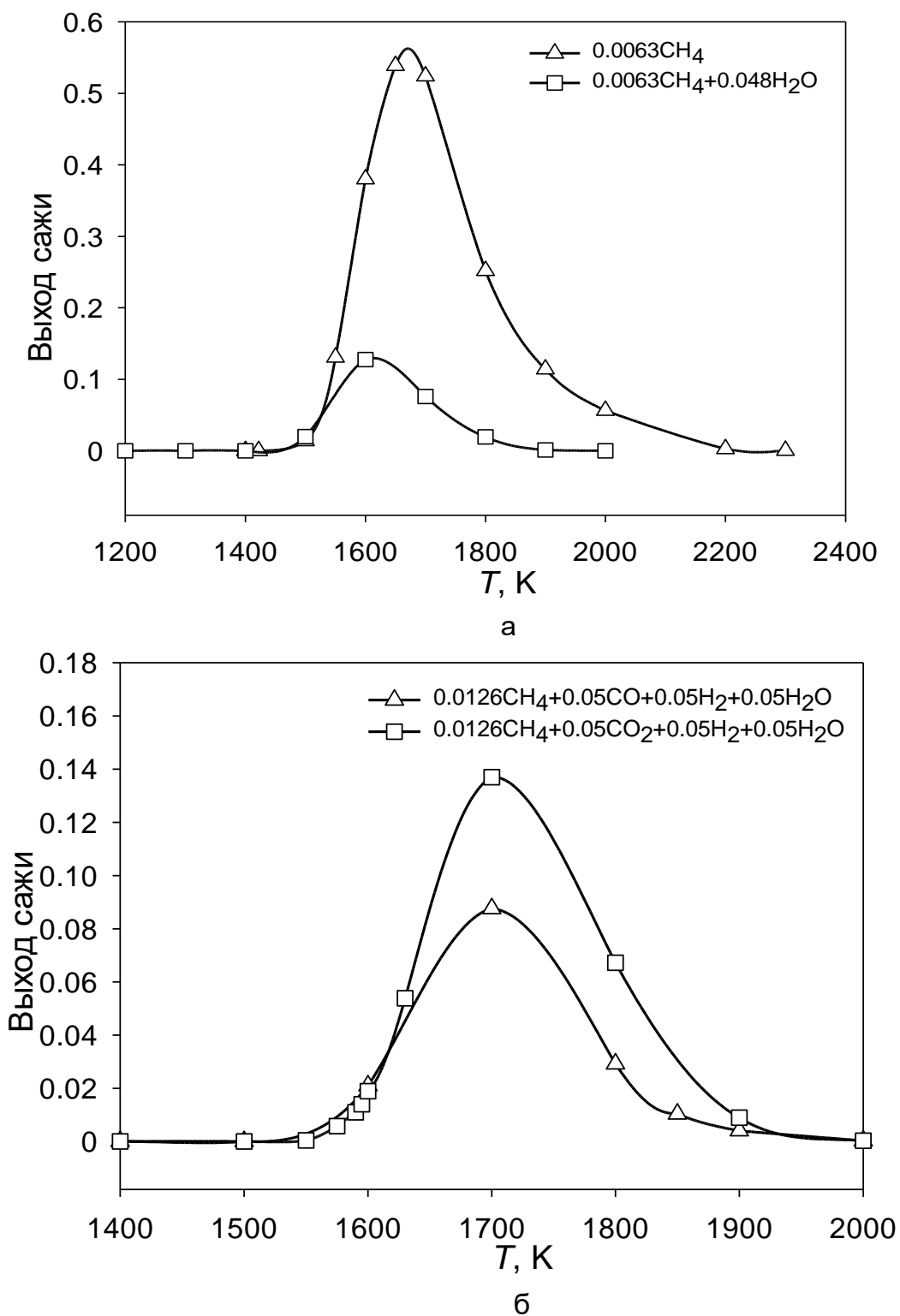


Рисунок 33 — Температурная зависимость выхода сажи для смесей в аргоне: а — 0.0063CH₄ и 0.0063CH₄ + 0.048H₂O [106]; б — 0.0126CH₄ + 0.05CO + 0.05H₂+0.05H₂O и 0.0126CH₄ + 0.05CO₂ + 0.05H₂ + 0.05H₂O [108]. Время пребывания исходной смеси в реакторе 0.68 с

Корректность ЕКМС-расчетов по выходу сажи [106] подтвердилась по балансу атомов углерода в присутствии воды и при пиролизе метана. Из сравнения рисунков 30а–в можно определить баланс по углероду как сумму мольных долей исходного СО и СО₂, которая должна быть равна исходной мольной доле СН₄. Оказалось, что сумма мольных долей СО и СО₂ равна $0.3 + 0.2 = 0.5$, а исходная мольная доля СН₄ равна 0.6 (см. рисунок 30а). Следовательно, разница в балансе по углероду составляет 0.1. Именно такая величина выхода сажи получилась в расчетах по ЕКМС для случая пиролиза метана в присутствии воды.

К сожалению, данных для пиролиза авторы статьи [60] не приводят, однако в тексте статьи указано, что наблюдается заметное завышение мольной доли ацетилена по сравнению с экспериментом, что косвенно подтверждает образование заметного количества сажи. Расчеты по ЕКМС [106] дают ответ на вопрос о том, сколько сажи образуется в этом случае, показывая, что ее выход достигает 50%.

На рисунке 33б представлена температурная зависимость выхода сажи для смесей СН₄ с добавками Н₂, Н₂О, СО и СО₂ [108]. Следует отметить, что в данных смесях количество метана вдвое больше, чем в смесях, представленных на рисунке 33а. Сравнение рисунков показывает, что основным фактором, снижающим выход сажи до 10 % для смеси, содержащей 0.0063СН₄, и до 14 % для смеси, содержащей 0.0126СН₄, являются пары воды. Присутствие СО приводит к дополнительному уменьшению выхода сажи с 14 % для смеси с СО₂ до 9 % за счет окисления радикалов, ведущих к образованию зародышей частиц сажи. Таким образом, рассмотренные добавки эффективно снижают выход сажи при риформинге метана.

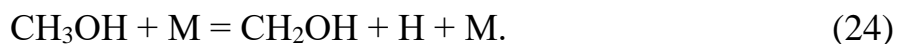
5.4 Анализ путей реакции смеси 1.26% СН₄ + 5% Н₂О + 5% СО₂ + 5% Н₂ + 83.74% Ar

Авторами [60] был проведен подробный анализ путей реакций риформинга метана в синтез-газ (см. рисунок 34) для смеси 1.26% СН₄ + 5% Н₂О + 5% СО₂ + 5% Н₂ + 83.74% Ar, который показал, что метильные радикалы реагируют с водой или гидроксильными радикалами ОН с образованием метанола СН₃ОН или гидроксиметила СН₂ОН соответственно. На эти пути реакций

приходится только 8% чистого потока потребления метильных радикалов, основным каналом расходования которых являются реакции комбинации с другим метильным радикалом с образованием молекул C_2H_6 :



где M – частица среды. Последующие реакции отрыва атома H и молекул H_2 представляются в виде:



На образование C_2 -углеводородов приходится 81% расхода метильных радикалов. Их основными потребителями являются реакции отщепления атома H от продуктов, таких как формальдегид, и его присоединения к ненасыщенным C_2 -молекулам, дающим более тяжелые предшественники сажи. Этан и этилен быстро дегидрируются за счет перициклического отщепления H_2 (согласованное молекулярное отщепление через циклическое переходное состояние) или за счет последовательного отщепления атома H и радикального разложения. В итоге образуется большое количество ацетилена, более стабильного при высоких температурах, чем другие C_2 -соединения. Последующая реакция ацетилена с гидроксилом OH является основным каналом расходования ацетилена. В данных условиях ее вклад составляет 61%.

