

УДК 544.427

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ
МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ В РЕАКТОРЕ С ОБРАЩАЕМЫМ ПОТОКОМ**

© 2024 г. С. С. Костенко*, А. Н. Иванова, А. А. Карнаух, Е. В. Полианчик

*Федеральный Исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской Академии наук, Черноголовка, Россия***E-mail: kostsv@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2023

После доработки 16.01.2024

Принята в печать 22.01.2024

Проведено численное моделирование окислительно-паровой конверсии метана в синтез-газ в реакторе фильтрационного горения без предварительного смешения реагентов с обращаемым потоком метанопаровой смеси и непрерывной подачи кислорода в центр реактора. Расчет проведен для мольных отношений кислород/метан 0.47 и пар/метан 0.5 в параметрической области, близкой к пределу реализации схемы. Рассмотрены различные режимы инициирования и управления обращением потока, получены количественные и качественные зависимости температуры горения и состава продуктов реакции от характеристик процесса. Сравнение параметров установившегося циклического режима конверсии с предсказанными по равновесной модели показывает, что кинетические ограничения приводят к более высокой температуре горения и неполному превращению метана. При высокой температуре конверсия протекает с образованием сажи и последующей реакцией ее с водяным паром.

Ключевые слова: конверсия метана, синтез-газ, инициирование процесса, фильтрационное горение.

DOI: 10.31857/S0207401X24080065**ВВЕДЕНИЕ**

Синтез-газ (смесь водорода и окиси углерода) находит широкое применение в промышленности, так как является промежуточным продуктом в производстве основных многотоннажных продуктов химического синтеза. Синтез-газ получают при частичном окислении (газификации) угля, биомассы и других топлив, но основным способом является переработка природного газа. В настоящее время в мире существуют различные технологии переработки природного газа, которые имеют свои преимущества и недостатки [1].

Основными технологиями считаются паровая, окислительная (парциальное окисление метана) и уголекислотная конверсии, которые протекают в различных реакторах с использованием катализаторов, мембран, а также в некаталитических реакторах с пористой засыпкой [2]. Процессы конверсии углеводородов в синтез-газ энергоемки, поэтому рассматриваются возможности использования в процессе атомной энергии, энергии плазмы, ищутся возможности снижения энергозатрат. Одним из направлений, которые активно

исследуются в настоящее время, является парциальное окисление природного газа в синтез-газ в реакторах фильтрационного горения (ФГ). Основное преимущество конверсии природного газа в реакторах ФГ заключается в возможности осуществления конверсии за счет теплового эффекта окислительных реакций. При этом присущая ФГ рекуперация тепла от горячих продуктов реакции к исходным реагентам позволяет повысить максимальную температуру в волне горения и тем самым улучшить конверсию природного газа без увеличения затрат энергии.

Процессы окислительной конверсии в реакторах ФГ могут быть практически реализованы как непрерывные, в частности, в реакторах с обращением газового потока. Здесь газовая смесь попеременно подается с разных торцов реактора, фронт ФГ распространяется по пористой засыпке при температуре, существенно превышающей адиабатическую температуру реакции, а периодическое обращение потока позволяет удерживать высокотемпературную зону в центральной части реактора [3]. Использование реактора ФГ с обра-

щаемым потоком для проведения окислительной конверсии метана в синтез-газ стало важным направлением исследования, поскольку этот тип реактора позволяет совместить высокую температуру процесса с низким тепловым эффектом брутто-реакции. Состояние исследований в области окислительной конверсии в режиме фильтрационного горения описано в обзорах [4, 5].

Для понимания процесса проводились также кинетические исследования конверсии метана в синтез-газ. В книге [6] подробно анализируются механизмы, отвечающие за инициирование реакции, накопление радикалов, и отмечается двухстадийность процесса окисления метана. Первая — стадия быстрых реакций, в результате которых происходит разветвление цепей, накопление радикалов H , OH , CH_3 и др.; вторая стадия — рекомбинация радикалов и образование конечных продуктов H_2 , CO , CO_2 , углеводородов более высоких порядков. Для исследования кинетики чаще всего использовались большие кинетические механизмы типа CHEMKIN [7], GRI-Mech 3.0 [8], Cantera [9], Konnov [10], Leeds [11]. В работе [12] проведено сравнение некоторых широко используемых механизмов применительно к эксперименту в разных диапазонах начальных условий. Наибольшее совпадение с экспериментом показал механизм, описанный в работе [10]. Проведены исследования пределов воспламенения при построении детальных кинетических схем по окислению метана с определением характерных времен задержек воспламенения и их зависимости от конкретных кинетических цепей и начальных условий [13, 14].

В 2016 г. был предложен вариант процесса окислительной конверсии метана в синтез-газ, а именно, конверсия в реакторе с обращаемым потоком без предварительного смешения [15]. Основная идея заключалась в достижении более высокой температуры реакции за счет эффективной рекуперации тепла в инертной пористой матрице в сочетании с отсроченным смешиванием реагентов. Первоначально один из них, обладающий большей теплоемкостью, сильно разогревается за счет теплообмена с пористой матрицей, и далее осуществляются перемешивание и реакция. Термодинамические расчеты, проведенные для реакционной системы метан—кислород/воздух, показали, что предлагаемый тип реактора дает принципиальную возможность достижения

высокой температуры горения и при этом низкого теплового эффекта брутто-реакции, что обеспечит высокую эффективность конверсии метана [16–18].

В одном из вариантов этого процесса [19] поток газа-окислителя (паровоздушной смеси) поступал через предварительно нагретую пористую матрицу, а горючее (углеводородный газ) подавали в центр реактора. Синтез-газ выводился через пористую матрицу в другой половине реактора и при этом отдавал матрице часть тепла. По мере того как пористое твердое вещество охлаждалось на одном конце реактора и нагревалось в противоположной половине реактора, направление потока менялось на противоположное. Таким образом, процесс протекал с постоянным подогревом газа-окислителя. Теоретическое рассмотрение, приведенное в работах [14, 16], показывает, что сверхadiaбатическое ФГ в реакторе с пористым слоем теплоносителя с обращаемым потоком без предварительного смешения реагентов обеспечивает возможность высокоэффективного преобразования углеводородов в синтез-газ.

В работе [20] теоретически исследована возможность конверсии низкокалорийных топлив в синтез-газ в режиме фильтрационного горения при их парциальном окислении в подвижном пористом слое гранулированного теплоносителя. Показано, что такая схема позволяет проводить конверсию низкокалорийного топлива при температурах выше 1500 К с КПД более 90%. В работе [21] реактор ФГ с реверсом и предварительно смешанным или раздельным потоком метана и воздуха (с добавлением и без добавления пара) был экспериментально исследован для оценки его эффективности в производстве водорода и синтез-газа. Проанализированы тепловые профили, скорости распространения волны горения и образование H_2 и CO для богатых смесей метана. При раздельной подаче реагентов в зоне подачи метана достигалась более высокая температура газа, при этом интегрально тепловыделение было выше, чем для предварительно перемешанной смеси метана и воздуха. Раздельная подача реагентов позволяла получать синтез-газ с более высоким соотношением H_2/CO , чем в случае с предварительным смешением. При раздельной подаче реагентов также наблюдалось меньшее влияние пара на глубину конверсии метана.

