УДК 661.715.1, 661.716.1 DOI: 10.15372/Khur2023467 EDN: HWFWUJ

Математическое моделирование нестационарной температурной конверсии метан-этановых смесей в широком диапазоне температур

Е. А. ЛАШИНА, Е. Е. ПЕСКОВА, В. Н. СНЫТНИКОВ

Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: lashina@catalysis.ru

(Поступила 13.09.22)

Аннотация

Предложен компактный механизм температурной конверсии метан-этановых смесей на основе элементарных радикальных реакций. Кинетическая модель, основанная на данном механизме, описывает литературные данные по конверсии метана и этана на миллисекундных интервалах времени в диапазоне температур 600-1400 °C. В рамках кинетической модели определены в изотермическом приближении временные зависимости концентраций водорода, этилена, ацетилена и бензола от температуры и соотношения метан/этан в исходной смеси. Используя предложенный механизм в расчетах осесимметричных газодинамических течений смеси реагентов, найдены выходы водорода и ценных непредельных углеводородов в неизотермическом трубчатом реакторе.

Ключевые слова: конверсия метан-этановой смеси, компактный механизм реакции, осесимметричная газодинамическая модель

введение

Превращение природного газа, основным компонентом которого является метан с небольшими добавками этана, в ценные промежуточные продукты представляет собой одну из важнейших проблем современной газохимии. В частности, для водородной энергетики и химической промышленности необходимо найти экономически приемлемый способ прямого получения смеси водорода и этилена из метана. Конверсия метана осложняется необходимостью нагрева до температур выше 1200 °С и значительным расходом энергии [1, 2]. В этих условиях, как правило, происходит образование широкого спектра продуктов реакции из ненасыщенных углеводородов, углерода и ароматических соединений. Одним из целевых промежуточных продуктов димеризации метана является этилен, который действует как промежуточное звено в ходе радикальных реакций при конверсии метана. Поэтому концентрация этилена довольно чувствительна к условиям процесса (температура, давление) и времени процесса.

Пиролиз этана с получением этилена по всему набору свойств является одним из самых популярных процессов в химических технологиях. По сравнению с конверсией метана пиролиз этана осуществляется при более низких температурах в диапазоне от 800 до 900 °C [3]. Созданные химико-технологические системы пиролиза этана позволили получать этилен с высокой производительностью в промышленных масштабах [4].

Использование этана в качестве сырья требует предварительной подготовки извлекаемых газов, связанной с разделением по компонентам, что целесообразно на крупных месторождениях. Для малотоннажных производств такой подход чаще всего экономически нецелесообразен. В то же время совместная конверсия метана и этана может стать более эффективным решением для переработки данного вида сырья. Для этого необходимо создавать новые технологии с необходимостью учета кинетики пиролиза метанэтановых смесей [5]. В соответствии с результатами моделирования в [6] при подходящих условиях (давление, температура и время пребывания) при уменьшении парциального давления метана увеличивается относительное количество образующегося водорода.

Пиролиз легких углеводородов протекает через радикальные цепные реакции в кинетических нестационарных режимах, что предъявляет свои требования к кинетическим схемам. В литературе представлено большое количество возможных механизмов реакции конверсии метана и пиролиза этана по отдельности [6, 7]. В зависимости от условий эксперимента (температура, давление, время реакции) учитывается та или иная степень детализации. Доступные подробные кинетические механизмы пиролиза метана были протестированы и сопоставлены с существующими экспериментальными данными в [8]. Различия между механизмами были объяснены путем сравнения наборов реакций.

Чтобы избежать образования углерода конверсию углеводородов проводят в короткие сроки [1, 9]. Исследован высокотемпературный пиролиз углеводородов в потоке теплоносителя, основанный на возможности сверхкороткого времени смешивания сырья и теплоносителя [10]. Таким образом, разработаны модели для анализа нестационарных процессов в широком диапазоне параметров. Более того, в случае рассмотрения детального механизма реакции возникают проблемы при использовании соответствующей кинетической модели как части математической модели химического реактора [8].

Наши экспериментальные и теоретические исследования показывают, что введение инфракрасного лазерного излучения в реактор пиролиза приводит к значительному снижению порога температуры реакции и заметному увеличению конверсии этана при температурах 650-750 °C [11, 12]. С другой стороны, нагрев реакционной смеси лазерным излучением может привести к высоким температурным градиентам в объеме реактора.