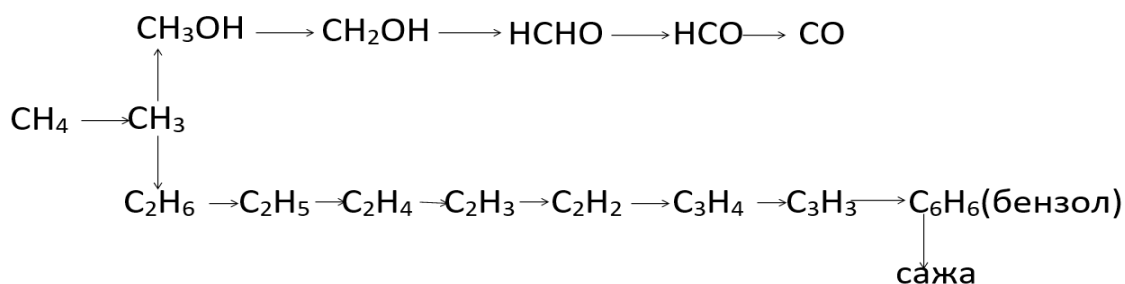


Рисунок 34 — Анализ путей ПКМ для смеси $CH_4/CO_2/H_2/H_2O$ при 1573 К и времени пребывания исходной смеси в центре проточного реактора $t = 0.68$ с при конверсии 24% исходного метана [106]

На образование пропина C_3H_4 , предшественника ароматических соединений, приходится 23% расходования ацетиленов, тогда как отщепление атома водорода с образованием радикалов C_2H составляет всего 10%. Остальные реакции включают образование C_4 -углеводородных фрагментов. В этих условиях реакционноспособные радикалы C_2H реагируют в основном с CO_2 с образованием CO и $HSCO$. Даже в присутствии большого количества воды метан реагирует в основном так же, как при пиролизе. Присутствие H_2 в смеси слегка ингибирует последовательное дегидрирование C_2 -углеводородов, но на самом деле не меняет основные пути реакций.

Отметим, что в этой смеси ингибирующее действие H_2 на конверсию метана обусловлено его реакциями с метильными радикалами, как при пиролизе, а также конкуренцией каналов реакций радикалов OH с метаном и H_2 ($H_2 + OH = H_2O + H$). Основным следствием конверсии метана, как и в случае его пиролиза, является то, что его риформинг возможен за счет образования ненасыщенных C_2 -углеводородов, являющихся предшественниками образования C_3H_3 и других фрагментов с нечетным числом атомов углерода, участвующих в образовании ароматических и полиароматических углеводородов, из которых образуются зародыши сажи.

Кислородсодержащие соединения получаются присоединением радикалов OH к этилену с образованием формальдегида H_2CO и метильного радикала CH_3 и преимущественно к ацетилену с образованием кетена H_2CCO и атома H . Эти оксигенаты гораздо более реакционноспособны, чем метан при высоких температурах, и быстро реагируют с образованием CO в несколько шагов. Между тем, ацетилен вступает в реакцию с метильными радикалами с образованием пропина, что приводит к образованию пропаргильных радикалов, а затем к ароматическим соединениям C_6H_5 и C_6H_6 . Затем возникает конкуренция между быстрым процессом пиролиза, который приводит к образованию сажи и твердого углерода, и несколько более медленным процессом риформинга метана с образованием кислородсодержащих фрагментов, которые дают молекулы CO . Высокая температура, необходимая для риформинга метана водой в

восстановительной смеси, получаемой при газификации, делает неизбежным образование тяжелых ненасыщенных соединений, сажи и нагара.

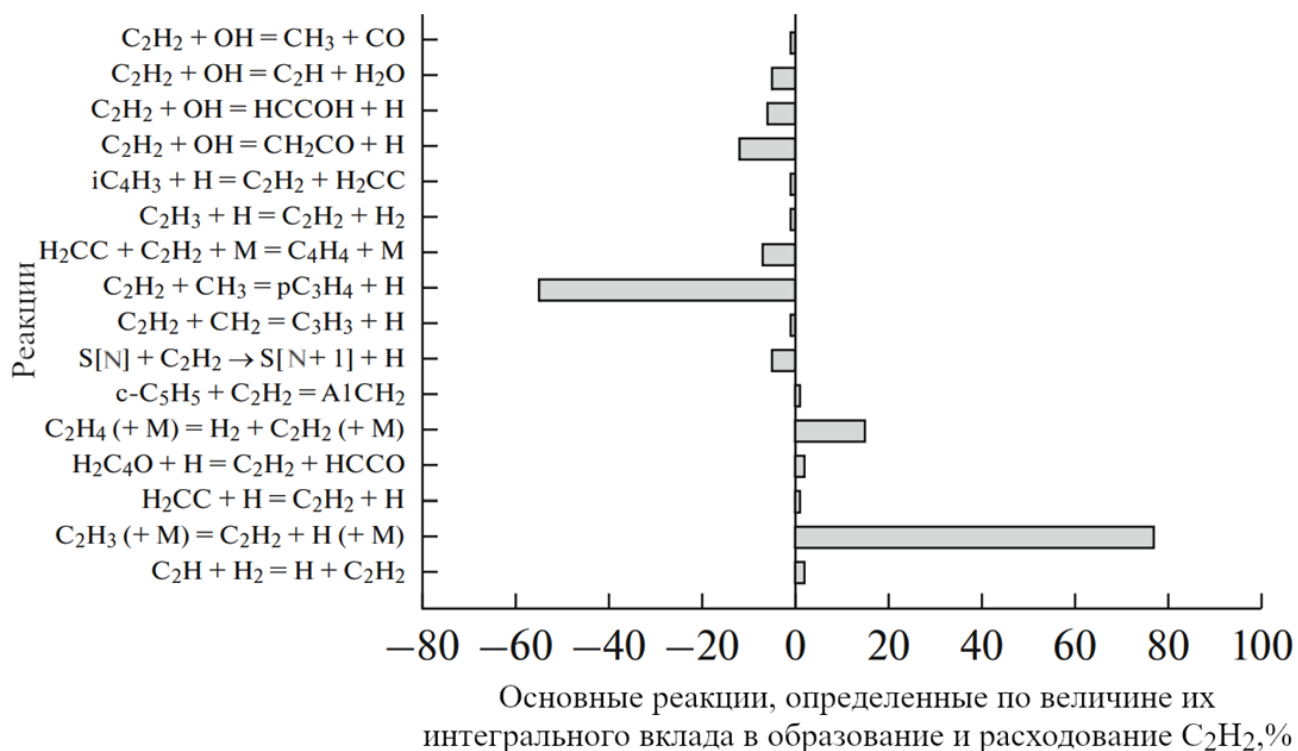
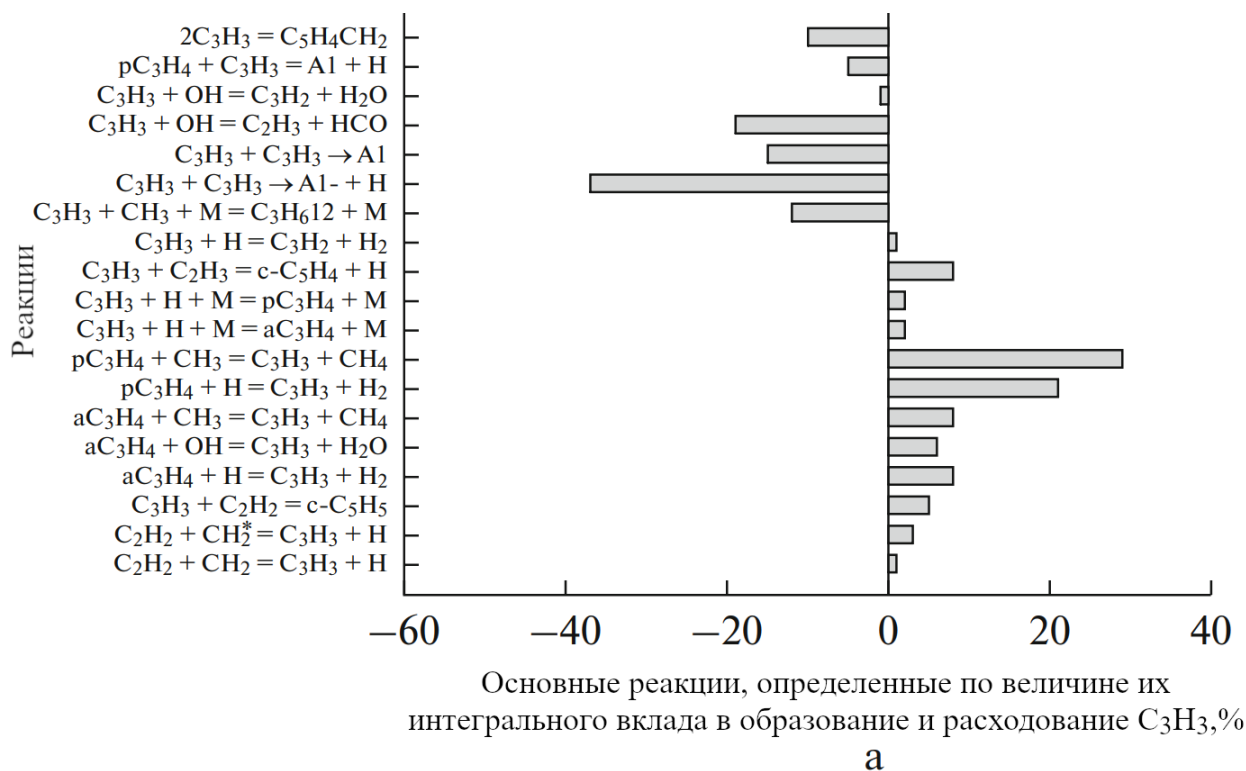
Для определения основных путей реакции образования СО (основного компонента синтез-газа) и образования частиц сажи был проведен специальный анализ. Основными реакциями, ведущими к образованию в системе молекул СО из исходных молекул метана, являются реакции образования радикала CH_3 , а затем CH_3OH , CH_2OH , НСНО , НСО и, наконец, СО.