В настоящей работе проведено численное моделирование окисления метана кислородом в присутствии паров воды в реакторе ФГ с обращаемым потоком по схеме, предложенной в работах [16, 17]: смесь метана и пара подается попеременно с противоположных торцов реактора ФГ, а кислород непрерывно подается в центр. Ранее в работе [19] нами изучен альтернативный вариант схемы — паровоздушная смесь, подаваемая с торцов реактора и метан, подаваемый в центре. Рассматриваемый в настоящей работе вариант, согласно предварительным термодинамическим оценкам [16, 17], предполагает более высокую энергетическую эффективность.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для проведения моделирования использовалась оригинальная программа, позволяющая описать распространение одномерной волны горения в реакторе ФГ с отдельной подачей реагентов с учетом детальной кинетической модели. Принцип работы программы подробно описан в работе [19]. Кинетическая модель включала в себя 27 компонентов и 93 реакции. При подаче кислорода вместо воздуха окисление метана происходит быстрее. Одной из проблем при проведении конверсии метана в синтез-газ является образование сажи. Как показано в работе [19], хотя в процессе и образуется большое количество сажи, она не накапливается в реакторе: после переключения направления подачи воздушно-паровой смеси сажа реагирует с паром и кислородом при высокой температуре, т. е. она является промежуточным продуктом, играющим важную роль в процессе. При этом кинетические данные для ключевой реакции образования прекурсора сажи C_4H_4 в литературе сильно различаются. Для того чтобы оценить влияние этой неопределенности на общую картину процесса, в работе проведены расчеты с разными ведущими реакциями образования C_4H_4 . Кроме того, исследовалось влияние начальных условий — теплового импульса, который запуск процесс, — и условий для переключения направления потока на формирование установившегося циклического процесса.

Расчеты были проведены для соотношения мольных расходов реагентов: расход кислорода, подаваемого в центре реактора, к расходу метана составлял 0.47, а объемное отношение пара и метана в метанопаровой смеси — 0.5. Указанные

соотношения расходов отвечают тем значениям, которые согласно термодинамическим оценкам [16, 17], близки к предельно низким относительным расходам кислорода, при которых в исследуемом процессе возможна высокотемпературная конверсия. Естественно, вблизи границы параметрической области сильнее проявляется влияние на общую картину процесса кинетических ограничений, которые мы исследуем.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Модель, ранее подробно описанная в работе [19], включает уравнения сохранения для всех реагирующих веществ (с учетом детальной кинетики), уравнения сохранения энергии для газовой смеси и твердого компонента, с учетом межфазного теплообмена, и уравнение состояния идеального газа. Физически это соответствует реактору, который представляет собой теплоизолированную трубу, заполненную проницаемой пористой матрицей из химически инертного твердого вещества. Газовая фаза и пористое вещество рассматриваются как взаимопроникающие континуумы, имеющие каждый собственную температуру. Предполагаем также, что падение давления в реакторе, связанное с вязким сопротивлением газового потока, намного меньше, чем величина самого давления.

Скорость потока находится из условия постоянства массового расхода газа в сечении реактора. Уравнение состояния учитывается для согласования средней плотности газовой смеси с результатом ее расчета по уравнениям для концентраций реагентов.

Задачу решали в одномерном приближении — вдоль оси реактора.

С учетом вышеперечисленных допущений система уравнений имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon \sum_i c_i \rho_i \frac{\partial T_g}{\partial t} &= \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \\ &+ \alpha (T_s - T_g) + \varepsilon \sum_{j_{\text{газ}}} Q_j W_j - \varepsilon \frac{\partial (T_g G)}{\partial x}, \\ (1 - \varepsilon) c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \\ &+ \alpha (T_g - T_s) + (1 - \varepsilon) \sum_{j_{\text{тв}}} Q_j W_j, \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial x} \right) + \sum_{j \text{ газ}} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \frac{\partial (\rho_j v_g)}{\partial x},$$

$$p = \sum_i p_i = RT_g \sum_i \rho_i, \text{ где } G = v_g \sum_i c_i \rho_i.$$

Граничные условия записаны в виде

$$\text{при } x=0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad T_g = T_g^0, \quad \rho_i - \frac{D_i}{v_g} \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = \rho_i^0,$$

$$\text{при } x=L, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = 0,$$

где c_i , c_s — удельные теплоемкости i -го газового компонента и пористого материала, T_s и T_g — температуры твердого пористого материала и газа соответственно, α — коэффициент межфазного теплообмена, $\lambda_s(T_s)$, $\lambda_g(T_g)$ — коэффициенты теплопроводности твердого пористого материала и газа, $D_i = D_j(T_g)$ — коэффициент диффузии для i -го компонента, α_{ij} , β_{ij} — стехиометрические коэффициенты, W_j — скорость химической реакции, Q_j — тепловой эффект j -той реакции ($Q_j = -\sum_i (\alpha_{ij} - \beta_{ij}) \Delta h_i$, Δh_i — энтальпия образования i -го вещества), ρ_i — концентрация i -го компонента, v_g — скорость газа, p — давление, x — координата вдоль оси реактора, t — время, ε — пористость, ρ_i^0 — начальная концентрация i -го компонента, T_g^0 — начальная температура подаваемого газа.

Система уравнений решалась по неявной разностной схеме первого порядка с переменным шагом по времени и постоянным шагом по пространству. На каждом временном шаге применяли метод Ньютона с линеаризацией на каждой итерации и решением соответствующей линейной системы методом матричной прогонки, который реализует устойчивый способ решения соответствующей граничной задачи. При переходе к следующему шагу по времени проверяли заданный критерий для распределения температуры газа вдоль оси реактора. При выполнении этого критерия производилось обращение подачи газовой смеси на другой конец реактора. Далее расчет продолжался при противоположном направлении газового потока. Выбор материальных и кинетических параметров описан в работе [19].

В отличие от нашей предыдущей работы [19], где рассматривался процесс конверсии метана в реакторе ФГ с отдельной подачей метана и смеси пар—воздух (в центр реактора подавался метан), в данном исследовании рассматривается

процесс, в котором в центр реактора подавался кислород, а смесь метана с паром поступала попеременно с концов реактора через слой пористого твердого инертного материала (засыпки).

В проведенных расчетах использованы следующие параметры и условия: соотношения мольных расходов реагентов $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ и O_2/CH_4 составляют 0.5 и 0.47 соответственно; процесс протекает при атмосферном давлении; скорость подачи газовой смеси с торца реактора составляет 0.15 м/с; температура окружающей среды и начальная температура подаваемых в реактор реагентов во всех расчетах полагалась равной 400 К (что позволяло не рассматривать эффектов, связанных с испарением и конденсацией воды); длина реактора $L = 0.6$ м.

