

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАНОЛА*

Я. С. Зимин¹, А. В. Никитин², А. Д. Данилов³, В. И. Савченко⁴, И. В. Седов⁵, В. С. Арутюнов⁶

Аннотация: Методом кинетического моделирования исследованы закономерности некаталитической комбинированной окислительной и углекислотной конверсии (ОУК) метана в матричном конвертере. Установлены основные маршруты протекания процесса. Показана перспективность комбинированной ОУК метана как эффективного автотермического процесса получения синтез-газа для последующего синтеза метанола, обеспечивающей высокий коэффициент использования углекислого газа и низкий углеродный след процесса в целом. Показано, что при термической углекислотной конверсии (УК) конверсия самого CO_2 начинается позже конверсии метана, а конверсия ацетилена, являющегося основным продуктом термического пиролиза метана, коррелирует с конверсией CO_2 . Повышение в исходной смеси концентрации кислорода снижает вклад углекислого газа в конверсию ацетилена, но за счет образования дополнительного количества радикалов OH^\bullet существенно возрастают скорости конверсии метана и последующего превращения ацетилена в СО при одновременном снижении скорости расходования CO_2 .

Ключевые слова: природный газ; диоксид углерода; матричная углекислотная конверсия метана; синтез-газ; метанол

DOI: 10.30826/CE25180402

EDN: VNEEIM

Литература

1. Кузнецов Н. Ю., Максимов А. Л., Белецкая И. П. Новая технологическая парадигма применения CO_2 как C_1 -синтона в органической химии: I. Синтез гидроксibenзойных кислот, метанола и муравьиной кислоты // Ж. органической химии, 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301. doi: 10.31857/S0514749222120011. EDN: MWLQFQDOI.
2. Дементьев К. И., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Куликова М. В., Магомедова М. В., Максимов А. Л., Лядов А. С., Старожижская А. В., Чудакова М. В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // Нефтехимия, 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.
3. Макарян И. А., Седов И. В., Савченко В. И. Каталитическое гидрирование CO_2 как способ получения ценных химических продуктов // Катализ в промышленности, 2023. Т. 23. С. 6–32. doi: 10.18412/1816-0387-2023-4-6-32.
4. Overview of greenhouse gases. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#carbon-dioxide>.
5. Breakdown of carbon dioxide, methane and nitrous oxide emissions by sector. <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>.
6. The most carbon-intensive sectors in the world. https://www.visualcapitalist.com/the-most-carbon-intensive-sectors-in-the-world/#google_vignette.
7. Mohanty Udit Surya, Ali Muhammad, Azhar Muhammad Rizwan, Al-Yaseri Ahmed, Keshavarz Alireza, Iglauer Stefan. Current advances in syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) production

*Работа была выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ «Химическая физика окисления, горения и взрыва»: по кинетическому моделированию в рамках № 125012200612-2, по расчету технологической схемы метанола— № 124020500064-2, и имела бюджетное финансирование.

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, iaroslaw.zimin@gmail.com

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, ni.kit_in@rambler.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, danilov-99@yandex.ru

⁴Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, savch1152@mail.ru

⁵Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, isedov@icp.ac.ru

⁶Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, v.arutyunov@mail.ru

- through bi-reforming of methane using various catalysts: A review // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2021. 46(65):32809–32845.
8. Saeidi Samrand, Sápi András, Khoja Asif Hussain, Najari Sara, Ayesha Mariam, Kónya Zoltán, Baffour Asare-Bediako Bernard, Tatarczuk Adam, Hessel Volker, Keil Frerich J., Rodrigues Alírio E. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: Current challenges and future developments // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2023. Vol. 183. P. 113392.
 9. Ul Hasnain Syed Muhammad Wajahat, Farooqi Ahmad Salam, Ayodele Bamidele Victor, Farooqi Abid Salam, Sanaullah Khairuddin, Abdullah Bawadi. Advancements in Ni and Co-based catalysts for sustainable syngas production via Bi-reforming of methane: A review of recent advances // *J. Clean. Prod.*, 2024. Vol. 434. P. 139904.
 10. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // *Chem. Eng. J.*, 2019. Vol. 377. P. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
 11. Workbench 4.1, Kintech Lab Ltd. <https://www.csoft.ru/soft/chemical-workbench/chemical-workbench.html>.
 12. Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J. Oxidation of C₁–C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // *Energ. Fuel.*, 2010. Vol. 24. No. 3. P. 1521–1528. doi: 10.1021/ef9011005.
 13. Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. 2012. Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames // *Chem. Eng. J.*, 2012. Vol. 207–208. P. 235–244. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.093.
 14. Zhang Qi, 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. Vol. 55. P. 8383–8394. doi: 10.1021/acs.iecr.6b00817.
 15. Chen T., Zhang Qi, Wang J., Wang T. 2017. Simulation of industrial-scale gas quenching process for partial oxidation of nature gas to acetylene // *Chem. Eng. J.*, 2017. Vol. 329. P. 238–249. doi: 10.1016/j.cej.2017.04.016.
 16. Liu Y., Zhang Qi, Wang T. Detailed chemistry modeling of partial combustion of natural gas for coproducing acetylene and syngas // *Combust. Sci. Technol.*, 2017. Vol. 189. No. 5. P. 908–922. doi: 10.1080/00102202.2016.1256879.
 17. Savchenko V. I., Zimin Ya. S., Nikitin A. V., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Utilization of CO₂ in non-catalytic dry reforming of C₁–C₄ hydrocarbons // *J. CO₂ Util.*, 2021. Vol. 47. P. 101490. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101490.
 18. Savchenko V. I., Nikitin A. V., Sedov I. V., Ozerskii A. V., 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. Vol. 207. P. 744–751. doi: 10.1016/j.ces.2019.07.012.
 19. Савченко В. И., Никитин А. В., Озерский А. В., Зимин Я. С., Седов И. В., Арутюнов В. С. Влияние добавок водорода, монооксида углерода, синтез-газа и водяного пара на характеристики матричной конверсии богатых метан-кислородных смесей // *Нефтехимия*, 2020. Т. 60. № 4. С. 538–547. doi: 10.31857/S0028242120040139.
 20. Savchenko V. I., Nikitin A. V., Zimin Y. S., Sedov I. V., Arutyunov V. S. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer // *Chem. Eng. Res. Des.*, 2021. 175:250–258. doi: 10.1016/j.cherd.2021.09.009.
 21. Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.-A. Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016. Vol. 41. P. 18329–18338. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.226.
 22. Арутюнов В. С., Никитин А. В., Савченко В. И., Седов И. В. Совместное получение водорода и метанола без эмиссии CO₂ на основе матричной конверсии природного газа // *Докл. Акад. наук. Химия, науки о материалах*, 2023. Т. 513. № 1. С. 48–53. doi: 10.31857/S2686953523600241. EDN: TYXKNODOI.

Поступила в редакцию 02.12.2024

После доработки 25.07.2025

Принята к публикации 28.07.2025