

О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ, ПАРОВОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ

© 2021 г. Э. Бузилло¹, В. И. Савченко², В. С. Арутюнов^{1,2,3,*}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

³ Федеральный исследовательский центр химической физики Российской академии наук, Москва, 119991 Россия

*E-mail: v_arutyunov@mail.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2021 г.

После доработки 30 июля 2021 г.

Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

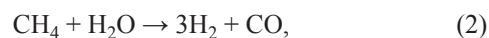
Проведено детальное кинетическое моделирование некаталитических процессов термического пиролиза метана, его паровой и углекислотной конверсии. Показана практически полная идентичность кинетики конверсии метана в этих процессах. Данный факт позволяет утверждать, что в диапазоне температур 1400–1800 К во всех рассматриваемых процессах начальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными по пиролизу метана. Для рассматриваемого температурного интервала в приближении кинетики первого порядка получены аррениусовские выражения (предэкспоненциальные множители и энергия активации) для скорости конверсии метана в указанных процессах, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов.

Ключевые слова: природный газ, метан, синтез-газ, пиролиз, паровая конверсия, углекислотная конверсия

DOI: 10.31857/S0028242121060071

Природный газ, включая его нетрадиционные разновидности, прежде всего, сланцевый газ и газовые гидраты, является основным ресурсом углеводородов для мировой экономики [1, 2], что диктует необходимость повышения эффективности его конверсии в наиболее востребованные химические продукты и моторные топлива. Основой современных крупнотоннажных процессов химической конверсии природного газа являются его пиролиз и конверсия в синтез-газ [3]. Наряду с традиционным процессом каталитической паровой конверсии природного газа в синтез-газ [4, 5] в последнее время растет интерес к альтернативным процессам получения синтез-газа, в том числе автотермическому риформингу (Auto-thermal Reforming – ATR) [6], окислительному пиролизу с одновременным

получением ацетилена и синтез-газа [7], некаталитическим окислительным процессам фильтрационной [8, 9] и матричной конверсии [10, 11]. Помимо собственно парциального окисления метана важнейшими стадиями всех этих газофазных процессов являются пиролиз метана и его взаимодействие с продуктами окислительной конверсии – парами воды и углекислым газом:



Кинетике и термодинамике каталитических процессов паровой и углекислотной конверсии метана в последние годы было посвящено большое число

работ, например [12, 13]. Гораздо менее исследованы некаталитические процессы паровой и углекислотной конверсии метана. Во всяком случае, нам не удалось найти сколько-нибудь содержательных работ по кинетике этих процессов в рассматриваемом диапазоне условий. Проведенный нами ранее кинетический анализ процессов паровой [14] и углекислотной конверсии метана [15] показал, что в обоих случаях конверсия метана и образование водорода начинаются значительно раньше конверсии H_2O и CO_2 , соответственно (рис. 1).

Кинетический анализ этих процессов позволил сделать предположение, что в исследуемом диапазоне температур 1400–1800 К несмотря на присутствие H_2O и CO_2 первоначальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз с образованием водорода, этилена и ацетилена. Последний, в силу своей термодинамической стабильности в данном температурном интервале, является основным углеводородным продуктом пиролиза метана, а в ходе процессов паровой и углекислотной конверсии его концентрация достигает значительной величины. Заметная конверсия паров воды и углекислого газа начинается только после появления ацетилена в продуктах (рис. 1) и происходит в результате их взаимодействия с атомами $\text{H}^\bullet$, образующимися при пиролизе метана и в последующей реакции радикалов $\text{OH}^\bullet$ с ацетиленом [15].