Чтобы выяснить роль условий инициирования процесса и их влияния на глубину конверсии метана, рассматривались варианты с разными инициирующими тепловыми импульсами (в качестве начальных условий задавалось ступенчатое распределение — постоянное значение начальной температуры твердой засыпки T_s на конечной длине, ($T_s(x,0) = T_s$ для $x_1 < x < x_2$ и $T_s(x) = 400$ К вне отрезка (x_1, x_2)). Для оценки роли сажи (Cz) в процессе конверсии метана и влияния неопределенности кинетических параметров реакций, приводящих к сажеобразованию, были проведены расчеты с различными кинетическими реакциями образования C_4H_4 — прекурсора сажи: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$, $K_0 = 2 \cdot 10^{12}$ м³/моль/с, $E = 10$ ккал/моль, $n = -1.67$ [22]; или $2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$, $K_0 = 5.5 \cdot 10^6$ м³/моль/с, $E = 37$ ккал/моль, $n = 0$ [23]. Константы скорости реакции рассчитывались по уравнению Аррениуса: $k = K_0 T^n \times \exp(-E/RT)$, где K_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, n — показатель степени.

Варианты проведенных расчетов приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варианты 1.1 и 1.2 численного эксперимента из табл. 1 соответствуют расчетам с практически одним и тем же инициированием реакции. В качестве начальных условий задавалась температура твердой засыпки $T_s(x,0) = 2000$ К для $0.02 < x < 0.575$ м для варианта 1.1. и $0.01 < x < 0.59$ м для варианта 1.2. В остальной части реактора

Таблица 1. Характеристики вариантов расчета

Номера вариантов	Начальные условия	Реакция	Условия обращения
1.1	$T_s(x,0) = 2000 \text{ K}$ $0.02 < x < 0.575 \text{ м}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ K}$
1.2	$T_s(x,0) = 2000 \text{ K}$ $0.01 < x < 0.59 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ K}$
1.3	$T_s(x,0) = 2000 \text{ K}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.5) > 1250 \text{ K}$
2.1	$T_s(x,0) = 1800 \text{ K}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	$T_g(x=0.4) > 1200 \text{ K}$
2.2	$T_s(x,0) = 1800 \text{ K}$ $0.2 < x < 0.35 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.4) > 1200 \text{ K}$
3.1	$T_s(x,0) = 1500 \text{ K}$ $0.02 < x < 0.57 \text{ м}$	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.05) < 1250 \text{ K}$
3.2	$T_s(x,450) \quad T_g(x,450) \quad G_i(x,450)$ для варианта 3.1	$2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$	$T_g(x=0.1) < 1250 \text{ K}$

$T_s(x,0) = T_0 = 400 \text{ K}$. Отличались оба варианта расчета главным образом различными реакциями образования C_4H_4 — прекурсора сажи.

Целью этих расчетов было выяснить, как сажеобразование влияет на кинетику конверсии метана. Переключение направления потока газа произошло в обоих вариантах при условии, что температура газа T_g на расстоянии $x = 0.05 \text{ м}$ от конца реактора, куда подается свежая смесь, становилась ниже 1250 K вследствие охлаждения пористого материала подаваемой метанопаровой смесью. На рис. 1а и 1б (для варианта 1.1 — слева, 1.2 — справа) параллельно представлены результаты моделирования: распределение температуры газа вдоль оси реактора в разные моменты времени, концентрации сажи и потоков основных реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и продуктов H_2 , CO , C_2H_2 в близкие моменты времени второго полуцикла обращения потока¹⁾. Несмотря на то, что профили температуры изменяются со временем похожим образом, количество образовавшейся сажи отличается в вариантах 1.1 и 1.2 на несколько порядков, что влияет на реакции сажи с паром, дальнейшие реакции окисления метана и процесс в целом.

Как видно из рис. 1б, входящий поток газа постепенно охлаждает ту часть реактора, в кото-

рую он поступает. За счет быстрого теплообмена между горячим твердым материалом и газом при достижении достаточно высокой температуры начинается пиролиз метана и образование сажи, которая затем частично реагирует с паром. Отметим, что, если содержание пара в метанопаровой смеси недостаточно для полной паровой конверсии метана, водяной пар в подаваемой смеси расходуется практически полностью и происходит накопление сажи, что в итоге выглядит как растущая волна концентрации сажи, распространяющаяся по потоку. Кислород поступает в центр реактора, где уже практически нет метана и пара, но есть много водорода, и реагирует с последним с выделением тепла и образованием пара. Далее по газовому потоку в области высоких температур пар взаимодействует с накопленными в предыдущем полуцикле сажевыми отложениями. Реакция идет с образованием монооксида углерода и водорода вплоть до исчерпания сажевых отложений.

Таким образом, при высокотемпературном инициировании целевые продукты реакции образуются в сильно эндотермических реакциях в той части реактора, где еще нет кислорода. В центре реактора, куда подается холодный окислитель (кислород), происходит некоторое охлаждение входящего газового потока, а затем разогрев за счет экзотермических реакций окисления остатков метана и образовавшегося водорода. После нескольких переключений подачи газа температурная “ступенька” сглаживается, принимая