В данной работе с учетом литературных данных и результатов собственных эксперимен-

тальных исследований мы разрабатываем компактную кинетическую схему, позволяющую описать динамику пиролиза метано-этановых смесей в широком диапазоне температур. Разработанная кинетическая схема также тестируется с использованием осесимметричной неизотермической модели газового потока в трубчатом реакторе, предложенной в [13].

МЕХАНИЗМ КОНВЕРСИИ МЕТАН-ЭТАНОВОЙ СМЕСИ

Конверсия этана и метана с получением водорода, этилена, ацетилена и других углеводородов описывается в рамках радикально-цепных механизмов. Количество стадий, рассматриваемых в механизме реакции, определяется временем проведения реакции, давлениями реагентов и значениями температуры. Целесообразность рассмотрения тех или иных стадий связана с необходимостью описания данных конкретных экспериментальных исследований. Один из основных подходов для построения радикальноцепного механизма состоит в выделении отдельных блоков, каждый из которых является детализацией некоторой брутто-реакции.

Превращение этана в смесь водорода и этилена происходит согласно следующей реакции: $C_{2}H_{6} \leftrightarrow C_{2}H_{4} + H_{2}$

Лимитирующей стадией пиролиза этана является стадия распада этана на два метильных радикала:

 $C_2H_6 \leftrightarrow CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$

Энергия разрыва связи $CH_3:CH_3$ в молекуле этана достаточно высока (энергия активации $E_a = 366 \text{ кДж/моль}$), поэтому конверсия этана рассматривается при относительно высоких температурах — выше 700 °C.

Метан является также продуктом конверсии этана и образуется в результате взаимодействия этана и метильного радикала CH₃[•] в результате реакции:

 $\mathrm{CH}_3^{\scriptscriptstyle\bullet} + \mathrm{C_2H}_6 \leftrightarrow \mathrm{CH}_4 + \mathrm{C_2H}_5^{\scriptscriptstyle\bullet}$

Этилен образуется в результате дегидрирования радикала $C_2H_5^{\scriptscriptstyle\bullet}$ согласно следующей стадии: $C_2H_5^{\scriptscriptstyle\bullet} \leftrightarrow C_2H_4^{} + H^{\scriptscriptstyle\bullet}$

Молекулярный водород является продуктом взаимодействия атома водорода с молекулой этана, а именно:

 $H^{\bullet} + C_{2}H_{6} \leftrightarrow H_{2} + C_{2}H_{5}^{\bullet}$

Обрыв цепи пиролиза этана происходит в результате взаимодействия двух радикалов $C_2H_5^{\bullet}$, при этом образуются этилен и этан: $2C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$

Е. А. ЛАШИНА и др.

ТАБЛИНА	1
TITOTITI	-

Список стадий, значений энергий активации (Е) и предэкспоненциальных множителей (А)