Серьезным аргументом в пользу данного механизма некаталитического парового и углекислотного риформинга метана может стать сопоставление скорости конверсии метана в этих процессах со скоростью его термического пиролиза в данных условиях. В настоящей работе такое сопоставление для давления 1 атм было проведено на основе детального кинетического моделирования рассматриваемых процессов. Были также получены аррениусовские выражения для скорости указанных процессов конверсии метана в рассматриваемом температурном интервале, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для анализа кинетики рассматриваемых процессов и получения аррениусовских выражений, описывающих скорость конверсии метана при их

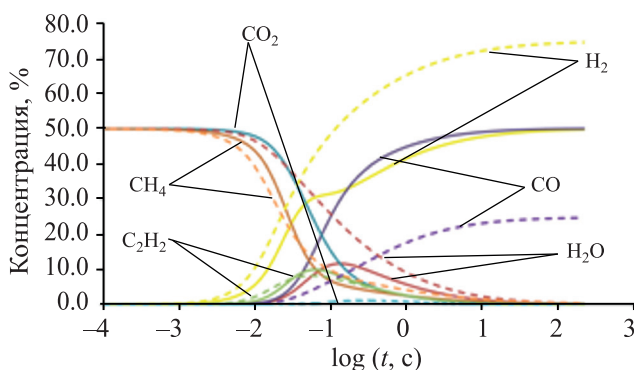


Рис. 1. Расчет кинетики углекислотной (сплошные линии) и паровой (пунктирные линии) конверсии метана в изотермических условиях при $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$ и $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1:1$. $T = 1600$ К [15].

протекании, было проведено их кинетическое моделирование при давлении 1 атм в диапазоне температур 1400–1800 К с интервалом 100 К. Моделирование проводили с использованием хорошо зарекомендовавшего себя для данных условий детального кинетического механизма *AratcoMech3.0* [16], используя стандартный программный пакет *ANSYS Chemkin-Pro*.

Для получения аррениусовских выражений, описывающих скорость конверсии метана в каждом из рассматриваемых процессов, на основе детального расчета его кинетики при каждой конкретной температуре подбирали выражение, наиболее точно описывающее конверсию метана. Подбор проводили на основе выражения константы скорости первого порядка, хорошо выполняющегося для конверсии метана в этих условиях [17–19]. С использованием пакета *Curve Fitting Toolbox* программного обеспечения *MATLAB* был проведен экспоненциальный фитинг кинетики изменения концентрации метана, полученной на основе детального кинетического механизма. Для подбора использован метод наименьших квадратов, алгоритм «Trust-Region». Для фитинга применяли результаты моделирования только в интервале значений конверсии метана от 20 до 70%, так как начальная и конечная стадии этих сложных радикальных процессов уже не описываются простой кинетикой первого порядка.

На основании полученных в результате фитинга выражений для констант скорости конвер-