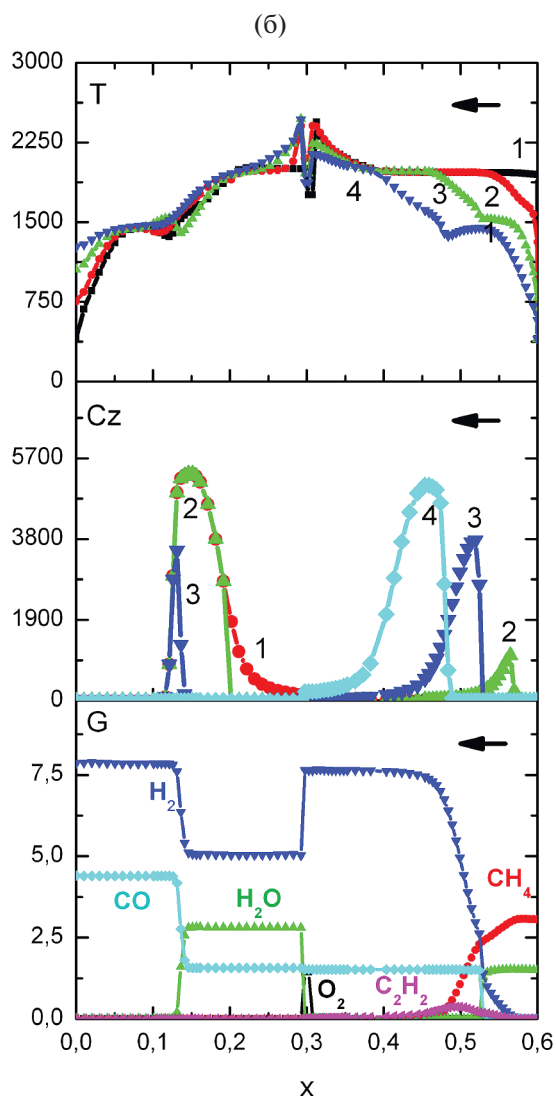
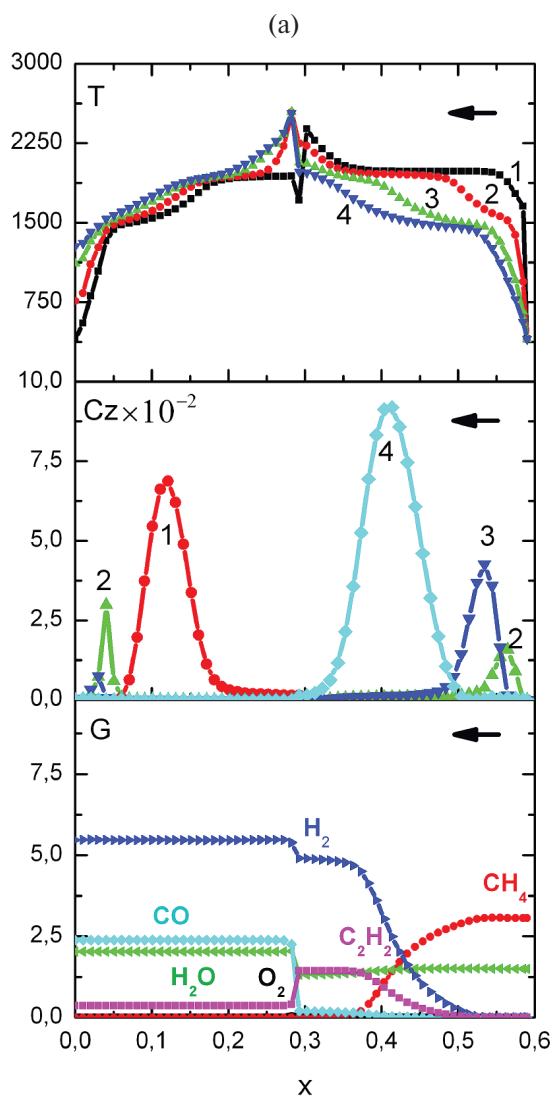
1) Полный цикл — время, за которое «спутная» волна горения прошла от одного торца реактора до другого и после переключения направления подачи газа вернулась обратно в первоначальное положение. Полуцикл обращения потока — время, за которое волна горения прошла только в одном направлении.

форму “волны”, и максимальная температура в реакторе уменьшается, что влияет на глубину конверсии метана в последующих циклах переключения направления потока газа. По мере охлаждения засыпки и снижения температуры газа, активное разложение метана прекращается, и процесс переходит преимущественно в режим образования водорода и оксида углерода в результате окисления метана в средней части реактора, куда поступает кислород.

Из рис. 1а видно, что в варианте 1.1 метан также распадается в области высоких температур до точки подачи кислорода, но доля накопившейся в этой области сажи на несколько порядков меньше, чем в варианте 1.2 (рис. 1б) из-за разницы в скоростях реакций образования C_4H_4 . Согласно результатам расчета по варианту 1.2, метан расходуется полностью уже в начале реактора, а по ва-

рианту 1.1 — ближе к центру. Поток ацетилена по варианту 1.1 (рис. 1а) — на порядок меньше, чем по варианту 1.2 (рис. 1б). Видно, что разница в концентрациях сажи более чем на порядок определяет (при одном и том же времени) различие в кинетике образования продуктов. Так, потоки H_2 и CO на выходе из реактора для вариантов 1.1 и 1.2 различаются: для H_2 в 1.5 раза и CO в 2 раза. С каждым последующим циклом переключения направления газового потока область высоких температур в реакторе уменьшалась, и концентрация сажи, образовавшейся в результате высокотемпературного распада метана, тоже уменьшалась.

На рис. 1в представлены профили температуры газа, рассчитанные для варианта 1.3 с теми же кинетическими параметрами, что и для варианта 1.2, но с начальным импульсом $T_{slr=0} = 2000$ К на отрезке $0.1 < x < 0.35$ м, и другим условием на



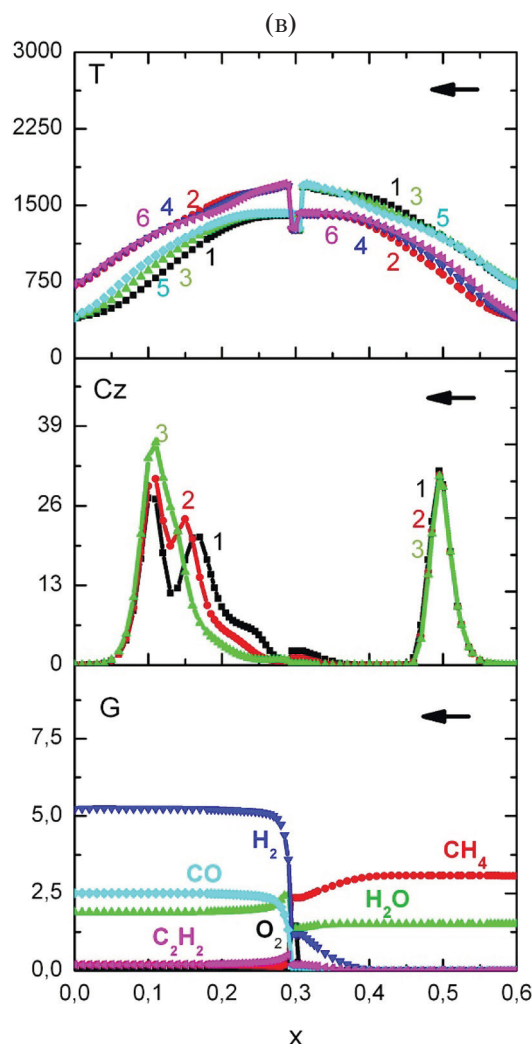


Рис. 1. Распределение температуры газа (K), концентрации сажи (моль/м³) и пространственное распределение вдоль оси реактора x (м) потоков G_i (моль/м²/с) основных реагентов (CH_4 , O_2 , H_2O) и продуктов (H_2 , CO , C_2H_2). Стрелка показывает направление потока газа.

а – Вариант 1.1 во 2-ом полуцикле обращения потока. Кривые на двух верхних графиках приведены в различные моменты времени: 1 – 158, 2 – 163, 3 – 213, 4 – 412 с; на нижнем графике – потоки в момент времени 373 с.

б – Вариант 1.2 во 2-ом полуцикле обращения потока. Кривые на двух верхних графиках в различные моменты времени: 1 – 254, 2 – 274, 3 – 374, 4 – 506 с; потоки на нижнем графике в момент времени 374 с.

