

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СО И СО₂ НА ОБРАЗОВАНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА ИЗ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ БИОМАССЫ*

А. Р. Ахуньянов¹, П. А. Власов², В. Н. Смирнов³, А. В. Арутюнов⁴, В. С. Арутюнов⁵

Аннотация: Проведено детальное кинетическое моделирование процесса получения синтез-газа при паровой конверсии различных бескислородных смесей метана с добавками Н₂, СО и СО₂, сильно разбавленных аргоном, с учетом образования микрогетерогенных частиц сажи в газовой фазе в условиях непостоянной температуры. В таких смесях, характерных для продуктов газификации биомассы, в качестве окислителя выступали добавки Н₂О, СО и СО₂. Проведено прямое сравнение кинетических расчетов авторов с результатами экспериментов в нагреваемом проточном реакторе, в которых количественно определялись концентрации исходных, промежуточных и конечных продуктов конверсии метана в смесях с добавками Н₂, Н₂О, СО и СО₂. Эксперименты и расчеты проводили в интервале температур 1100–1800 К при атмосферном давлении для времени реакции $t = 0,68$ с. Были проведены детальные расчеты процесса сажеобразования для всех исследованных смесей и условий экспериментов. Сопоставление результатов кинетических расчетов авторов с результатами экспериментов и расчетов, выполненных в нагреваемом проточном реакторе, позволило оценить влияние процесса сажеобразования на процесс паровой конверсии метана в смесях с добавками Н₂, СО и СО₂. Были проанализированы два пути расходования атомов углерода из реагирующей системы: первый путь — гетерогенное осаждение молекул ацетиленов из газовой фазы на поверхность реактора с последующим образованием твердого углерода; второй путь — гомогенное образование частиц сажи из зародышей в газовой фазе.

Ключевые слова: газификация биомассы и природного газа; метан; паровая конверсия; синтез-газ; добавки Н₂, СО и СО₂; микрогетерогенные частицы сажи; гетерогенное образование твердого углерода; кинетическое моделирование

DOI: 10.30826/CE24170105

EDN: OAYCVC

Литература

1. *Demirbas A.* potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues // *Prog. Energ. Combust.*, 2005. Vol. 31. P. 171–192. doi: 10.1016/j.peccs.2005.02.002.
2. *Klose W., Wolki M.* On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam // *Fuel*, 2005. Vol. 84. P. 885–892.
3. *Di Blasi C.* Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis // *Prog. Energ. Combust.*, 2008. Vol. 34. P. 47–90. doi: 10.1016/j.peccs.2006.12.001.
4. *Gomez-Barea A., Leckner B.* Modeling of biomass gasification in fluidized bed // *Prog. Energ. Combust.*, 2010. Vol. 36. P. 444–509. doi: 10.1016/j.peccs.2009.12.002.
5. *Yoon H.C., Cooper T., Steinfeld A.* Non-catalytic autothermal gasification of woody biomass // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2011. Vol. 36. P. 7852–7860. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.138.
6. *Evans R.J., Milne T.A.* Molecular characterization of the pyrolysis of biomass // *Energ. Fuel.*, 1987. Vol. 1. P. 123–137. doi: 10.1021/ef00002a001.
7. *Tijmensen J.A., Faaij P.C., Hamelinck N., van Hardeveld R.M.* Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification // *Biomass Bioenerg.*, 2002. Vol. 23. P. 129–152. doi: 10.1016/S0961-9534(02)00037-5.
8. *Shen Y., Yoshikawa K.* Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis — a review // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013. Vol. 21. P. 371–392. doi: 10.1016/j.rser.2012.12.062.

* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (Номер госрегистрации 122040500068-0).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, jkratos69@yandex.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», iz@chph.ras.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, vns1951@yandex.ru