Ном	мер	Стадия	$E_{\rm a}^{}$, кДж/моль	A, c^{-1} или см $^3/($ молекул $\cdot c)$
1	1f	$C_2H_6 \rightarrow CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	366	$2.4 \cdot 10^{16}$
	1b	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{CH}_{3}^{\bullet} \to \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{6}$	5.9	$2.34 \cdot 10^{-10}$
2	2f	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{C_{2}H_{6}} \rightarrow \mathrm{CH_{4}} + \mathrm{C_{2}H_{5}^{\bullet}}$	50.24	$5.41 \cdot 10^{-12}$
	2b	$\mathrm{CH}_4^{}+\mathrm{C}_2^{}\mathrm{H}_5^{\bullet}\rightarrow\mathrm{CH}_3^{\bullet}^{}+\mathrm{C}_2^{}\mathrm{H}_6^{}$	90	$3.5\cdot10^{-11}$
3	3f	$\mathrm{C_2H_5^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H^{\bullet}}$	166	$2.0\cdot10^{13}$
	3b	$\mathrm{C_2H_4}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C_2H_5}^{\bullet}$	6.3	$1.66 \cdot 10^{-11}$
4	4f	$\operatorname{H}^{\bullet} + \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{6} \rightarrow \operatorname{H}_{2} + \operatorname{C}_{2}\operatorname{H}_{5}^{\bullet}$	40.16	$1.66 \cdot 10^{-10}$
	4b	$\mathbf{H}_{2}^{}+\mathbf{C}_{2}^{}\mathbf{H}_{5}^{\bullet}\rightarrow\mathbf{H}^{\bullet}^{}+\mathbf{C}_{2}^{}\mathbf{H}_{6}^{}$	96.45	$6.61 \cdot 10^{-11}$
5	5f	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4} \rightarrow \mathrm{C}_{3}\mathrm{H}_{7}^{\bullet}$	32.26	$5.5\cdot10^{-13}$
	5b	$\mathrm{C_3H_7^\bullet} \to \mathrm{CH_3^\bullet} + \mathrm{C_2H_4}$	139	$3.0 \cdot 10^{14}$
6	6f	$\mathrm{C_2H_5^{\bullet}} + \mathrm{C_2H_5^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{C_2H_6}$	3.34	$2.74 \cdot 10^{-11}$
7	7f	$\mathrm{C_3H_7^{\bullet}} + \mathrm{C_2H_4} \rightarrow \mathrm{C_2H_5^{\bullet}} + \mathrm{C_3H_6}$	27.6	$4.4 \cdot 10^{-14}$
8	8 <i>f</i>	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4} \rightarrow \mathrm{CH}_{4} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{3}^{\bullet}$	46.56	$6.91 \cdot 10^{-12}$
	8b	$\mathrm{CH}_4^{}+\mathrm{C_2H}_3^\bullet \rightarrow \mathrm{CH}_3^\bullet + \mathrm{C_2H}_4^{}$	25.94	$1.48 \cdot 10^{-13}$
9		$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{3}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{CH}_{4} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{2}$	3.2	$1.5\cdot10^{-11}$
10		$\mathrm{C_2H_3^{\bullet}+H^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{C_2H_2+H_2}$	0	$2.0 \cdot 10^{-11}$
11	11f	$\mathrm{CH}_4^{}+\mathrm{H}^\bullet\to\mathrm{CH}_3^\bullet+\mathrm{H}_2^{}$	49.89	$1.26 \cdot 10^{-10}$
	11b	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet}+\mathrm{H}_{2}^{}\rightarrow\mathrm{CH}_{4}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}$	51.05	$5.48 \cdot 10^{-12}$
12	12f	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{CH}_{3}^{\bullet} \to \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}^{\bullet} + \mathrm{H}^{\bullet}$	111	$1.33\cdot 10^{-9}$
	12b	$\mathrm{C_2H_5^{\bullet}} + \mathrm{H^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{CH_3^{\bullet}} + \mathrm{CH_3^{\bullet}}$	3.64	$1.79\cdot10^{-10}$
13	13f	$\mathrm{C_2H_4}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C_2H_3^{\bullet}}+\mathrm{H_2}$	62.36	$9.0 \cdot 10^{-10}$
	13b	$\mathrm{C_2H}_3^\bullet + \mathrm{H_2} \rightarrow \mathrm{C_2H_4} + \mathrm{H}^\bullet$	34.75	$1.61 \cdot 10^{-13}$
14	14f	$\mathrm{CH}_4 \to \mathrm{CH}_3^{\bullet} + \mathrm{H}^{\bullet}$	439	$2.4\cdot10^{16}$
	14b	$\mathrm{CH}_{3}^{\bullet} + \mathrm{H}^{\bullet} \to \mathrm{CH}_{4}$	1.15	$3.2\cdot10^{-10}$
15	15f	$\mathrm{C_2H}_3^\bullet \to \mathrm{C_2H_2} + \mathrm{H}^\bullet$	186	$6.93 \cdot 10^{12}$
	15b	$\mathrm{C_2H_2}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C_2H_3^{\bullet}}$	10.1	$9.13 \cdot 10^{-12}$
16	16f	$\mathrm{C_2H_2} + \mathrm{CH_3^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{C_3H_4} + \mathrm{H^{\bullet}}$	32.03	$5.6 \cdot 10^{-13}$
	16b	$\mathrm{C_3H_4}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C_2H_2}^{}+\mathrm{CH_3}^{\bullet}$	16.74	$8.3 \cdot 10^{-11}$
17		$\mathrm{C_3H_4}^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C_3H_3^{\bullet}}+\mathrm{H_2}$	18.87	$1.2\cdot10^{-10}$
18		$\mathrm{C_3H_4} + \mathrm{C_3H_3^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{C_6H_6} + \mathrm{H^{\bullet}}$	50.21	$1.16 \cdot 10^{-12}$
19	19f	$\mathrm{C_6H_6} + \mathrm{CH_3^{\bullet}} \rightarrow \mathrm{CH_4} + \mathrm{C_6H_5^{\bullet}}$	80.9	$4.35\cdot10^{-11}$
	19b	$\mathrm{CH}_4^{}+\mathrm{C}_6^{}\mathrm{H}_5^{\bullet}\rightarrow\mathrm{C}_6^{}\mathrm{H}_6^{}+\mathrm{CH}_3^{\bullet}$	36	$3.32\cdot10^{-12}$
20		$\mathrm{C_3H_3^{\bullet}} + \mathrm{C_3H_3^{\bullet}} \to \mathrm{C_6H_6}$	48	$1.47 \cdot 10^{-10}$

Примечание. f – прямая стадия; b – обратная стадия.