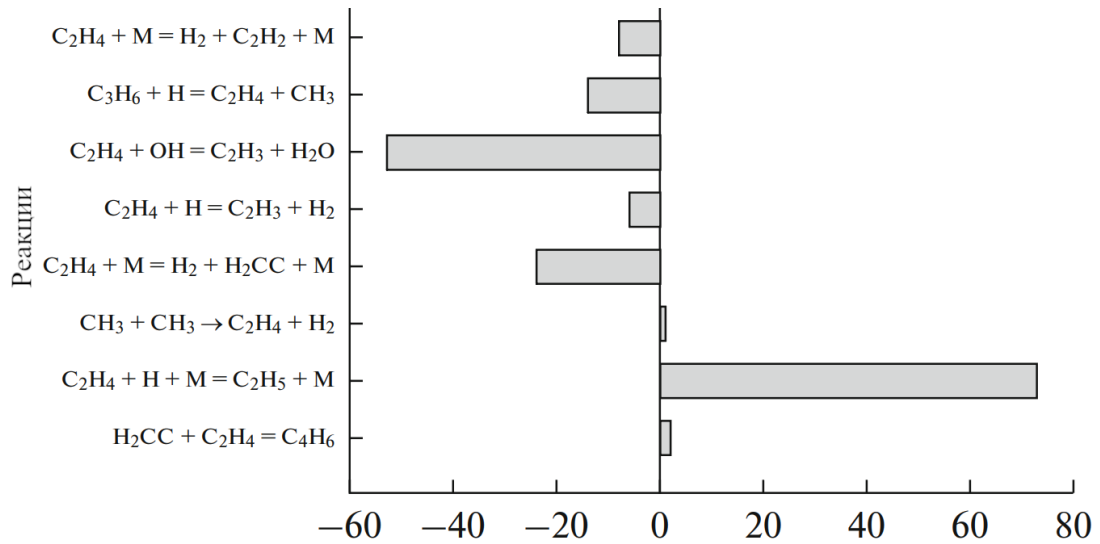
Метильные радикалы CH_3 запускающие эту цепь реакций также запускают и конкурирующие процессы, в конечном итоге приводящие к образованию C_2 -соединений: C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_3 и C_2H_2 . Молекулы ацетилена C_2H_2 реагируют с метильным радикалом и образуют C_3H_4 , которые затем переходят в резонансно стабилизированные пропаргильные радикалы C_3H_3 . Рекомбинация пропаргильных радикалов является основным каналом образования первого ароматического кольца в рассматриваемой реагирующей системе. В результате образуются молекулы бензола и фенильные радикалы, которые в конечном итоге дают большое разнообразие фрагментов, содержащих одно, два и более ароматических колец. По современным представлениям именно из них образуются зародыши сажи.

Молекулы бензола являются основными предвестниками образования зародышей частиц сажи из метана. Поэтому реакции, ведущие к образованию первого ароматического кольца в системе, по сути, и определяют совокупность реакций ведущих к образованию зародышей и затем частиц сажи. Как видно из рисунка 35ж, в нашем случае основными каналами образования частиц сажи из метана являются реакции с участием различных ароматических и полиароматических структур, причем вклад в процесс образования зародышей растет с увеличением их молекулярной массы (числа ароматических колец). Вклад канала с участием полииновых фрагментов в данном случае пренебрежимо мал. Изложенный сценарий образования молекул СО и частиц сажи подтверждается результатами анализа путей реакции показанных на рисунке 35.

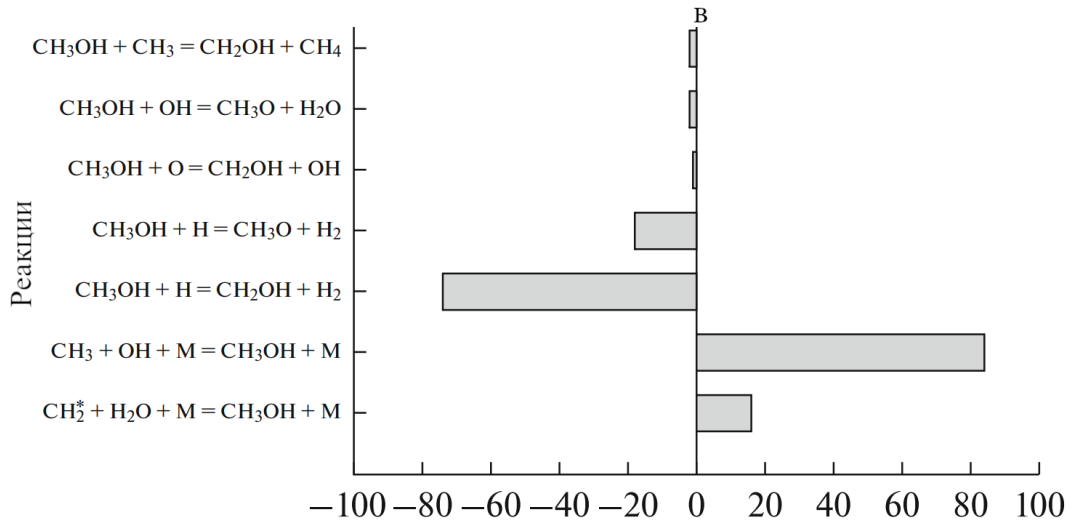
Для ароматических соединений были введены следующие обозначения: А1 – бензол, А2 – это молекулы нафталина (два ароматических кольца), А2R5 и А2R5- –

это молекулы и радикалы аценафтилена; A2-1 и A2-2 – это радикалы молекулы нафталина со свободными валентностями в различных позициях; A1C₂H, A1C₂H- и A1C₂H* – это молекула этиленбензола и радикалы этиленбензола соответственно; а S[N] и S[N + 1] – это обозначение частиц сажи, содержащих N и N + 1 углеродных атомов соответственно.