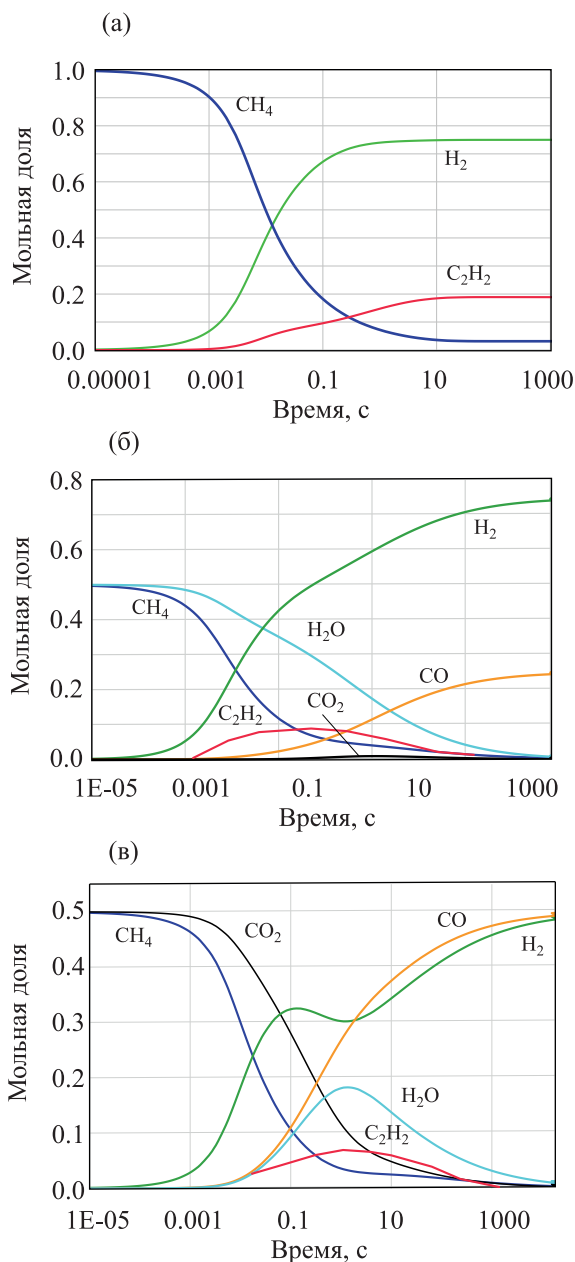


Рис. 2. Кинетика изменения мольной доли реагентов и продуктов при пиролизе (а), паровой конверсии (б) и углекислотной конверсии метана (в). Расчет на основе механизма AgamcoMech 3.0. $T = 1700$ К, $P = 1$ атм.

сии метана в интервале 1400–1800 К для каждого исследуемого процесса были получены значения эффективной энергии активации $E_{\text{эфф}}$, и предэкспоненциального фактора k_0 как, соответственно, умноженный на газовую постоянную R угловой коэффициент и ордината точки пересечения линей-

ного графика аррениусовской зависимости с осью ординат.

$$\ln k = \ln k_0 - E_{\text{эфф}}/RT,$$

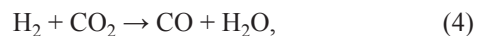
где k – константа скорости, с^{-1} ; k_0 – предэкспоненциальный фактор, с^{-1} ; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8.314$ Дж/моль К); T – температура, К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование процессов конверсии метана

В работах [14, 15] нами было сформулировано предположение о том, что процессы паровой и углекислотной конверсии метана протекают через стадию его предварительного термического пиролиза в ацетилен. В работах [15, 20] этот вывод был обобщен и на более тяжелые гомологи метана. Для обоснования этого вывода в данной работе было проведено сопоставление кинетики конверсии метана в процессах паровой и углекислотной конверсии метана с кинетикой его конверсии при термическом пиролизе. На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости изменения концентрации реагентов и продуктов при пиролизе, паровой и углекислотной конверсии метана. Их сопоставление показывает, что во всех рассматриваемых случаях конверсия метана протекает практически одинаково и за одно и то же время, что более наглядно демонстрирует рис. 3, а основным, наряду с водородом, продуктом, накапливающимся на начальной стадии, является ацетилен.

При паровой и углекислотной конверсии изменение концентрации воды и углекислого газа, соответственно, протекает с заметным отставанием от изменения концентрации метана. При углекислотной конверсии метана образовавшийся в результате пиролиза метана водород вступает в обратную реакцию водяного газа



что приводит к росту концентрации паров воды. Однако вследствие наличия в системе еще не прореагировавшего метана, а также в результате прямой реакции водяного газа



концентрация паров воды проходит через максимум и затем быстро снижается практически до нуля.

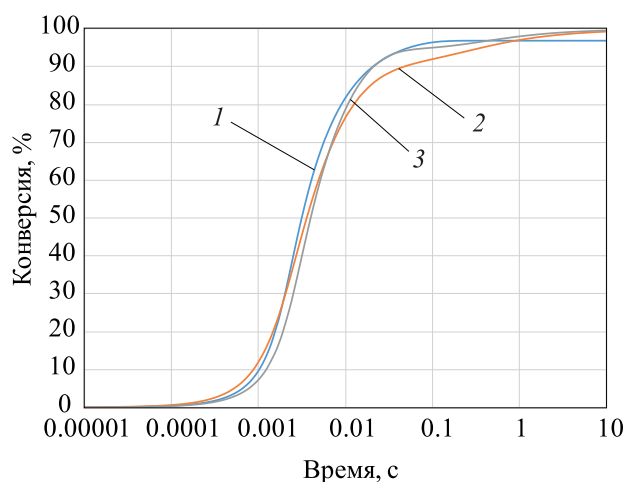


Рис. 3. Конверсия метана при пиролизе (1), паровой (2) и углекислотной конверсии (3). Расчет на основе модели AramcoMech 3.0. $P = 1$ атм. $T = 1700$ К.