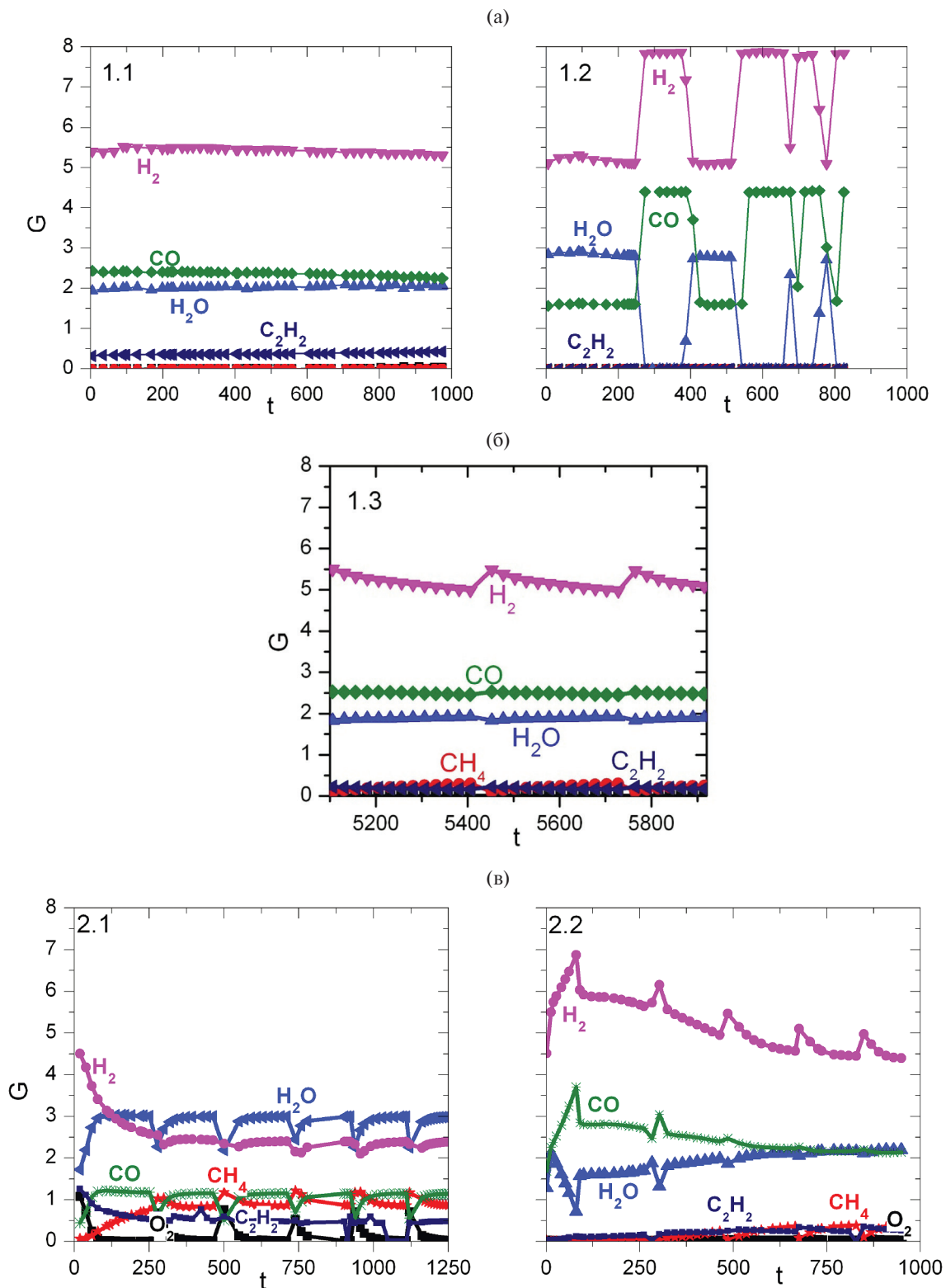
в – Вариант 1.3. Кривые на двух верхних графиках в различные моменты времени перед переключением направления потока газа: 1 – 3761, 2 – 4236, 3 – 4693, 4 – 5069, 5 – 5427, 6 – 5727 с; концентрация сажи в моменты времени: 1 – 5527, 2 – 5700, 3 – 5727 с. Потоки на нижнем графике в момент времени 5527 с.

переключение направления подачи газа: $T_g(x = 0.5) > 1250$ K. Это условие сильно увеличивает период времени между переключениями потока газа. Поэтому результат представлен для времен, когда режим можно считать относительно установившимся. Из рис. 1в видно, что три профиля температуры газа (1, 3, 5) соответствуют подаче газа слева направо, а профили температуры (2, 4, 6) – в противоположном направлении. Видно, что профили температуры приблизительно повторяют друг друга.

На рис. 1в также представлены кривые распределения расходов основных реагентов (O_2 , CH_4 , H_2O) и целевых продуктов (H_2 , CO , C_2H_2) в одном полуцикле в момент времени перед переключением направления потока газа и распределения концентрации сажи, Cz , в течение одного полуцикла. Особенности, связанные с большим количеством сажи, образующейся на начальном этапе процесса в результате распада метана и полного расходования пара, подаваемого в метанопаровой смеси, отмеченные для варианта 1.2, имеют место

и в этом случае, приблизительно на тех же временах процесса, но пространственное положение зоны сажеобразования смещено по длине реактора. Постепенное уменьшение максимальной температуры приводит к сокращению количества образующейся сажи и снижению ее влияния на

процесс, а в центре реактора устанавливается режим окисления метана с отношением концентраций H_2/CO , равным ~ 2 в продуктах. Как видно из рис. 1в, на выходе из реактора получается столько же водорода, что и для варианта 1.1 (рис. 1а).