Взаимодействие метана с атомом водорода активно происходит в реакции

 $\mathrm{CH}_4^{}+\mathrm{H}^{\bullet}\leftrightarrow\mathrm{CH}_3^{\bullet}+\mathrm{H}_2^{}$

вследствие которой также увеличивается содержание водорода в газовой смеси.

Таким образом, совокупность стадий 1-4, 11, 12 (табл. 1) описывает механизм получения этилена и водорода в результате дегидрирования этана.

Для газофазного термического разложения метана необходимы температуры выше 1200 °С, что объясняется прочностью связи $\mathrm{H}^{\bullet}\mathrm{CH}_{3}$ в молекуле метана и высоким значением энергии активации ($E_{2}=431$ кДж/моль) следующей стадии:

 $CH_4 \rightarrow CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}$

В этих условиях, при наличии в смеси свободных радикалов CH_3^* и H^* при увеличении температуры возрастают скорости дегидрирования этилена до $C_2H_3^*$ в ходе стадии 8 и 13 механизма реакции (см. табл. 1). Нами учитывается также, что взаимодействие этилена и метильного радикала (CH_3^*) может привести к формированию радикала $C_3H_7^*$ и далее пропилена (см. табл. 1, стадии 5 и 7). Как показывают литературные данные, наличие в реакционной смеси радикала $C_2H_3^*$ служит ключевым фактором для появления ацетилена. В частности, формирование ацетилена может произойти в результате взаимодействия радикала $C_2H_3^{*}$ с метильным радикалом или атомом водорода (см. табл. 1, стадии 9 и 10), либо в результате отрыва атома водорода от $C_2H_3^{*}$ (см. табл. 1, стадия 15). Таким образом, маршрут, состоящий из стадий 1–15 (см. табл. 1), описывает пиролиз метана до ацетилена и водорода в виде брутто-стадии: $CH_4 \leftrightarrow 1/2C_2H_2 + 3/2H_2$

Учитывая также реакцию дегидрирования этана до ацетилена и водорода

 $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_2 + 2H_2$

получаем следующую реакцию формирования ацетилена и водорода из смеси этана и метана:

 $x \text{CH}_4 + (1 - x) \text{C}_2 \text{H}_6 \leftrightarrow (1 - x/2) \text{C}_2 \text{H}_2 + (2 - x/2) \text{H}_2$ где x – молярная доля метана в исходной смеси. Откуда следует, что увеличение доли метана в исходной смеси приводит к снижению молярной концентрации ацетилена и водорода. При этом отношение молярных концентраций ацетилена N 2

и водорода $\frac{N_{C_2H_2}}{N_{H_2}} = 1 + \frac{2}{x-4}$ увеличивается

при уменьшении х.

Наличие в смеси СН[•]₃ или Н[•] может привести к дальнейшему превращению ацетилена в бензол в результате стадий 16–19 (см. табл. 1).

Таким образом, в табл. 1 представлен механизм, учитывающий основные стадии пиролиза этан-метановой смеси с образованием основных продуктов (этилена, водорода, ацетилена и бензола). Механизм формирования бензола и водорода при пиролизе метана или этана описывается следующими брутто-стадиям:

 $6\mathrm{CH}_4 \leftrightarrow \mathrm{C_6H_6} + 9\mathrm{H_2}, \quad 3\mathrm{C_2H_6} \leftrightarrow \mathrm{C_6H_6} + 6\mathrm{H_2}$

Тогда пиролиз этан-метановой смеси можно описать следующей брутто-стадией:

Откуда следует, что отношение молярных концентраций бензола и водорода $\frac{N_{C_6H_6}}{N_{H_2}} = \frac{2}{3} \left[1 + \frac{2}{x-4} \right]$ уменьшается при увеличении x.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Кинетическая модель