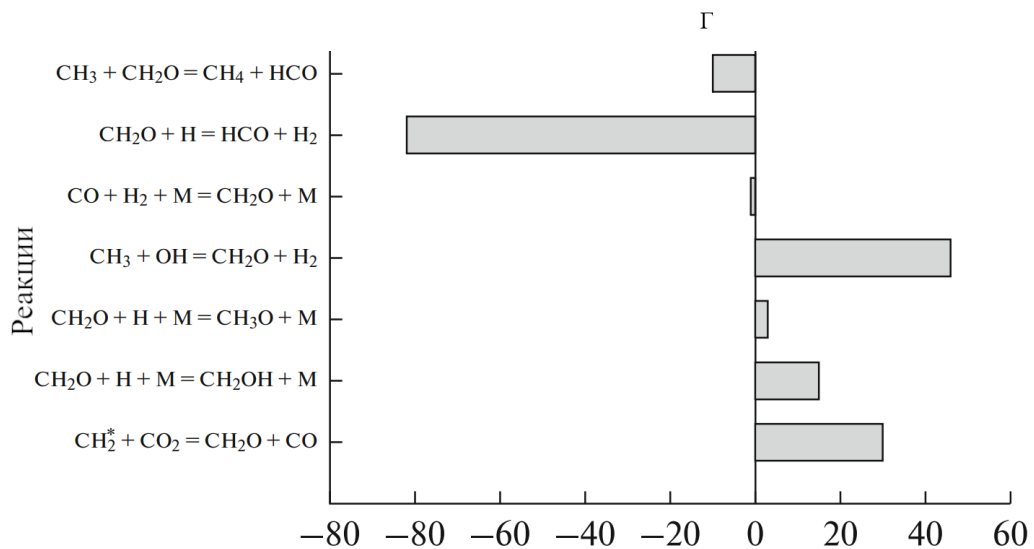




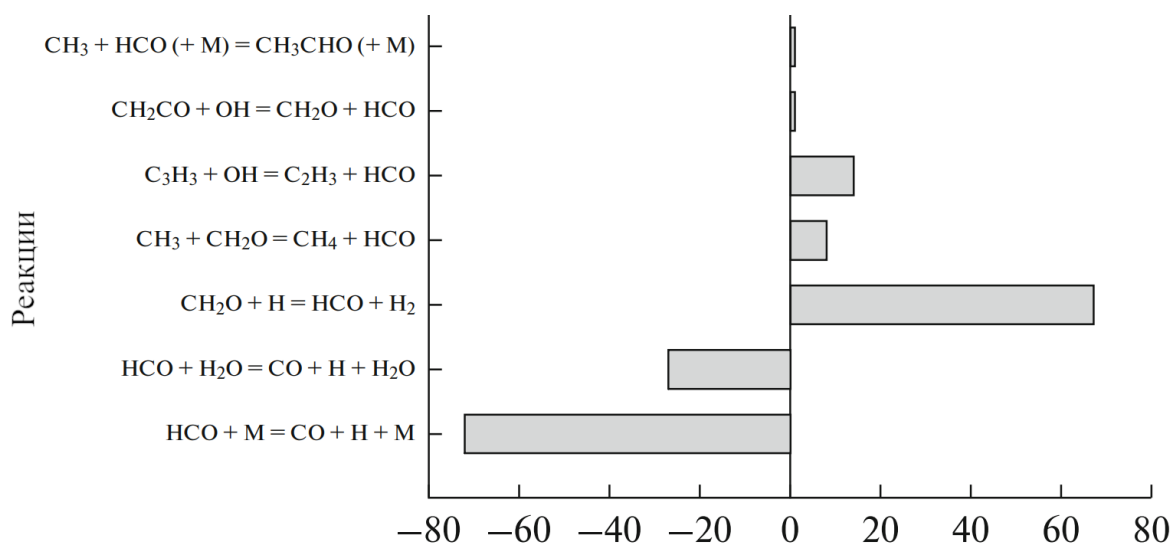
Основные реакции, определенные по величине их интегрального вклада в образование и расходование C_2H_4 , %



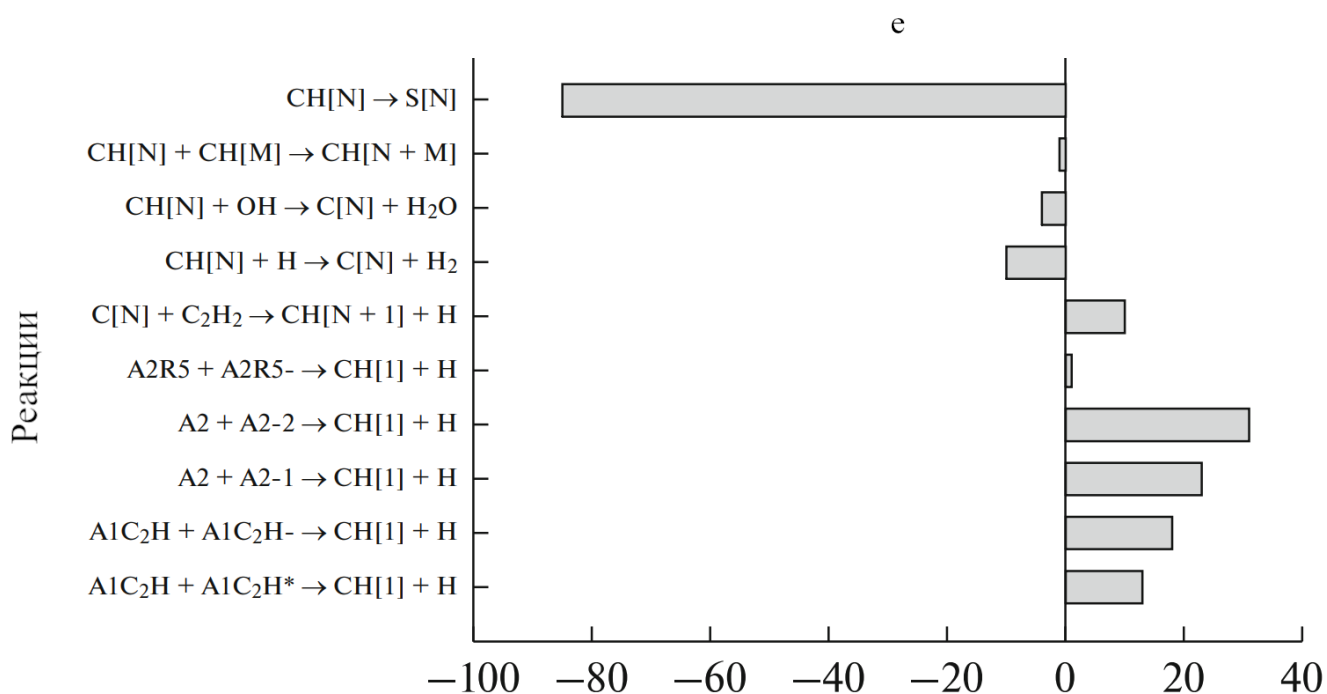
Основные реакции, определенные по величине их интегрального вклада в образование и расходование CH_3OH , %



Основные реакции, определенные по величине их интегрального вклада в образование и расходование $HCHO$ (CH_2O), %



Основные реакции, определенные по величине их интегрального вклада в образование и расходование HCO, %



Основные реакции, определенные по величине их интегрального вклада в образование и расходование CH[N], %
ж

Рисунок 35 — Анализ вклада основных путей образования и расходования [106]:
 а — пропаргильных радикалов C_3H_3 ; б — C_2H_2 ; в — C_2H_4 ; г — CH_3OH ; д — HCHO ;
 е — радикала HCO; ж — зародышей частиц сажи CH[N]. Квадратные скобки обозначают зародыши конденсированной фазы, образовавшиеся из фрагментов газовой фазы. N в квадратных скобках обозначает количество атомов углерода в образовавшейся частице, а обозначения CH[N] и C[N] соответствуют неактивной и активной частицам зародышей

5.5 Исследование в отраженных УВ бескислородных смесей метана CH_4 с CO_2 , разбавленных смесью аргона и неона

Интерес к использованию CO_2 в качестве окислителя метана по-прежнему высок. Так, в недавней работе [109] был проведен цикл экспериментов в отраженных УВ и детальных кинетических расчетов с использованием различных современных кинетических механизмов для бескислородных смесей CH_4 с CO_2 , разбавленных смесью Ar и Ne. Имеется ввиду следующая брутто реакция: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. В результате такого процесса бескислородного окисления метана расходуется молекула основного парникового газа CO_2 , а в результате образуется менее экологически вредный синтез-газ.

Большой интерес представляло сравнить результаты расчетов по ЕКМС с экспериментальными данными [109]. При этом не ставилась цель добиться наилучшего совпадения результатов расчетов и экспериментов путем варьирования различных констант скорости реакций. В этом случае тип реактора в экспериментах и ЕКМС-расчетах был одинаков. На рисунках 36–38 приведено сравнение экспериментально измеренных в [109] временных зависимостей давления и концентрации CO за отраженной УВ, а также рассчитанной концентрации CO по ЕКМС [106]. Использовались смеси с различным отношением CH_4/CO_2 : 9; 3; 1. Исследования проводились для температур выше 2200 К при атмосферном давлении.

Абсолютного совпадения экспериментально измеренных и расчетных концентраций CO не наблюдается, однако установлена следующая закономерность: совпадение результатов расчетов и экспериментов улучшается с ростом температуры и увеличением концентрации CO_2 в смеси.