Результаты, аналогичные представленным на рис. 3, были получены при сопоставлении рассматриваемых процессов конверсии метана для всех температур в диапазоне 1400–1800 К. Сопоставление кинетики конверсии метана в трех рассматриваемых процессах (рис. 3) не оставляет сомнений в ее идентичности. Присутствие паров воды и диоксида углерода вносит лишь незначительные изменения в конверсию метана в этих процессах.

Вывод аппроксимирующих выражений для констант скорости конверсии метана

Анализ литературных данных по пиролизу метана в рассматриваемом нами диапазоне условий [17–19] показывает возможность их аппроксимации на основе уравнения реакции первого порядка. В наших предыдущих работах [14] и [20] было показано, что в присутствии H_2O и CO_2 конверсия метана не зависит от их концентрации. Это является прямым следствием того, что паровая и углекислотная конверсия метана протекают не в результате его непосредственного взаимодействия с H_2O или CO_2 , а при их взаимодействии с продуктами его термического пиролиза, конверсия метана и в этих процессах допускает аппроксимацию уравнением реакции первого порядка.

Для получения аппроксимирующих выражений, описывающих температурную зависимость скорости рассматриваемых процессов конверсии метана

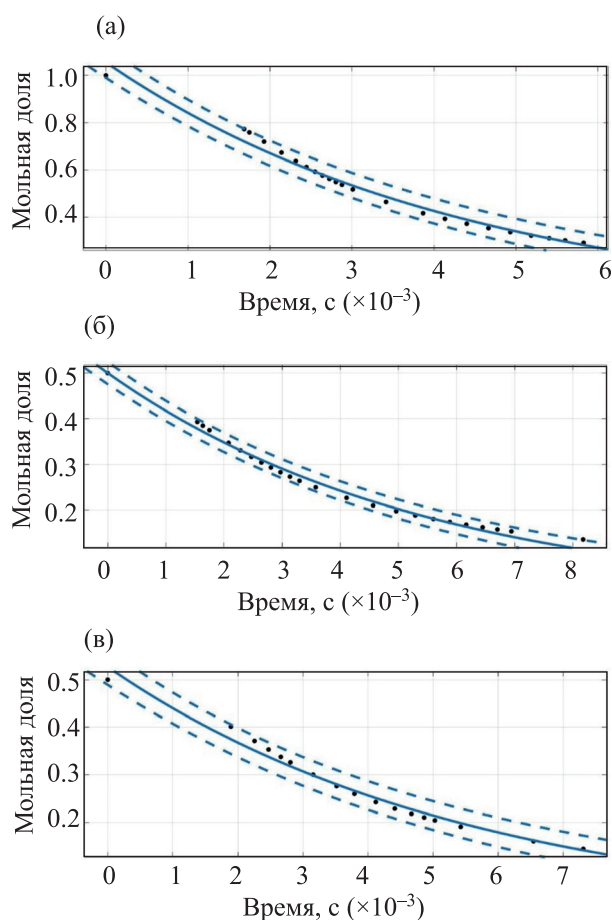


Рис. 4. Кинетика изменения мольной доли метана при моделировании процессов его пиролиза (а), паровой (б) и углекислотной (в) конверсии. $T = 1700$ К. $P = 1$ атм. Символы – результаты расчета по механизму AramcoMech 3.0, сплошная линия – аппроксимирующая кривая, пунктирные линии – пределы доверительного интервала (95%) аппроксимирующей функции.