На основе закона действующих масс в рамках механизма, приведенного в табл. 1, рассматривается кинетическая модель, которая описывает динамику молярных концентраций (N_i , моль/см³) соединений, участвующих в реакции:

$$\frac{d}{dt}N_i = \sum v_{ij}R_j \tag{1}$$

где v_{ii} — стехиометрический коэффициент; R_{j} скорость стадии ј. Константа скорости стадии $j: k_j = A_j \exp \left[-\frac{E_j}{RT}\right]$, зависит от температуры газа (Т, К). Значения энергии активации (Е,, кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (A₁) были взяты из базы данных NIST [14] и приведены в табл. 1. Также рассмотрена зависимость от времени молярной доли (x) вещества i в смеси: $x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}.$ Отметим, что рассмотрение обратимых стадий позволяет определить существующие в системе положения равновесия. Однако в случае проведения реакции в течение короткого времени нас интересует динамика системы в нестационарных условиях. В этом случае необходимо выделять в модели ключевые стадии и те стадии, которые мало влияют на динамику реакции в зависимости от температуры и состава исходной смеси газов. Численное интегрирование модели проводится с применением численных методов решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Отметим, что в случае трубчатого реактора решение системы кинетических уравнений необходимо проводить в каждой пространственной ячейке реакционного объема и на каждом временном шаге с учетом массо- и теплопереноса. Поэтому качество используемой кинетической схемы во многом предопределяет возможность проведения моделирования всего физико-химического процесса в реакционной среде.

Математическая модель трубчатого реактора

Пиролиз этан-метановой смеси с образованием этилена, ацетилена и водорода является эндотермическим процессом. Этот процесс проводят в трубчатых реакторах с подводом тепла из внешних источников. На динамику пиролиза влияет распределение тепла, скоростей и диффузия активных радикалов по объему реактора. В этих условиях мы рассмотрели математическую модель динамики многокомпонентного газа с учетом химических реакций и изменения объема тепла. В модели также учитывается изменение температуры газа в результате нагрева стенок реактора и химических реакций.

Таким образом, в цилиндрической системе координат осесимметрический поток описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} N_{i}\mu_{i} \\ \rho u_{z} \\ \rho u_{r} \\ \rho H \end{pmatrix} + \frac{\partial}{\partial z} \begin{pmatrix} u_{z}N_{i}\mu_{i} - J_{iz} \\ \rho u_{z}^{2} + \pi - \tau_{zz} \\ \rho u_{z}u_{r} - \tau_{zr} \\ \rho u_{z}H - q_{z} \end{pmatrix} + \\
+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \begin{pmatrix} r \begin{pmatrix} u_{z}N_{i}\mu_{i} - J_{ir} \\ \rho u_{z}u_{r} - \tau_{rz} \\ \rho u_{r}^{2} + \pi - \tau_{rr} \\ \rho u_{r}H - q_{r} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_{i}\Sigma v_{ij}R_{j} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$
(2)

где ρ – плотность смеси; μ_i – молярная масса вещества i; u_z , u_r – проекции вектора скорости в направлении z и r, H – энтальпия смеси; J_{iz} и J_{ir} – компоненты вектора диффузионного потока вещества i; τ_{zz} , τ_{rr} , τ_{zr} – компоненты тензора вязкости; q_z и q_r – компоненты вектора потока тепла для смеси. Система уравнений дополнена начальными и граничными условиями: на входе и выходе из реактора, непротекания на стенках реактора, а также симметрии вдоль оси реактора. Более подробное описание переменных модели, граничных условий и метода решения системы дифференциальных уравнений представлено в [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Динамика кинетической модели

Как следует из данных об энергиях активации реакций 1f и 14f (см. табл. 1), пиролиз метана происходит при температурах существенно более высоких, чем пиролиз этана. Однако, согласно механизму, представленному в табл. 1, в результате пиролиза этана (и метана) происходит формирование метана (и этана). Кроме того, уменьшение концентрации метана в метанэтановой смеси приводит к увеличению концентрации этилена и ацетилена в смеси.

Результаты численного интегрирования кинетической модели (уравнение (1)) демонстрируют, что для малых времен проведения реакции при уменьшении доли метана в исходной метан-этановой смеси молярная доля водорода растет. Для больших значений времени проведения реакции наблюдается увеличение молярной доли водорода при уменьшении содержания метана в исходной смеси.