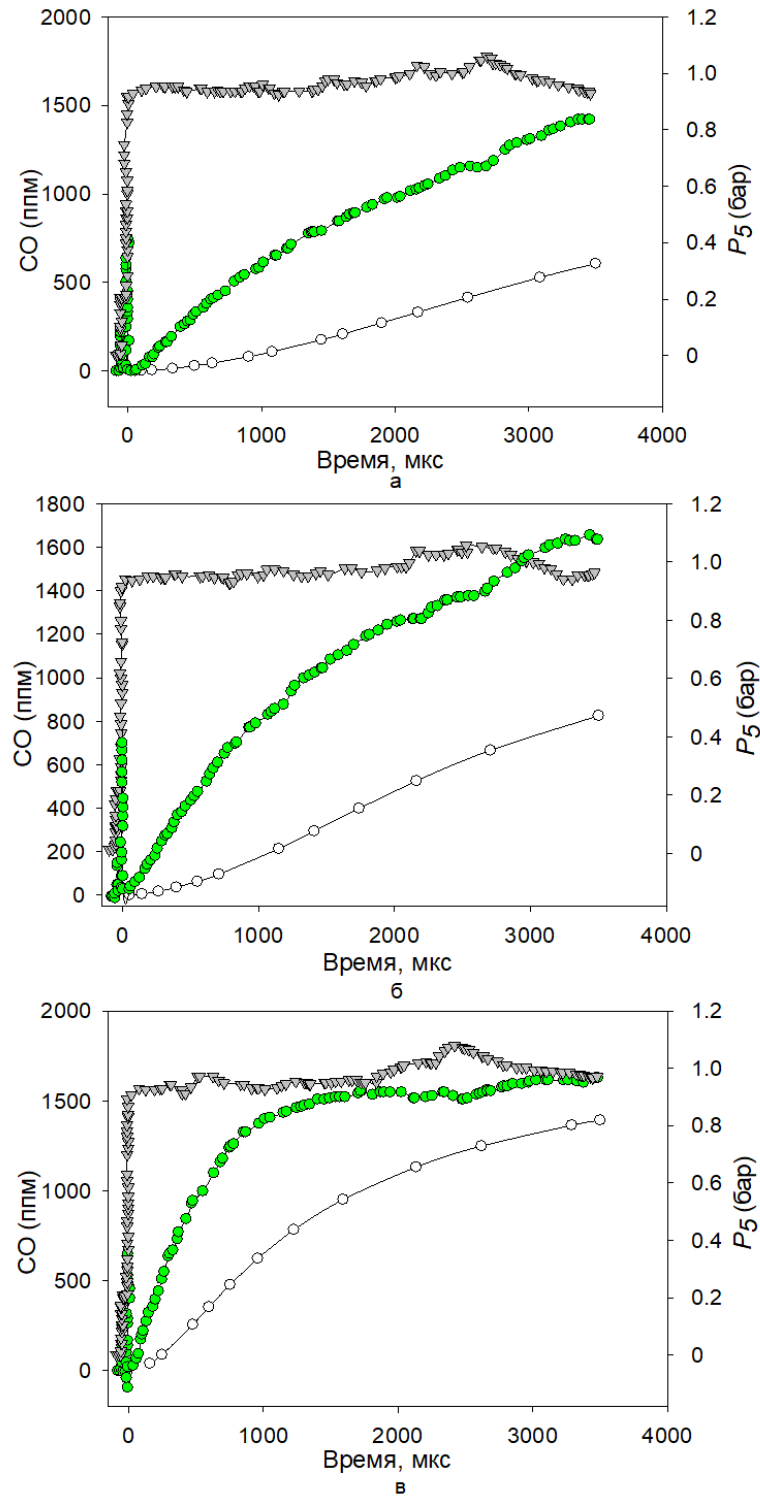


Рисунок 36 — Временные зависимости экспериментально измеренной [109] (зеленые символы) и рассчитанной по ЕКМС [106] (пустые символы) концентрации CO и экспериментально измеренного давления P_5 за отраженной УВ (серые символы) для смеси $0.00673\text{CH}_4 + 0.00075\text{CO}_2 + 0.79000\text{Ar} + 0.20252\text{Ne}$ при различных начальных условиях [109]: а — $T_5 = 2227$ К, $P_5 = 0.946$ бар; б — $T_5 = 2280$ К, $P_5 = 0.943$ бар; в — $T_5 = 2450$ К, $P_5 = 0.924$ бар. Отношение $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 9$

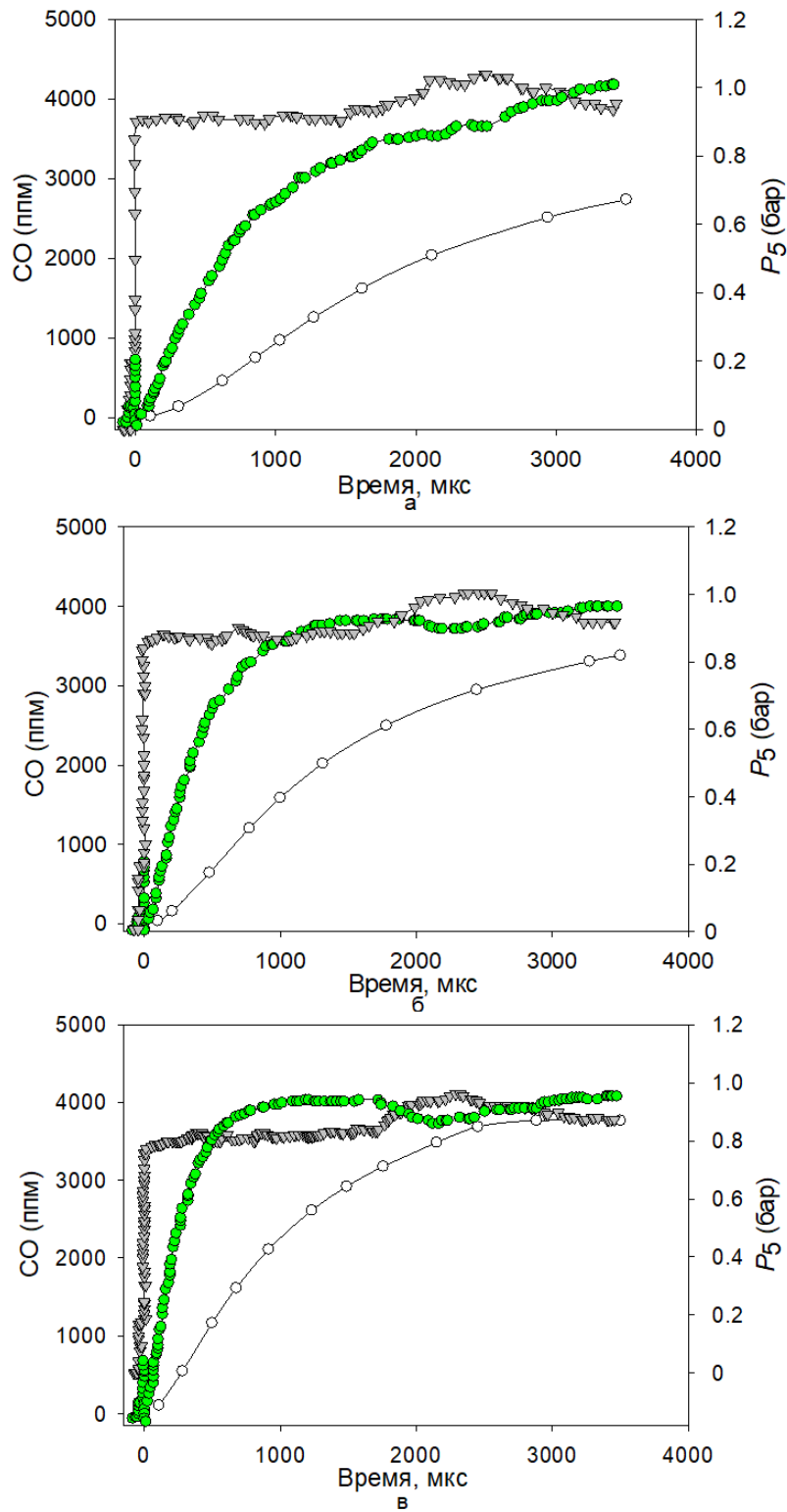


Рисунок 37 — Временные зависимости экспериментально измеренной [109] (зеленые символы) и рассчитанной по ЕКМС [106] (пустые символы) концентрации CO и экспериментально измеренного давления P_5 за отраженной УВ (серые символы) для смеси $0.00564\text{CH}_4 + 0.00187\text{CO}_2 + 0.79333\text{Ar} + 0.19916\text{Ne}$ при различных начальных условиях [109]: а — $T_5 = 2372$ К, $P_5 = 0.901$ бар; б — $T_5 = 2465$ К, $P_5 = 0.861$ бар; в — $T_5 = 2561$ К, $P_5 = 0.804$ бар. Отношение $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 3$