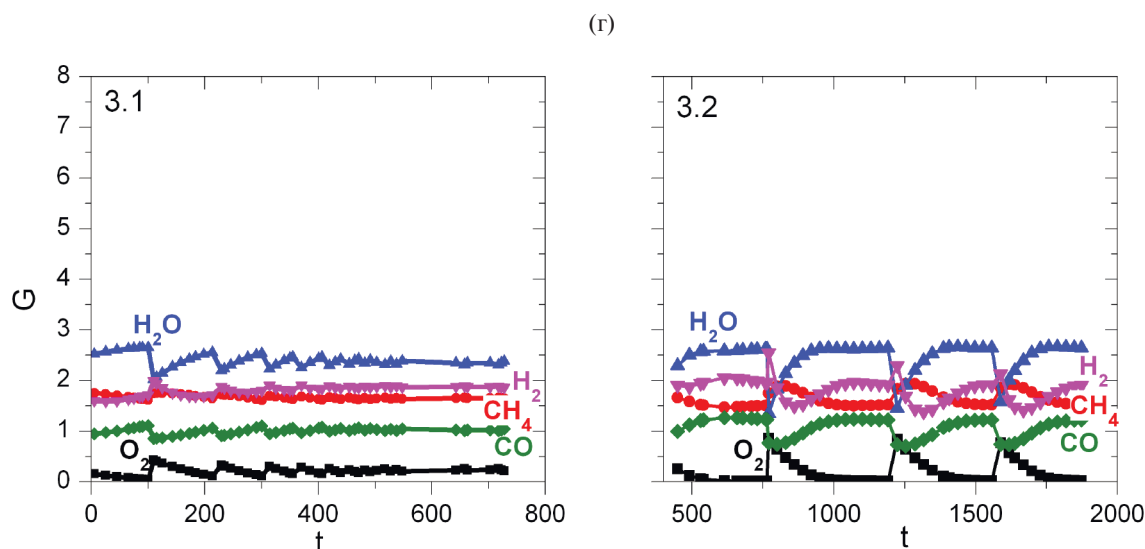


Рис. 2. Зависимости изменения со временем t (с) потоков G_i (моль/м²/с) на выходе из реактора для реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и продуктов H_2 , CO , C_2H_2 для различных вариантов расчета: 1.1 и 1.2 (а), 1.3 (б), 2.1 и 2.2 (в), 3.1 и 3.2 (г) – в течение нескольких циклов.

На рис. 2 представлены кривые зависимостей выходящих из реактора потоков неизрасходованных реагентов CH_4 , O_2 , H_2O и основных продуктов реакции H_2 , CO , C_2H_2 в течение нескольких полуциклов обращения потока газа для различных вариантов расчетов.

На рис. 2а показаны результаты моделирования для сравнения вариантов 1.1 (слева) и 1.2 (справа), которые различаются реакцией образования прекурсора сажи C_4H_4 . Из него видно, что для варианта 1.1 потоки газа на выходе из реактора практически не меняются со временем, тогда как для варианта 1.2 они сильно изменяются и установление такого режима идет медленнее. По мере того как область полного расходования пара, связанная с накоплением сажи и образованием продуктов распада метана, постепенно уменьшается, уменьшаются и колебания величин потоков основных газовых продуктов на выходе из реактора. Для варианта 1.3, представленного на рис. 2б, соответствующая зависимость подтверждает установившийся режим, при котором поток водорода на выходе из реактора, а также соотношение H_2/CO , хотя и меняется в течение каждого полуцикла, но с хорошей точностью воспроизводится в каждом цикле и близко по своей величине к значениям, полученным для варианта 1.1 (рис. 2а).

На рис. 2в изображены кривые, характеризующие потоки CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , C_2H_2 на выходе из реактора для другого начального теплового импульса и двух описанных выше реакций обра-

зования прекурсора сажи C_4H_4 (варианты 2.1 и 2.2). Для варианта 2.2 доля водорода на выходе из реактора выше, чем для варианта 2.1. Но при этом видно, что в отличие от последнего, в варианте 2.2 в течение времени расчета не удалось достигнуть относительно установившегося цикла, воспроизводящего в последующих циклах обращения потока выход продукта, а длительность самих циклов была бы приблизительно постоянной.

Для того чтобы показать, как влияют условия переключения направления потока газа на глубину конверсии метана, были проведены расчеты с двумя разными условиями на переключение. На рис. 2г представлены кривые, характеризующие потоки CH_4 , O_2 , H_2O , H_2 , CO , C_2H_2 на выходе из реактора для вариантов 3.1 (слева) и 3.2 (справа). Реакция, определяющая образование прекурсора сажи C_4H_4 , одинакова для обоих вариантов. В качестве начальных условий для варианта 3.2 были заданы распределения концентраций химических веществ и температур в реакторе, полученные для варианта 3.1 на момент времени $t = 450$ с. Для варианта 3.2 продолжили моделирование распространения волны горения, но изменили условие на переключение направления потока газа на $T_{g|x=0.1} < 1250$ К.

Из рис. 2г видно, что для варианта 3.1 со временем периоды между переключениями направления потока газа сокращаются, и устанавливается время полупериода, которое составляет ~ 20 с. Для варианта 3.2 период между переключениями по-

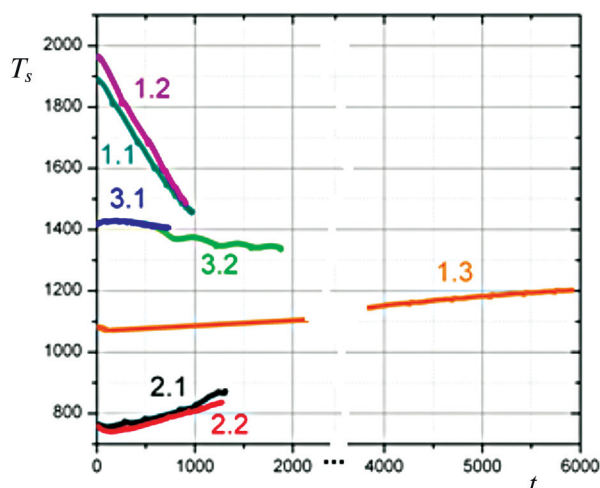


Рис. 3. Зависимость изменения среднего значения T_s (К) со временем (с) для различных вариантов расчета. Цифры у кривых — варианты расчета в табл. 1.

тока газа (после изменения условия на переключение) увеличился до ~ 300 с, и затем стал немного сокращаться с каждым последующим переключением. Согласно расчетам для варианта 3.2, значение максимальной температуры газа в волне горения $T_{g,max}$ выросло примерно на 100 К по сравнению с вариантом 3.1 и составило в трех последовательных полуциклах приблизительно 1710 К. Выход водорода остался в среднем на том же уровне, что и для варианта 3.1, а глубина конверсии метана увеличилась с 45 до 50%. Потоки G_{H_2O} и G_{CO} выросли на 9–10% и 15% соответственно. Отношение H_2/CO на выходе из реактора при изменении условий на переключение уменьшилось с 1.81 до 1.56. Для варианта 3.1, например, 15% от подаваемого в реактор O_2 в момент времени $t = 687$ с оставалось непрореагировавшим на выходе из реактора. Для варианта 3.2 на выходе из реактора непрореагировавшим оставалось $\sim 1.5\%$ кислорода.

Во всех проведенных расчетах значительную часть времени в цикле занимают переходные процессы, протекающие каждый раз при переключении направления подачи газа. После нескольких таких переключений достигается достаточно устойчивая картина, которая повторяется с каждым последующим полуциклом. Процесс окисления метана в случае инициирования низкой температурной “ступенькой” происходит не очень глубоко (не более 50%) вследствие недостаточно высокой температуры реакции. Сравнение вариантов 3.1 и 3.2 показывает, что вариант 3.1 вследствие частого

переключения потока по существу состоит из переходных процессов формирования высокотемпературной зоны после переключения. Эти процессы в случае варианта 3.2 успевают развиваться и выйти на установившийся в пределах цикла режим с практически полным расходом кислорода и неполной конверсией метана. В случае инициирования окисления метана большим тепловым импульсом (2000 К, варианты 1.1 и 1.2) метан практически полностью расходуется.