Аналогичные зависимости наблюдаются для молярных долей этилена и ацетилена при изменении времени проведения реакции и содержания метана в исходной смеси. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты расчетов кинетической модели для температуры 1100 °С и разных значений содержания метана в исходной смеси. Видно, что в результате конверсии метан-этановой смеси с увеличением времени наблюдается резкий рост концентрации этилена в результате пиролиза метана и этана. Далее с увеличением времени происходит более плавное уменьшение концентрации этилена в смеси в результате его превращения в ацетилен. Отметим, что скорость дегидрирования этилена (стадии 8f и 13f, см. табл. 1) зависит от концентраций свободных радикалов Н° и СН₂, образующихся, в частности, в результате пиролиза метана. Большое содержание этана в исходной смеси приводит к увеличению концентрации радикала СН₃ и, как следствие, быстрому уменьшению концентрации этилена.



Рис. 1. Зависимости от времени содержания метана, водорода (*a*) и различных углеводородов (б) в ходе конверсии метан-этановой смеси при 1000 °C. Исходная смесь: 95 мол. % CH₄ и 5 мол. % C₂H₆.

ТАБЛИЦА 2

T, ℃	$x^0_{ m CH_4}$	$t_{ m maxC_2H_2}$, мс	$x_{\mathrm{C_2H_2}}$	$x_{\rm CH_4}^{}/x_{\rm C_2H_2}^{}$	$x_{\mathrm{C_2H_4}}/x_{\mathrm{C_2H_2}}$	$x_{\rm H_2}^{}/x_{\rm C_2H_2}^{}$	$x_{{\rm C_2H_6}}/x_{{\rm C_2H_2}}$
900	0.01	356	0.07	1.48	4.43	6.08	0.99
900	0.20	362	0.06	2.88	4.35	6.39	0.91
900	0.50	455	0.05	7.06	4.05	6.79	0.74
900	0.80	1048	0.03	21.8	3.20	6.94	0.43
900	0.99	8461	0.003	313.2	1.75	11.10	0.38
1200	0.01	2.45	0.27	0.39	0.150	2.15	0.002
1200	0.20	2.91	0.24	0.71	0.153	2.25	0.003
1200	0.50	3.70	0.18	1.78	0.160	2.47	0.009
1200	0.80	6.36	0.09	5.99	0.170	3.05	0.057
1200	0.99	38.9	0.05	10.19	0.150	7.96	0.087
1400	0.01	0.23	0.27	0.64	0.046	1.96	0.006
1400	0.20	0.26	0.24	0.95	0.052	2.06	0.012
1400	0.50	0.35	0.19	1.78	0.065	2.36	0.034
1400	0.80	1.07	0.13	2.43	0.056	3.88	0.046
1400	0.99	1.90	0.11	2.26	0.045	5.20	0.034

Зависимости соотношений молярных долей продуктов конверсии метан-этановой смеси от температуры и молярной доли метана в исходной смеси

Примечание. $t_{\max C_2 H_2}$ – момент времени, при котором достигается максимум молярной доли ацетилена; x_i^- молярная доля вещества ($i = CH_4$, C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_2) при $t = t_{\max C_2H_2}$; $x_{CH_4}^0$ – молярная доля метана в исходной смеси.

Отметим, что результаты расчетов кинетической модели демонстрируют также, что при уменьшении содержания метана в исходной смеси уменьшаются времена проведения реакции, необходимые для достижения максимальных значений молярных долей этилена или ацетилена в смеси (табл. 2). При повышении температуры или уменьшении содержания метана в исходной смеси также увеличивается максимальное значение молярной доли ацетилена. При уменьшении содержания метана в исходной смеси сначала концентрация этилена увеличивается, а затем уменьшается. Это связано, в частности, с увеличением интервала времени, в течение которого проводится реакция.

Поскольку с увеличением температуры возрастает скорость стадии 14 диссоциации молекулы метана (см. табл. 1), то содержание метана также уменьшается. Уменьшение содержания водорода при увеличении температуры связано с уменьшением момента времени, при котором достигается максимум молярной доли ацетилена ($t_{maxC_{2}H_{2}}$).

Для исследования зависимости конверсии метан-этановой смеси и концентраций основных продуктов (водорода, этилена и ацетилена) в смеси мы рассмотрели динамику кинетической модели в условиях быстрого нагрева реакционной смеси. В частности, на рис. 2 представлены результаты расчетов для случая, когда исходная смесь содержит 95 мол. % $\rm CH_4$ и 5 мол. % $\rm C_2H_6,$ а смесь непрерывно нагревается от 500 °C со скоростью 100 °C/с.