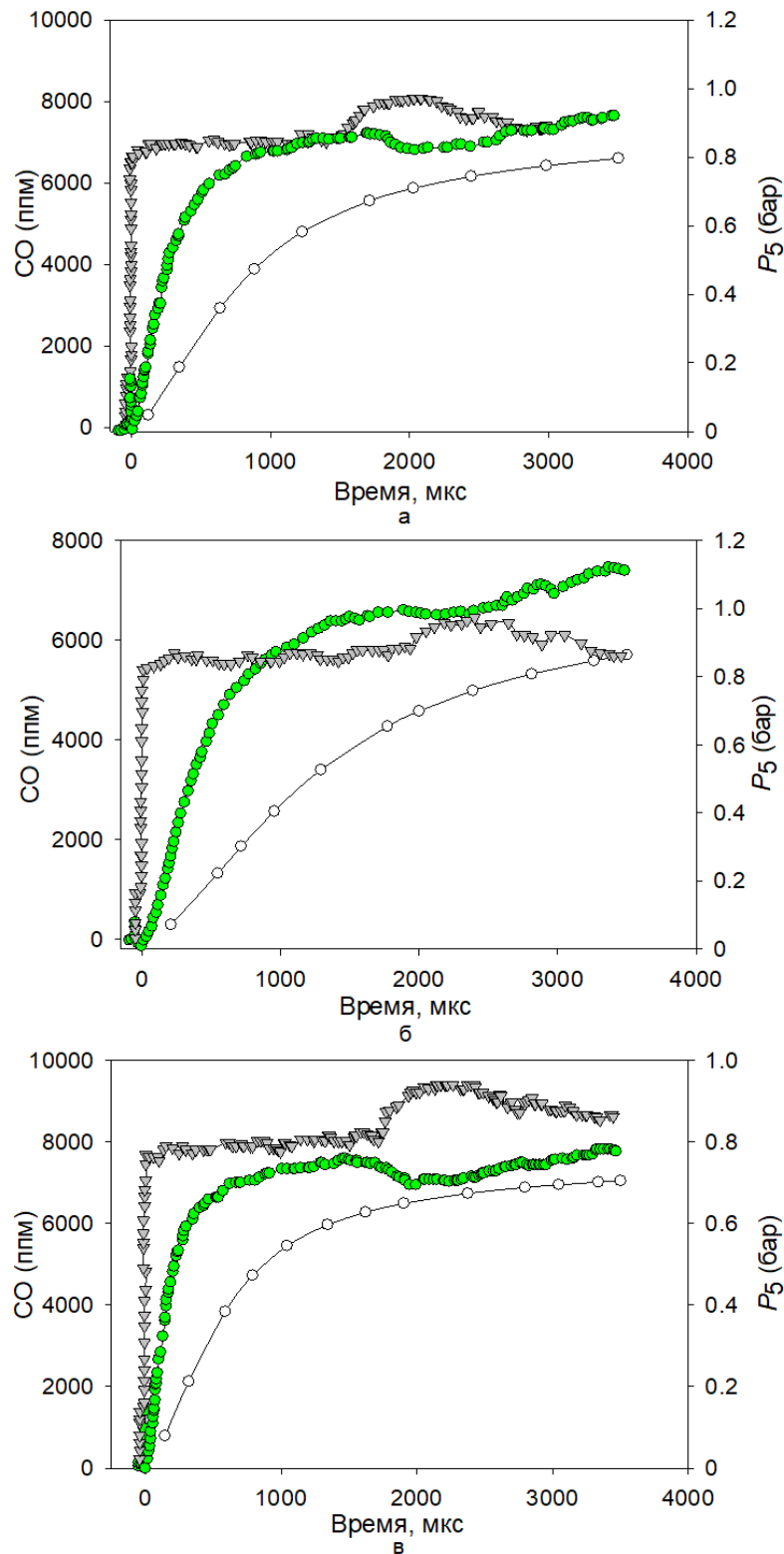


Рисунок 38 — Временные зависимости экспериментально измеренной [109] (зеленые символы) и рассчитанной по ЕКМС [106] (пустые символы) концентрации CO и экспериментально измеренного давления P_5 за отраженной УВ (серые символы) для смеси $0.00372\text{CH}_4 + 0.00372\text{CO}_2 + 0.79436\text{Ar} + 0.19820\text{Ne}$ при различных начальных условиях [109]: а — $T_5 = 2577 \text{ K}$, $P_5 = 0.826 \text{ бар}$; б — $T_5 = 2461 \text{ K}$, $P_5 = 0.850 \text{ бар}$; в — $T_5 = 2676 \text{ K}$, $P_5 = 0.781 \text{ бар}$. Отношение $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$

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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bachmann M., Völker S., Kleinekorte J., Bardow A. Syngas from what? Comparative life-cycle assessment for syngas production from biomass, CO₂, and steel mill off-gases // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. — 2023. — V. 11, № 14. — P. 5356–5366.
2. Sakthivel S. Perspectives on CO₂-free hydrogen production: insights and strategic approaches // *Energy and Fuels*. — 2024. — V. 38, № 21. — P. 20033–20056.
3. Hassan Q., Algburi S., Sameen A.Z. Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2024. — V. 50, № B. — P. 310–333.
4. Rasul M.G., Hazrat M.A., Sattar M.A., Jahirul M.I., Shearer M.J. The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications // *Energy Conversion and Management*. — 2022. — V. 272, № 3. — P. 116326–116334.
5. Zhang B., Zhang S.X., Yao R., Wu Y.H., Qiu J.S. Progress and prospects of hydrogen production: Opportunities and challenges // *Journal of Electronic Science and Technology*. — 2021. — V. 19, № 2. — 100080: 1–15.
6. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2020. — V. 45, № 7. — P. 3847–3869.
7. Parra D., Valverde L., Pino F.J., Patel M.K. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2019. — V. 101. — P. 279–294.
8. Havilah P.R. Sharma A.K., Govindasamy G., Matsakas L., Patel A. Biomass gasification in downdraft gasifiers: A technical review on production, up-gradation and application of synthesis gas // *Energies*. — 2022. — V. 15, № 11. — 3938: 1–19.
9. Monteiro E., Ramos A., Rouboa A. Fundamental designs of gasification plants for combined heat and power // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2024. — V. 196, № C. — 114305: 1–18.

10. Lewandowski W.M., Ryms M., Kosakowski W. Thermal biomass conversion: A review // *Processes*. — 2020. — V. 8, № 5. — 516: 1–48.
11. Hussien A.G.S., Polychronopoulou K. Review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction // *Nanomaterials*. — 2022. — V. 12, № 19. — 3400: 1–42.
12. Han B., Wang F., Zhang L. Syngas production from methane steam reforming and dry reforming reactions over sintering-resistant Ni@SiO₂ catalyst // *Research on Chemical Intermediates*. — 2020. — V. 46, № 3. — P. 1735–1748.
13. Tang R., Shang J., Qiu X. Origin, structural characteristics, and health effects of atmospheric soot particles: A review // *Current Pollution Reports*. — 2024. — V. 10, № 3. — P. 532–547.
14. Okafor R.A. Onosakponome E.O., Nyenke C.U., Amadi C.F. Soot pollution and pathological implications // *Journal of Applied Life Sciences International*. — 2022. — V. 25, № 4. — P. 19–25.
15. Niranjana R., Thakur A.K. The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on oxidative stress and inflammatory pathways // *Frontiers in Immunology*. — 2017. — V. 8. — 763: 1–20.
16. Aslam I., Roeffaers M.B.J. Carbonaceous nanoparticle air pollution: Toxicity and detection in biological samples // *Nanomaterials*. — 2022. — V. 12, № 22. — 3948: 1–27.
17. Ljungman P.L., Andersson N., Stockfelt L., Andersson E.M. Long-term exposure to particulate air pollution, black carbon, and their source components in relation to ischemic heart disease and stroke // *Environmental Health Perspectives*. — 2019. — V. 127, № 10. — 107012:1–12.
18. Schraufnagel D.E. The health effects of ultrafine particles // *Experimental and Molecular Medicine*. — 2020. — V. 52, № 3. — P. 311–318.
19. Mokashi M., Shirsath A.B., Çelik A., Lott P., Müller H., Deutschmann O. Methane pyrolysis in packed bed reactors: Kinetic modeling, numerical simulations, and experimental insights // *Chemical Engineering Journal*. — 2024. — V. 485. — 149684: 1–15.