в исследуемом интервале температур 1400–1800 К при $P = 1$ атм был проведен фитинг результатов детального моделирования на основе температурной зависимости Аррениуса. На рис. 4 представлены примеры такого фитинга для всех трех процессов при $T = 1700$ К. Как уже отмечалось, для фитинга брали результаты моделирования только в интервале значений конверсии от 20 до 70%, так как начальная и конечная стадии этих сложных радикальных процессов не описываются простой кинетикой первого порядка.

Приведенные на рис. 4 результаты показывают, что аппроксимация на основе экспоненциального фитинга вполне удовлетворительно описывает рассматриваемые процессы. На основании получен-

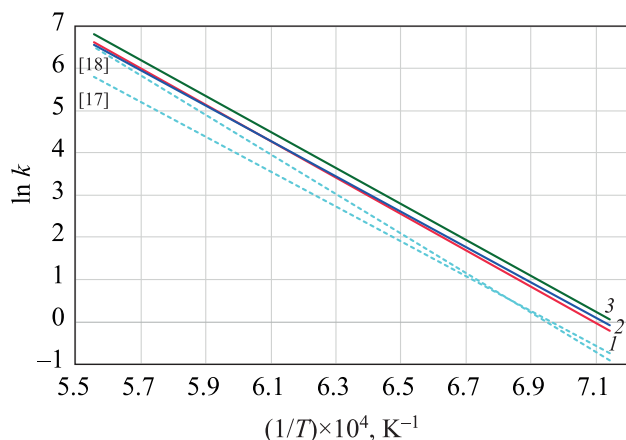
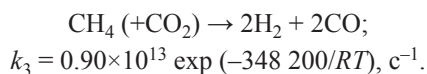
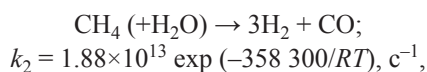
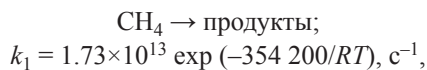


Рис. 5. Сравнение полученной кинетическим моделированием температурной зависимости констант скорости превращения метана (сплошные линии) в процессах паровой конверсии (1), пиролизе (2) и углекислотной конверсии (3) с экспериментальной температурной зависимостью констант скорости пиролиза метана (пунктирные линии) [17, 18].

ных для каждой температуры параметров аппроксимирующей функции в предположении константы скорости первого порядка были получены аррениусовские выражения для скорости рассматриваемых процессов (энергия активации в Дж/моль):



Поскольку в данном случае все рассматриваемые процессы конверсии метана формально протекают как мономолекулярные, и, при наличии второго реагента, их скорость не зависит от его концентрации, реагент взят в скобки и только обозначает конкретный процесс и баланс образующихся при этом продуктов.

Выражения, полученные фитингом результатов кинетического моделирования, можно сопоставить с выражением для константы скорости пиролиза метана, полученным на основе анализа большого массива экспериментальных данных в диапазоне температур 1100–1700 К в работах [18, 19]:



$$k_1 = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{13} \exp[-(343\,100 \pm 12\,600)/RT], \text{ c}^{-1}.$$

Следует отметить, что для скорости конверсии паров H_2O в процессе паровой конверсии метана аналогичным фитингом результатов детального кинетического моделирования в также хорошо выполняющемся в данном случае приближении реакции первого порядка было получено выражение:

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 0.12 \times 10^{13} \exp(-362\,120/RT), \text{ c}^{-1}.$$

А для скорости реакции первого порядка конверсии CO_2 в процессе углекислотной конверсии метана было получено выражение

$$k_{\text{CO}_2} = 0.14 \times 10^{13} \exp(-339\,720/RT), \text{ c}^{-1}.$$

Константы скорости конверсии обоих реагентов в соответствующих процессах очень близки, однако обращает на себя внимание, что при практически одинаковых предэкспоненциальных множителях эффективная энергия активации конверсии диоксида углерода немного ниже, чем конверсии паров воды, несмотря на более благоприятную термодинамику паровой конверсии метана по сравнению с углекислотной. Это также является следствием отсутствия прямого взаимодействия этих молекул с метаном, что вполне возможно в такой сложной кинетической системе.