Остается существенным вопрос о том, в какой мере установившимся является циклический процесс обращения потока. На рис. 3 изображены кривые изменения с течением времени средних значений температуры T_s в реакторе для различных вариантов расчета (среднее значение $(T_s - T_0)$ пропорционально общему количеству тепла, запасенного в твердой матрице теплоносителя, и является наиболее консервативной величиной в наших расчетах.) При большом начальном тепловом импульсе (варианты 1.1 и 1.2) среднее значение T_s резко падает в течение начальных циклов переключения потока за счет эндотермических реакций распада метана и охлаждения потоком поступающего, относительно холодного газа. Для вариантов 2.1 и 2.2 начальный импульс был не такой большой и в процессе преобладают все-таки экзотермические реакции окисления метана и величина средней температуры T_s медленно увеличивается. Для вариантов 3.1, 3.2 эндотермические превращения метана сравнимы по тепловому эффекту с экзотермическими реакциями и среднее значение температуры T_s на временах проведенного численного эксперимента слабо изменялось.

Отметим, что средняя температура T_s для вариантов 1.1, 1.2, 2.1 и 2.2 за время численного эксперимента не достигла стационарного значения, а продолжала падать для вариантов 1.1, 1.2 и расти для вариантов 2.1 и 2.2. В варианте 1.3 (инициирование узкой высокотемпературной “ступенькой”) происходит первоначально быстрое снижение средней температуры: максимальная температура падает за счет эндотермических реакций разложения метана и реакций сажи с паром, протекающих при высокой температуре, которое сменяется переходом к медленному росту по мере того, как расширяется прогретая высокотемпературная зона.

Проведем сравнение температуры горения и состава продуктов с предсказанными по модели установившегося термодинамического равновесия [16] для рассматриваемого соотношения реагентов (температура горения — 1100 К, состав продуктов по отношению к величине потока подаваемого метана: H_2 — 2.186, CO — 0.874, CO_2 — 0.126, H_2O — 0.314).

Для сравнения рассмотрим результаты моделирования для установившегося периодического режима варианта 1.3 в момент времени 5600 с: температура горения — 1755 К; состав продуктов: H_2 — 1.67, CO — 0.813, CO_2 — 0.01, H_2O — 0.62, CH_4 — 0.08, C_2H_2 — 0.058. В течение одного полуцикла максимальная температура газа в волне горения изменялась от 1852 К (при $t = 5452$ с) до 1710 К (при $t = 5727$ с). Соответственно, изменялся и состав продуктов горения: от H_2 — 1.79, CO — 0.826, CO_2 — 0.01, H_2O — 0.6, CH_4 — 0.034, C_2H_2 — 0.07 (в начале полуцикла) до H_2 — 1.63, CO — 0.8, CO_2 — 0.013, H_2O — 0.628, CH_4 — 0.098, C_2H_2 — 0.054 (в конце). Сравнение показывает, что как температура горения, так и состав продуктов существенно отличаются от предсказанных по модели термодинамического равновесия — температура горения значительно выше предсказанной, при этом состав продуктов характеризуется неполным превращением метана и наличием заметного количества ацетилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное численное моделирование позволяет сделать некоторые выводы о влиянии рассмотренных параметров на процесс окисления метана кислородом и паром в реакторе ФГ с раздельной подачей реагентов и периодическим переключением направления потока газа.

При достаточно высокой температуре инициирования ($T_s \sim 1800$ – 2000 К) после распада метана существенную роль в образовании целевых продуктов H_2 и CO играют реакции образования C_4H_4 — прекурсора сажи — и последующего сажеобразования, два варианта которой были рассмотрены. Различия в кинетике этой реакции проявляются в значительном изменении количества образующейся сажи, причем увеличение сажеобразования приводит к росту выхода H_2 и CO , как следствие реакции сажи с паром. Влияние сажеобразования наблюдается и для варианта 1.3, а также при сравнении вариантов 2.1 и 2.2. Однако в последних расчетах этот эффект был не так ярко

выражен из-за меньшей области высоких температур при начальном инициировании реакции.

Реакция образования сажи и величина задаваемого теплового импульса сильно влияют на процесс конверсии метана на начальном этапе инициирования процесса и не так существенны при уже установившемся режиме. Проведенные расчеты показали, что в случаях с практически одинаковым инициированием степень конверсии метана в синтез-газ выше (более чем 90%ный расход исходных реагентов) в случае, когда в кинетической модели используется реакция $2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4$ чем, когда используется реакция $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$ (~75%-ный расход метана). При инициировании горения широкой “ступенькой” нагретого твердого пористого компонента с более низкой температурой (1500 К), степень превращения метана не превышает 50%.

Существенную роль в процессе конверсии метана в реакторе ФГ играет условие переключения потока входящего газа, определяющее период, глубину конверсии метана и время установления циклического процесса. Так, для варианта 1.3 изменение условия на переключение, по сравнению с вариантами 1.1 и 1.2, увеличило этот период более чем на порядок и определило выход на установившийся режим. В результате протекания эндотермических реакций максимальная температура газа в волне горения постепенно снижается. Поэтому вклад в процесс образования синтез-газа от реакции сажи с паром уменьшается, и устанавливается режим, в котором основным процессом образования водорода становится окисление метана кислородом. Время выхода на установившийся режим существенно зависит от температуры начального импульса инициирования, и от скорости реакции пара с сажей.

Проведенные расчеты показывают, что в рассмотренной параметрической области (отметим, для очень малого относительного расхода кислорода) возможно осуществление процесса окислительной конверсии метана в реакторе с обратным потоком. Кинетические ограничения сильно влияют на картину процесса. Температура горения значительно превышает предсказанную по равновесной модели, при этом состав продуктов не является равновесным — конверсия метана оказывается неполной, в продуктах присутствует заметная концентрация ацетилена. Сажеобразова-

ние в рассмотренных условиях существенной роли не играет.

Проведенные расчеты относятся к единственному значению относительного расхода кислорода. Тем не менее они позволяют сделать заключение о том, каким будет режим процесса при большем относительном расходе кислорода и, соответственно, более высокой температуре горения. При всей неопределенности имеющихся данных о кинетике разложения метана, приводящего к сажеобразованию, можно заключить, что при высокой температуре качественная картина процесса будет подобной начальным циклам вариантов 1.1 и 1.2 – конверсия через образование сажи с последующим окислением части водорода и окончательным формированием состава продуктов при реакции, накопленной в предыдущем полувоспламенении сажи с водяным паром.