20. Mokashi M., Shirsath A. B., Demir S., Çelik A., Lott P., Tischer S., Deutschmann O. Kinetics of thermal dry reforming of methane for syngas production and solid carbon capture // *Reaction Chemistry and Engineering*. — 2024. — V. 9, № 11. — P. 2902–2914.

21. Cho M., Oh W., Park N., Song H.H. Experimental study on the effects of gas additives on uncatalyzed partial oxidation of methane in a spark-ignition engine // *International Journal of Engine Research*. — 2025. — V. 26, № 2. — P. 149–160.

22. Nativel D., Herzler J., Fikri M., Schulz C. Effect of oxygenates on fuel-rich oxidation of CH₄: Shock-tube analysis with extinction, CO-concentration, and temperature measurements // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2024. — V. 40, № 1–4. — 105253: 1–6.

23. Nobili A., Cuoci A., Pejpichestakul W., Pelucchi M., Cavallotti C., Faravelli T. Modeling soot particles as stable radicals: a chemical kinetic study on formation and oxidation. Part I. Soot-formation in ethylene laminar premixed and counterflow diffusion flames // *Combustion and Flame*. — 2022. — V. 243. — 112073: 1–12.

24. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: Review of perovskite catalysts and membrane reactors // *Catalysis Reviews*. — 2020. — V. 63, № 1. — P. 1–67.

25. Alvarez-Galvan C., Melian M., Ruiz-Matas L., Eslava J.L., Navarro R.M., Ahmadi M., Fierro J.L.G. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts: Influence of support type, addition of rhodium, and preparation method // *Frontiers in Chemistry*. — 2019. — V. 7. — 104: 1–16.

26. Li L. Partial oxidation of methane to syngas via formate intermediate found for a ruthenium–rhenium bimetallic catalyst // *ACS Catalysis*. — 2021. — V. 11, № 7. — P. 3782–3789.

27. Gao Y., Wei Y., Sun W., Zhao G., Liu Y., Lu Y. Insight into deactivation of the carbon-/sintering-resistant Ni@ Silicalite-1 for catalytic partial oxidation of methane to syngas // *Fuel*. — 2022. — V. 320, № 1. — 123892: 1–10.

28. Hasanat A.U., Khoja A.H., Naeem N., Al-Anazi A., Liaquat R. Thermocatalytic partial oxidation of methane to syngas (H₂, CO) production using Ni/La₂O₃ modified

biomass fly ash supported catalyst // *Results in Engineering*. — 2023. — V. 19. — 101333: 1–12.

29. Zhang H., Sun Z., Hu Y.H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2021. — V. 149. — 111330: 1–8.

30. Meshksar M., Farsi M., Rahimpour M. R. Hydrogen production by steam reforming of methane over hollow, bulk, and co-precipitated Ni–Ce–Al₂O₃ catalysts: optimization via design of experiments // *Journal of the Energy Institute*. — 2023. — V. 110. — 101344: 1–11.

31. Choudhary V.R., Rajput A.M. Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO–CaO catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 1996. — V. 35, № 11. — P. 3934–3939.

32. Salhi N., Boulahouache A., Petit C., Kiennemann A., Rabia C. Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2011. — V. 36, № 17. — P. 11433–11439.

33. Schreiber A., Peschel A., Hentschel B., Zapp P. Life cycle assessment of power-to-syngas: comparing high temperature Co-electrolysis and steam methane reforming // *Frontiers in Energy Research*. — 2020. — V. 8. — 533850: 1–17.

34. Ok H.J., Park M.H., Moon D.J., Kim J.H., Park N.C., Kim Y.C. The influence of promoter on Ni (15)/La (5)/ γ -Al₂O₃ catalyst in CO₂-steam reforming of methane to syngas at high pressure // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2015. — V. 15, № 1. — P. 449–453.

35. Lavoie J.M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation // *Frontiers in Chemistry*. — 2014. — V. 2. — 81: 1–17.

36. Humphreys J., Lan R., Tao S. Development and recent progress on ammonia synthesis catalysts for Haber–Bosch process // *Advanced Energy and Sustainability Research*. — 2021. — V. 2, № 1. — 2000043: 1–23.

37. Gholami Z. Production of light olefins via Fischer-Tropsch process using iron-based catalysts: A review // *Catalysts*. — 2022. — V. 12, № 2. — 174: 1–31.

38. Liang D., Wang Y., Chen M. Dry reforming of methane for syngas production over noble metals modified M-Ni@ S-1 catalysts (M = Pt, Pd, Ru, Au) // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2024. — V. 51, № A. — P. 1002–1015.

39. Oni A.O., Anaya K., Giwa T., Di Lullo G., Kumar, A. Comparative assessment of blue hydrogen from steam methane reforming, autothermal reforming, and natural gas decomposition technologies for natural gas-producing regions // *Energy Conversion and Management*. — 2022. — V. 254. — 115245: 1–17.

40. Yadav S., Mondal S.S. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology // *Fuel*. — 2022. — V. 308. — 122057: 1–29.

41. Soleimani S., Lehner M. Tri-reforming of methane: Thermodynamics, operating conditions, reactor technology and efficiency evaluation — A review // *Energies*. — 2022. — V. 15, № 19. — 7159: 1–40.

42. Ding L., Wei J. Yu G. Special issue on coal gasification: Science and technology // *International Journal of Coal Science and Technology*. — 2020. — V. 7, № 3. — P. 419–421.

43. Makaryan I.A., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I.V. Non-catalytic partial oxidation of hydrocarbon gases to syngas and hydrogen: A systematic review // *Energies*. — 2023. — V. 16, № 6. — 2916: 1–23.

44. Shahabuddin M., Alam T. Gasification of solid fuels (coal, biomass and MSW): Overview, challenges and mitigation strategies // *Energies*. — 2022. — V. 15, № 12. — 4444: 1–20.

45. Kaczmarczyk R., Gurgul S. A thermodynamic analysis of heavy hydrocarbons reforming for solid oxide fuel cell application as a part of hybrid energy systems // *Energies*. — 2021. — V. 14, № 2. — 337: 1–11.

46. Mallick R., Prabu V. Energy, exergy, economic and environmental (4-E) analyses of plasma gasification steam cycle integrated molten carbonate fuel cell for hydrogen and power co-generation based on residual waste feedstocks // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2023. — V. 48, № 45. — P. 16971–16986.

47. Frenklach M., Wang H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth // Twenty-Third Symposium (International) on Combustion / Orleans: University of Orleans, 1991. — 1945 p.

48. Blanquart G., Pitsch H. Analyzing the effects of temperature on soot formation with a joint volume-surface-hydrogen model // Combustion and Flame. — 2009. — V. 156, № 8. — P. 1614–1626.

49. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C1–C2 hydrocarbon and oxygenated fuels // International Journal of Chemical Kinetics. — 2013. — V. 45, № 10. — P. 638–675.

50. Li Y., Zhou C.W., Somers K.P., Zhang K., Curran H.J. The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene // Proceedings of the Combustion Institute. — 2017. — V. 36, № 1. — P. 403–411.

51. Zhou C.W., Li Y., O'Connor E., Curran, H.J. A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation // Combustion and Flame. — 2016. — V. 167. — P. 353–379.

52. Burke U., Metcalfe W.K., Burke S.M., Heufer K.A., Dagaut P., Curran H.J. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation // Combustion and Flame. — 2016. — V. 165. — P. 125–136.

53. Burke S.M. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements // Combustion and Flame. — 2015. — V. 162, № 2. — P. 296–314.

54. Burke S.M., Metcalfe W., Herbinet O., Battin-Leclerc F. An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors // Combustion and Flame. — 2014. — V. 161, № 11. — P. 2765–2784.

55. Kéromnès A. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures // Combustion and Flame. — 2013. — V. 160, № 6. — P. 995–1011.

56. Агафонов Г.Л., Власов П.А., Смирнов В.Н. Образование сажи при пиролизе бензола, метилбензола и этилбензола в ударных волнах // Кинетика и катализ. — 2011. — Т. 52, № 3. — С. 368–381.

57. Гейдон А., Герл И. Ударная труба в химической физике высоких температур. — Москва: Мир, 1966. — 428 с.

58. Haynes B.S., Wagner H.G. Soot formation // Progress in Energy and Combustion Science. — 1981. — V. 7, № 4. — P. 229–273.