Видно, что пиролиз этана происходит при более низких температурах по сравнению с пиролизом метана. В результате пиролиза этана образуются водород и этилен. Молярная доля этилена достигает максимального значения при 920 °С, когда степень превращения этана равна 0.75. При дальнейшем повышении температуры увеличивается скорость пиролиза метана, вследствие чего концентрация этана возрастает в интервале температур от 1000 до 1080 °C (конверсия этана при увеличении температуры уменьшается). Увеличение концентрации этана приводит к росту концентрации этилена. Этим объясняется наличие двух пиков (при 920 и 1100 °C) на кривой зависимости молярной доли этилена от температуры. Отметим, что ацетилен в условиях рассматриваемого механизма получается при дегидрировании этилена, и на кривой зависимости молярной доли ацетилена от температуры также присутствует два максимума (см. рис. 2, б).

Результаты расчетов по осесимметричной модели

Исследование динамики реакции пиролиза этан-метановых смесей в трубчатом реакторе проводилось для следующих условий: реактор Е. А. ЛАШИНА и др.



Рис. 2. Зависимости от температуры конверсий метана и этана (*a*), а также молярных долей водорода, этилена, ацетилена и бензола (б).



Рис. 3. Распределение температуры, скорости потока, а также молярных долей метана, этана, этилена и ацетилена по объему реактора. Граничные значения: температура стенок -1000 °C; смесь на входе в реактор -95 мол. % CH_4 и 5 мол. % C_2H_6 ; температура входящей смеси -700 °C.

цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм. Общий расход смеси 40 л/ч. При этом варьировались отношение концентрации метан/этан на входе в реактор и температуры стенки и газа на входе в реактор.

На рис. 3 представлены распределения по трубе температуры, скорости и основных ком-

понент газовой смеси при установившемся течении. В качестве начальных условий для проведенных расчетов было задано следующее: реактор заполнен исходно смесью 95 мол. % метана и 5 мол. % этана при температуре 700 °С. Температура стенок реактора равна 1000 °С. На входе в реактор подается газ, совпадающий с

294



Рис. 4. Зависимость температуры (*a*), скорости потока (б), молярных долей метана и водорода (*b*), этана, этилена, ацетилена и бензола (*c*) от координаты по длине реактора.

исходной смесью. Расчеты проводились до интервалов времени 5 с, что примерно вдвое больше времени пролета газа от входа до выхода трубы. Газ в реакторе формирует ламинарный поток. Его нагрев со стороны стенок увеличивает скорость потока приблизительно втрое к центру трубы по ее длине. На входе в реактор происходит смешение газов, которое сопровождается активной конверсией этана в этилен и ацетилен. На расстоянии двух калибров трубы температура смеси повышается до 990 °С, конверсия этана замедляется. На эту область приходится максимальное содержание ацетилена с уменьшением молярной доли этилена. В области, близкой к выходу из реактора, происходит выравнивание газодинамических параметров и основных компонент смеси, что сопровождается дальнейшей конверсией метана в продукты пиролиза.

На рис. 4 показаны зависимости температуры, скорости потока, молярных долей метана, водорода, этана, этилена, ацетилена и бензола по длине реактора вдоль его центральной оси. Из представленных графиков следует, что переходная область от входа в трубу до расстояний в 2-3 калибра трубы играет ключевую роль для содержания этилена и ацетилена в продуктах пиролиза. В то же время для конверсии метана и выхода водорода с бензолом большую роль играет температура стенок и общая длина трубы.

Определенные по графикам значения соответствуют результатам численного интегрирования кинетической модели (уравнение (1)), которые изложены в предыдущем разделе. Задавая время пребывания газа в реакторе, его состав и температуру стенок, разработанный компактный механизм (см. табл. 1) и математическая модель (уравнение (2)) позволяют в высокотемпературном диапазоне рассчитывать пиролиз метан-этановых смесей с оптимизацией конверсии алканов при получении в качестве продуктов водорода, этилена и ацетилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами разработан компактный механизм пиролиза этан-метановых смесей в расширенном диапазоне температур (от 600 до 1400 °C), который позволяет адекватно описать конверсии этана и метана на коротких интервалах времени. В предлагаемом механизме выделены блоки, описывающие формирование смесей водорода с этиленом, а также продуктов более глубокого превращения, таких как ацетилен и бензол. На основании рассмотренного механизма создана кинетическая модель, описывающая изменение во времени молярных концентраций различных углеводородов (включая основные радикалы), участвующих в реакции. При параметрическом анализе кинетической модели изучены временные зависимости молярной доли этилена или ацетилена. Также показано, что выходы целевых продуктов определяются значениями температуры и молярной доли метана в исходной смеси, и достигают своих максимальных значений в интервале времени порядка нескольких миллисекунд при температуре 1200 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к сокращению интервала времени, в течение которого происходит формирование этилена и ацетилена. В свою очередь, при увеличении доли метана в исходной смеси уменьшается максимальное значение молярной доли этилена в ходе реакции, что связано с увеличением молярной доли непрореагировавшего метана. Расчеты, проводимые для равномерного увеличения температуры смеси, показали, что добавление этана не приводит к значительному изменению конверсии метана изза формирования метана при пиролизе этана.