На рис. 5 в аррениусовских координатах представлены полученные в результате кинетического моделирования выражения для констант скорости всех трех исследованных процессов конверсии метана. Можно отметить, что они практически совпадают между собой и в пределах точности их определения вполне согласуются с результатами экспериментов по пиролизу метана в данном температурном диапазоне.

Очевидно, что полученные кинетическим моделированием значения эффективной энергии активации всех трех рассматриваемых процессов конверсии метана практически совпадают. Небольшое, на уровне ~4 кДж/моль, различие скорее всего, связано с определенным произволом в выборе конкретных аппроксимирующих выражений для описания расчетных результатов, и вряд ли имеет какой-либо реальный смысл. Таким образом, полученные результаты можно рассматривать как кинетическое доказательство выдвинутого в [14, 15]

предположения о том, что в области температур 1400–1800 К все рассматриваемые процессы конверсии метана протекают через стадию его термического пиролиза.

Стоит обратить внимание на то, что во всех рассмотренных случаях эффективная энергия активации конверсии метана значительно, почти на 100 кДж/моль, ниже энергии разрыва первой С–Н-связи в молекуле метана $E_{\text{СН}_3-\text{Н}} = 432.4$ кДж/моль [21]. Видимо, значительная часть этого различия связана с радикально-цепным характером пиролиза метана в этих условиях, которое приводит к его автоускорению, что отражается на величине эффективной энергии активации. Ускоряющее влияние на пиролиз метана таких его продуктов, как ацетилен и этилен, было показано экспериментально [17].

Более низкое значение энергии активации пиролиза метана, полученное в экспериментальных работах, вполне естественно и может быть вызвано следующими причинами:

- наличием в исследуемом реальном газе примеси более тяжелых углеводородов, имеющих значительно более низкую энергию активации пиролиза;
- вкладом в экспериментальные результаты имеющих значительно более низкую энергию активации гетерогенных процессов, протекающих на поверхности лабораторных реакторов, которые, как правило, имеют небольшие размеры и, соответственно, высокое отношение площади поверхности к объему.

Немного более низкая экспериментальная скорость пиролиза метана может быть вызвана снижением скорости его конверсии из-за ухода части активных радикалов в процессы образования более тяжелых продуктов и сажи, которые не учитывает используемая в данном исследовании кинетическая модель.

Таким образом, кинетическое моделирование рассмотренных процессов конверсии метана убедительно подтверждает единый механизм их начальной стадии, определяемой процессом пиролиза метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставление результатов детального кинетического моделирования процессов термического

пиролиза метана, а также его паровой и углекислотной конверсии показало практически полную идентичность кинетики конверсии метана, что позволяет рассматривать это как доказательство того, что в диапазоне температур 1400–1800 К первоначальной стадией конверсии метана является его термический пиролиз, на который слабо влияет присутствие H_2O и CO_2 . Полученные результаты вполне согласуются с экспериментальными данными по пиролизу метана. Получены аррениусовские выражения для скорости конверсии метана в указанных процессах в рассматриваемом температурном интервале, которые могут быть полезны для предварительных оценок и инженерных расчетов при практической реализации процессов переработки природного газа.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бузилло Эммануэль (Bussilo Emmanuel) – бакалавр по спец. «Химическая инженерия», Римский Университет «Сапиенца», магистрант Российского государственного университета нефти и газа (национального исследовательского университета) имени И.М. Губкина. ORCID 0000-0002-3456-0351

Савченко Валерий Иванович, д.х.н., профессор, гл. научный сотрудник Института проблем химической физики. ORCID 0000-0001-9823-6844

Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф., гл. науч. сотрудник Федерального исследовательского центра химической физики им. Н. Н. Семенова РАН и Института проблем химической физики РАН, проф. Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. ORCID 0000-0003-0339-0297

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук. Номер темы ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (Номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3). Номер темы ФИЦ ХФ РАН 0082-2019-0014 (Номер госрегистрации АААА-А20-120020590084-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Energy Outlook 2035: February 2015. URL: <http://www.bp.com/energyoutlook> (дата обращения 10.03.2021).

2. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804 [Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 8. P. 777–804. <https://doi.org/10.1070/RCR4723>].
3. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. Анализ зарубежных промышленных технологий по переработке углеводородных газов и оценка перспектив их реализации в нефтегазохимическом комплексе России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2013. № 11. С. 3–12.
4. Rostrup-Nielsen J.R. Syngas in perspective // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 243–247. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00454-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0)
5. Махлин В.А., Цецерук Я.Р. Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Хим. пром. сегодня. 2010. № 3. С. 6–17.
6. Dybkjær Ib, Aasberg-Petersen K. Synthesis gas technology large-scale applications // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 607–612. <https://doi.org/10.1002/cjce.22453>
7. Zhang Q., Wang J., Wang T. Enhancing the acetylene yield from methane by decoupling oxidation and pyrolysis reactions: A Comparison with the partial oxidation process // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. № 30. P. 8383–8394. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00817>
8. Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V. Conversion of methane to synthesis gas in a non-premixed reversed-flow porous bed reactor: A kinetic modeling // Chem. Eng. Proc. Proc. Intensification 2017. V. 122. P. 473–486. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.014>
9. Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M. Experimental investigation of reverse flow porous medium reactor with premixed and non-premixed flames // Chem. Eng. J. 2021. V. 425. 130178. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
10. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V. 3D Matrix Burners: A Method for small-scale syngas production // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53 (5). P. 1754–1759. <https://doi.org/10.1021/ie4022489>
11. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N. New conceptions for small-scale GTL // Chem. Eng. J. 2015. V. 282. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.082>
12. Al-Sayari S.A. Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas // The Open Catalysis J.. 2013. V. 6. P. 17–28. <https://doi.org/10.2174/1876214X20130729001>
13. Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N., Khajenoori M. Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation // J. Nat. Gas Chem. 2012. V. 21. P. 694–702. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60421-0](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60421-0)
14. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Sedov I.V., Ozerskii A.A., Arutyunov V.S. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // Chem. Eng. Sci., 2019. V. 207. P. 744–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>
15. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons at 1400–1800 K // J. of CO₂ Utilization. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
16. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism Downloads. [электронный ресурс]. URL: <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/#> (дата обращения 09.05.2021)
17. Арутюнов В.С., Веденеев В.И. Пиролиз метана в области температур 1000–1700 К // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663–2684 [Arutyunov V.S., Vedeneev V.I. Pyrolysis of methane in the temperature range 1100–1700 K // Russ. Chem. Reviews. 1991. V. 60. P. 1384–1397. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n12ABEH001154>
18. Kevorkian V., Heath C.E., Boudart M. The decomposition of methane in shock waves // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 8. P. 964–968. <https://doi.org/10.1021/j100837a002>
19. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Мошкина Р.И., Ушаков В.А. Пиролиз метана в статических условиях в области температур 1100–1400 К // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 267–273 [Arutyunov V.S., Vedeneev V.I., Moshikina R.I., Ushakov V.A. Pyrolysis of methane under static conditions at 1100–1400 K // Kinetics and Catalysis. 1991. V. 32. № 2. P. 234–240].
20. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. Некаталитическая паровая конверсия углеводородов C₁–C₄ // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520–531. [Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. Non-Catalytic Steam Reforming of C₁–C₄ Hydrocarbons // Petrol. Chemistry, 2021. V. 61. № 7. P. 762–772. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070021>].
21. Ruscic B. Active thermochemical tables: sequential bond dissociation enthalpies of methane, ethane, and methanol and the related thermochemistry // J. Phys. Chem. A 2015. V. 119. № 28, P. 7810–7837. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b01346>