Работа выполнена по теме госзадания (регистрационный номер ЦИТиС АААА-А19-119022690098-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Научный журнал Российского газового общества. 2020. № (1)24. С. 50.
2. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 46.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21050034>
3. Zagoruiko A.N. // Curr. Top. Catal. 2012. V. 10. P. 113.
4. Arutyunov V. // Rev. Chem. Eng. 2021. V. 37. № 1. P. 99.
<https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
5. Mujeebi M.A. // Appl. Energy. 2016. V. 173. P. 210.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
6. Футько С.И., Жданок С.А. Химия фильтрационного горения газов. Минск: Беларус. навука, 2004.
7. Kee R.J., Rupley F.M., Meeks E. et al. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. SAND-96-8216 Report. Livermore, US: Sandia National Lab (SNL-CA), 1996.
8. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M. GRI-Mech 3.0. Chicago, US: Gas Research Institute.
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech
9. Goodwin D., Moffat H.K., Speth R.L. Cantera: an Object-Oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes. Version 2.5.0, 2019. www.cantera.org.
10. Konnov A.A. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>
11. Hughes K.J., Turanyi T., Clague A.R., Pilling M.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. P. 513.
<https://doi.org/10.1002/kin.1048>
12. Fotovat F., Rahimpour M. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 37. P. 19312.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.098>
13. Карнаух А.А., Иванова А.Н. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 9. С. 13.
14. Костенко С.С., Полианчик Е.В., Карнаух А.А., Иванова А.Н., Манелис Г.Б. // Хим. физика. 2006. Т. 25. № 5. С. 43.
15. Дорофеев С.О., Журнов А.А., Полианчик Е.В., Салганский Е.А. Способ получения синтез-газа из водородсодержащего сырья в реакторе с обрабатываемым потоком и реактор для его осуществления: Патент РФ 2574464 // Б.И. 2016. № 4.
16. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. J. 2016. V. 292. P. 183.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 8. P. 4079.
18. Салганский Е.А., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 11. С. 14.
19. Kostenko S.S., Ivanova A.N., Karnaukh A.A., Polianczyk E.V. // Chem. Eng. Process.: Process Intensif. 2017. V. 122. P. 473;
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.014>
20. Дорофеев С.О., Полианчик Е.В. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 29;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030049>
21. Fierro M., Requena P., Salgansky E., Toledo M. // Chem. Eng. J. 2021. V. 425. № 12. P. 130178;
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
22. Sung C.J., Li B., Law C.K. // 27th Symp. (Intern.) on Combust. 1998. V. 27. № 1. P. 1523;
<https://www.princeton.edu/~cklaw/kinetics/slw001/>
23. Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F. NIST Chemical Kinetics Database. Gaithersburg, US: NIST, 1994.

NUMERICAL SIMULATION OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS IN A REVERSED FLOW REACTOR

S. S. Kostenko*, A. N. Ivanova, A. A. Karnaukh, E. V. Polianczyk

*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,
Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russia*

**E-mail: kostsv@icp.ac.ru*

A numerical model for the POX steam-oxygen conversion of methane to synthesis gas in a reversed flow non-premixed filtration combustion reactor with a reversed flow of steam-methane mixture and a continuous supply of oxygen to the reactor center is considered. The calculation was carried out for the oxygen/methane molar ratio 0.47 and steam/methane 0.5, i.e., in the parametric region close to the limit for the feasibility of the scheme. Various modes of initiation and control of flow reverse are considered, and dependences of the combustion temperature and the composition of products on the characteristics of the process are obtained. Comparison of the established cyclic mode of conversion with the predictions of the equilibrium model shows that kinetic constraints lead to a higher combustion temperature and incomplete conversion of methane. At high temperatures, the conversion proceeds via initial soot formation during the pyrolysis of methane and the subsequent reaction of soot with steam.

Keywords: partial oxidation, methane conversion, synthesis gas, process initiation, filtration combustion, kinetic modeling

REFERENCES

1. I.A. Makaryan, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, V.S. Arutyunov, *Nauchnyy zhurnal RGO* **24**(1), 50 (2020) (in Russian).
2. S.M. Aldoshin, V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, I. G. Fokin, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(3), 498–505 (2021).
<https://doi.org/10.31857>
3. A.N. Zagoruiko *Current Topics in Catalysis*. **10**, 113 (2012).
4. V. Arutyunov, *Reviews in Chemical Engineering* **37**(1), 99 (2021). <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
5. M.A. Mujeebu, *Applied Energy*. **173**, 210 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.018>
6. S.I. Futko, S.A. Zhdanok, *Chemistry of filtration combustion of gases*. Belaruskaya Navuka, Minsk (2004) (in Russian).
7. R.J. Kee, F.M. Rupley, E. Meeks, & J.A. Miller, *CHEMKIN-III: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics* № SAND-96-8216 // 1996. Sandia National Lab(SNL-CA). Livermore. CA (United States).
8. G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Morarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, GRI3.0 mesh. Gas Research Institute, Chicago, IL. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
9. D. Goodwin, H.K. Moffat, R.L. Speth, *Cantera: an Object-Oriented Software Toolkit for Chemical Kinetics, Thermodynamics, and Transport Processes*, 2019. Version 2.5.0. www.cantera.org.
10. A.A. Konnov, <http://hornepages.vub.ac.be/akonnov>.
11. K.J. Hughes, T. Turanyi, A.R. Clague, M.J. Pilling, *Int. J. Chem. Kinet.* **33**, 513(2001).
<https://doi.org/10.1002/kin.1048>
12. F. Fotovat, M. Rahimpour, *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **46**(37), 19312(2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.098>
13. A.A. Karnaukh, A.N. Ivanova, *Khim. Fiz.* **23**(9), 13 (2004) (in Russian).
14. S.S. Kostenko, E.V. Polianczyk, A.A. Karnaukh, A.N. Ivanova, G.B. Manelis, *Khiin. Fiz.* **25**(5), 53 (2006) (in Russian).
15. S.O. Dorofeenko, A.A. Zhirnov, E.V. Polianczyk, E.A. Salgansky, *Patent* № RU 2574464 (2016).
16. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk, *Chem. Eng. J.* **292**, 183 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
17. E.V. Polianczyk, S.O. Dorofeenko, *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **44**(8), 4079 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.117>
18. E.A. Salgansky, M.V. Tsvetkov, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, I.V. Sedov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **15**(6), 969–976 (2021).
19. S.S. Kostenko, A.N. Ivanova, A.A. Karnaukh, E.V. Polianczyk, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **122**, 473 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.05.014>
20. S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**(2), 242–252 (2022).
21. M. Fierro, P. Requena, E. Salgansky, M. Toledo, *Chem. Engineering J.*, **425**, 1385 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130178>
22. C.J. Sung, B. Li, and C.K. Law, *Proc. 27-th Symposium (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Institute*, 1523 (1998).
<https://www.princeton.edu/~cklaw/kinetics/sl1w001/>
23. F. Westky, J.T. Herron, R.F. Hampson, W.G. Mallard, *MD NIST Standard Reference Gaithersburg: Database* 17. 1994.