59. Hulst H.C., van de Hulst H.C. Light scattering by small particles. — Chelmsford: Courier Corporation, 1981. — 470 p.

60. Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.A. Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification // International Journal of Hydrogen Energy. — 2016. — V. 41, № 41. — P. 18329–18338.

61. URL: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin> (дата обращения 11.03.2025).

62. Frenklach M. Computer modeling of infinite reaction sequences: a chemical lumping // Chemical Engineering Science. — 1985. — V. 40, № 10. — P. 1843–1849.

63. Frenklach M., Taki S., Matula R.A. A conceptual model for soot formation in pyrolysis of aromatic hydrocarbons // Combustion and Flame. — 1983. — V. 49, № 1–3. — P. 275–282.

64. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons // Combustion and Flame. — 2000. — V. 121, № 1–2. — P. 122–136.

65. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combustion and Flame. — 1997. — V. 110, № 1–2. — P. 173–221.

66. Frenklach M., Wang H. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models — Ed. by H. Bockhorn // Berlin: Springer-Verlag, 1994. — P. 162–190. — 591 p.

67. Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // Proceedings of the Combustion Institute. — 2005. — V. 30, № 1. — P. 1397–1405.

68. Deuflhard P., Wulkow M. Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable // *Impact of Computing in Science and Engineering*. — 1989. — V. 1, № 3. — P. 269–301.

69. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // *Кинетика и катализ*. — 2015. — Т. 56, № 1. — С. 15–35.

70. URL: https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/Version0_2/Mech.txt (дата обращения 12.02.2025).

71. Agafonov G.L., Mikhailov D.I., Smirnov V.N., Tereza A.M., Vlasov P.A., Zhiltsova I.V. Shock tube and modeling study of chemical ionization in the oxidation of acetylene and methane mixtures // *Combustion Science and Technology*. — 2016. — V. 188, № 11–12. — P. 1815–1830.

72. Skjoth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Østberg M., Johannessen J.T., Livbjerg H., Jensen A.D., Christensen T.S. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // *Combustion and Flame*. — 2004. — V. 136, № 1–2. — P. 91–128.

73. Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2005. — V. 30, № 1. — P. 1397–1405.

74. Frenklach M., Warnatz J. Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame // *Combustion Science and Technology*. — 1987. — V. 51, № 4–6. — P. 265–283.

75. URL: <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html> (дата обращения 12.02.2025).

76. Correa C., Niemann H., Schramm B., Warnatz J. Reaction mechanism reduction for higher hydrocarbons by the ILDM method // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2000. — V. 28, № 2. — P. 1607–1614.

77. Vlasov P.A., Zhiltsova I.V., Smirnov V.N., Tereza A.M., Agafonov G.L., Mikhailov D.I. Chemical ionization of n-hexane, acetylene, and methane behind reflected

shock waves // *Combustion Science and Technology*. — 2018. — V. 190, № 1. — P. 57–81.

78. 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.

79. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2005. — V. 34, № 3. — P. 757–1397.

80. Davidson D.F., Hanson R.K., Bowman C.T. Revised values for the rate coefficients of ethane and methane decomposition // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 1995. — V. 27, № 3. — P. 305–308.

81. Wang S., Davidson D.F., Hanson R.K. Improved shock tube measurement of the $\text{CH}_4 + \text{Ar} = \text{CH}_3 + \text{H} + \text{Ar}$ rate constant using UV cavity-enhanced absorption spectroscopy of CH_3 // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2016. — V. 120, № 28. — P. 5427–5434.

82. Simmie J.M. Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2003. — V. 29, № 6. — P. 599–634.

83. Wu Y. Understanding the antagonistic effect of methanol as a component in surrogate fuel models: A case study of methanol/n-heptane mixtures // *Combustion and Flame*. — 2021. — V. 226. — P. 229–242.

84. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H. A chemical kinetic perspective on the low-temperature oxidation of propane/propene mixtures through experiments and kinetic analyses // *Combustion and Flame*. — 2021. — V. 223. — P. 361–375.

85. Nagaraja S.S., Liang J., Dong S., Panigrahy S. A hierarchical single-pulse shock tube pyrolysis study of C₂–C₆ 1-alkenes // *Combustion and Flame*. — 2020. — V. 219. — P. 456–466.

86. Lokachari N., Panigrahy S., Kukkadapu G., Kim G., Vasu S.S., Pitz W.J., Curran H. The influence of iso-butene kinetics on the reactivity of di-isobutylene and iso-octane // *Combustion and Flame*. — 2020. — V. 222. — P. 186–195.

87. Panigrahy S., Liang, J., Nagaraja S.S., Curran H. A comprehensive experimental and improved kinetic modeling study on the pyrolysis and oxidation of propyne // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2021. — V. 38, № 1. — P. 479–488.

88. Mohamed A.A.E.S. An experimental and kinetic modeling study of the auto-ignition of natural gas blends containing C1–C7 alkanes // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2021. — V. 38, № 1. — P. 365–373.

89. Nagaraja S. S. A single pulse shock tube study of pentene isomer pyrolysis // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2021. — V. 38, № 1. — P. 881–889.

90. Nagaraja S. S. A pyrolysis study of allylic hydrocarbon fuels // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 2020. — V. 52, № 12. — P. 964–978.

91. Dong S. A comparative reactivity study of 1-alkene fuels from ethylene to 1-heptene // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2021. — V. 38, № 1. — P. 611–619.

92. Dong S. A comprehensive experimental and kinetic modeling study of 1-and 2-pentene // *Combustion and Flame*. — 2021. — V. 223. — P. 166–180.

93. Caliot C., Flamant G., Patrianakos G., Kostoglou M., Konstandopoulos A.G. Two-dimensional model of methane thermal decomposition reactors with radiative heat transfer and carbon particle growth // *American Institute of Chemical Engineers Journal*. — 2012. — V. 58, № 8. — P. 2545–2556.

94. Hidaka Y., Sato K., Henmi Y., Tanaka H., Inami K. Shock-tube and modeling study of ethane pyrolysis and oxidation // *Combustion and Flame*. — 1999. — V. 118, № 3. — P. 340–358.

95. Nativel D., Shu B., Herzler J., Fikri M., Schulz C. Shock-tube study of methane pyrolysis in the context of energy-storage processes // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2019. — V. 37, № 1. — P. 197–204.

96. Агафонов Г.Л., Билера И.В., Власов П.А., Жильцова И.В., Колбановский Ю.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. Единая кинетическая модель сажеобразования

при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Кинетика и катализ. — 2016. — Т. 57, № 5. — С. 571–587.

97. 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.

98. 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.

99. 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.

100. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Utilization of CO_2 in non-catalytic dry reforming of C_1 – C_4 hydrocarbons // Journal of CO_2 Utilization. — 2021. — V. 47. — 101490: 1–10.

101. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C_1 – C_4 // Нефтехимия. — 2021. — Т. 61, № 4. — С. 520–531.

102. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Y.S., Ozerskii A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // Chemical Engineering Research and Design. — 2021. — V. 175. — P. 250–258.

103. Савченко В.И., Зимин Я.С., Бузилло Э., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. О равновесном составе продуктов в некаталитических процессах конверсии углеводородов // Нефтехимия. — 2022. — Т. 62, № 3. — С. 375–386.

104. Arutyunov V., Savchenko V., Sedov I., Nikitin A. Non-catalytic gas phase oxidation of hydrocarbons // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2022. — V. 24, № 1. — P. 13–20.

105. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. Некаталитические процессы получения синтез-газа и возможности снижения

эмиссии CO₂ в окружающую среду // Журнал прикладной химии. — 2022. — Т. 95, № 8. — С. 1045–1053.

106. Akhunyanyan 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 H₂, H₂O, CO, and CO₂ additives taking into account the formation of soot particles // Kinetics and Catalysis. — 2024. — V. 65, № 5. — P. 421–439.

107. Ziegler-Devin I., Fournet R., Marquaire P-M. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part III: Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2007. — V. 79, № 1–2. — P. 268–277.

108. Ахуньянов А.Р., Власов П.А., Смирнов В.Н., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Влияние добавок СО и СО₂ на образование синтез-газа при паровой конверсии метана из продуктов газификации биомассы // Горение и взрыв. — 2024. — Т. 17, № 1. — С. 49–64.

109. Rudolph C., Grégoire C.M., Cooper S.P., Alturaifi S.A., Mathieu O., Petersen E.L., Atakan B. Shock-tube study on high-temperature CO formation during dry methane reforming // Proceedings of the Combustion Institute. — 2023. — V. 39, № 1. — P. 715–724.