Применение разработанной кинетической модели в газодинамических расчетах, описывающих динамику реакции в трубчатом реакторе с учетом переноса реагентов потоком, диффузии компонентов среды, а также изменения температуры в ходе реакции показало, что подобные расчеты с компактным механизмом радикальных реакций могут проводиться при приемлемых затратах вычислительных ресурсов. Это позволяет получать необходимые оценки технологических параметров экспериментальных и опытно-демонстрационных реакторов.

Таким образом, проведенные расчеты для различных значений температуры входящего газа и стенок реактора, а также доли метана в исходной смеси продемонстрировали, что для решения проблемы конверсии метан-этановых смесей в водород и ценные углеводороды необходимо искать технические решения, которые обеспечат возможность быстрого нагрева метана для его активации с последующим резким охлаждением смеси до значений температуры, при которых эффективно происходит конверсия этана. Наши экспериментальные исследования [3] показали, что такие технические решения могут быть найдены в случае использования лазерного нагрева реакционной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-19-00429).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мухина Т. Н., Барабанов Н. Л., Бабаш С. Е., Меньщиков В. А., Аврех Г. Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
- 2 Буянов Р. А., Васильева Н. А. Теоретические аспекты и принципы организации каталитических радикальноцепных гетерогенно-гомогенных процессов // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 1. С. 3–16.
- 3 Masyuk N., Sherin A., Snytnikov V. N., Snytnikov VI. N. Effect of infrared laser radiation on gas-phase pyrolysis of ethane // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. Vol. 134. P. 122–129.
- 4 Albright L. F., Crynes B. L., Corcoran W. H. Pyrolysis, Theory and Industrial Practice. N. Y.: Academic Press, 1983. 496 p.
- 5 Ogihara H., Tajima H., Kurokawa H. Pyrolysis of mixtures of methane and ethane: Activation of methane with the aid of radicals generated from ethane // React. Chem. Eng. 2020. Vol. 5. P. 145–153.
- 6 Younessi-Sinaki M., Matida E. A., Hamdullahpur F. Kinetic model of homogeneous thermal decomposition of methane and ethane // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 3710-3716.
- 7 Dean A. M. Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 1432-1439.
- 8 Fau G., Gascoin N., Gillard P., Steelant J. Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 104. P. 1–9.
- 9 Holmen A., Olsvik O., Rokstad O. A. Pyrolysis of natural gas: Chemistry and process concepts // Fuel Process. Technol. 1995. Vol. 42. P. 249-267.
- 10 Ktalkherman M. G., Namyatov I. G. Simulation of hydrocarbons pyrolysis in a fast-mixing reactor // Chin. J. Chem. Eng. 2015. Vol. 23. P. 941–953.
- 11 Nurislamova L. F., Stoyanovskaya O. P., Stadnichenko O. A., Gubaidullin I. M., Snytnikov V. N., Novichkova A. V. Fewstep kinetic model of gaseous autocatalytic ethane pyrolysis and its evaluation by means of uncertainty and sensitivity analysis // Chem. Prod. Process Model. 2014. Vol. 9, No. 2. P. 143-154.
- 12 Stadnichenko O. A., Nurislamova L. F., Masyuk N. S., Snytnikov Vl. N., Snytnikov V. N. Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition of propane // React. Kinet., Mech. Catal. 2018. Vol. 123. P. 607–624.
- 13 Peskova E. E. Numerical modeling of subsonic axisymmetric reacting gas flows // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. Vol. 2057. Art. 012071.
- 14 NIST Chemical Kinetics Database [Electronic resource]. URL: https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp (accessed 09.09.2022).