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aarutyunovv@gmail.com

⁵Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

9. Palumbo A. W., Jorgensen E. L., Sorli J. C., Weimer A. W. Co-processing methane in high temperature steam gasification of biomass // *Bioresource Technol.*, 2013. Vol. 128. P. 553–559. doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.033.
10. Palumbo A. W., Sorli J. C., Weimer A. W. High temperature thermochemical processing of biomass and methane for high conversion and selectivity to H₂-enriched syngas // *Appl. Energ.*, 2015. Vol. 157. P. 13–24. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.07.072.
11. Anis S., Zainal Z. A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2011. Vol. 15. P. 2355–2377. doi: 10.1016/j.rser.2011.02.018.
12. Pregger T., Graf D., Krewitt W., Sattler C., Roeb M., Moeller S. Prospects of solar thermal hydrogen production processes // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2009. Vol. 34. P. 4256–4267. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.025.
13. Trommer D., Noembrini F., Fasciana M., et al. Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power — I. Thermodynamic and kinetic analyses // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2005. Vol. 30. P. 605–618. doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.06.002.
14. Z'Graggen A., Steinfeld A. Hydrogen production by steam-gasification of carbonaceous materials using concentrated solar energy — V. Reactor modeling, optimization, and scale-up // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2008. Vol. 33. P. 5484–5492. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.07.047.
15. Karim G. A., Wierzbka I. The production of hydrogen through the uncatalyzed partial oxidation of methane in an internal combustion engine // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2008. Vol. 33. P. 2105–2110. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.01.051.
16. Xie D., Zhao J., Wang Z., Zhang Y. Syngas production from oxidative methane reforming and CO cleaning with water gas shift reaction // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013. Vol. 38. P. 10826–10832. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.012.
17. Kim S., Dean A. M., Bae J. Coupled transport and kinetics in the mixing region for hydrocarbon autothermal reforming applications // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013. Vol. 38. P. 16140–16151. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.119.
18. Guiberti T. F., Garnier C., Scoufnaire P., et al. Experimental and numerical analysis of non-catalytic partial oxidation and steam reforming of CH₄/O₂/N₂/H₂O mixtures including the impact of radiative heat losses // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016. Vol. 41. P. 8616–8626. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.009.
19. Stendardo S., Foscolo P. U., Nobili M., Scaccia S. High quality syngas production via steam–oxygen blown bubbling fluidised bed gasifier // *Energy*, 2016. Vol. 103. P. 697–708. doi: 10.1016/j.energy.2016.03.011.
20. Kim S., Bae J. Numerical analysis of a 20-kWe bio-gas steam reformer in PEMFC applications // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014. Vol. 39. P. 19485–19493. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.137.
21. Brage C., Yu Q., Chen G., Sjoström K. Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal // *Biomass Bioenerg.*, 2000. Vol. 18. P. 87–91. doi: 10.1016/S0961-9534(99)00069-0.
22. Olsvik O., Billaud F. Modelling of the decomposition of methane at 1273 K in a plug flow reactor at low conversion // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1993. Vol. 25. P. 395–405. doi: 10.1016/0165-2370(93)80058-8.
23. Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T. A wide range modeling study of methane oxidation // *Combust. Sci. Technol.*, 1994. Vol. 96. P. 279–325. doi: 10.1080/00102209408935359.
24. Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C. Oxidation and ignition of methane–propane and methane–ethane–propane mixtures: Experiments and modeling // *Combust. Sci. Technol.*, 1994. Vol. 103. P. 133–151. doi: 10.1080/00102209408907691.
25. Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Lutz A. E., Vincitore A. M., Senkan S. M. Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments // *P. Combust. Inst.*, 1998. Vol. 27. P. 605–613. doi: 10.1016/S0082-0784(98)80452-9.
26. Petersen E. L., Davidson D. F., Hanson R. K. Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH₄/O₂ mixtures at high pressures and intermediate temperatures // *Combust. Flame*, 1999. Vol. 117. P. 272–290. doi: 10.1016/S0010-2180(98)00111-4.
27. Smith G. P., Golden D., Frenklach M., et al. GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
28. Hughes K. J., Turanyi T., Clague A. R., Pilling M. J. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2001. Vol. 33. P. 513–538. doi: 10.1002/kin.1048.
29. Zhu J., Zhang D., King K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: Thermodynamic and kinetic analyses // *Fuel*, 2001. Vol. 80. P. 899–905. doi: 10.1016/S0016-2361(00)00165-4.
30. Konnov A. A., Barnes F. J., Bromly J. H., Zhu J. N., Zhang D. The pseudo-catalytic promotion of nitric oxide oxidation by ethane at low temperatures // *Combust. Flame*, 2005. Vol. 141. P. 191–199. doi: 10.1016/j.combustflame.2005.01.003.
31. De Ferrieres S., El Bakali A., Lefort B., Montero M., Pauwels J. F. Experimental and numerical investigation of low-pressure laminar premixed synthetic natural gas/O₂/N₂ and natural gas/H₂/O₂/N₂ flames // *Combust. Flame*, 2008. Vol. 154. P. 601–623. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.04.018.
32. Metcalfe W. K., Burke S. M., Ahmed S. S., Curran H. J. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C₁–C₂ hydrocarbon and oxygenated fuels // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2013. Vol. 45. P. 638–675. doi: 10.1002/kin.20802.
33. Valin S., Cances J., Castelli P., et al. Upgrading biomass pyrolysis gas by conversion of methane at high temperature: Experiments and modelling // *Fuel*, 2009. Vol. 88. P. 834–842. doi: 10.1016/j.fuel.2008.11.033.
34. 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.
35. Ахуньянов А. П., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов А. В., Михайлов Д. И., Арутюнов В. С. Сравнение

- влияния добавок Н₂О и СО₂ на процесс конверсии метана в синтез-газ // Горение и взрыв, 2023. Т. 16. № 3. С. 10–19. doi: 10.30826/CE23160302.
36. Ахуньянов А. Р., Власов П. А., Смирнов В. Н., Арутюнов А. В., Михайлов Д. И., Арутюнов В. С. Влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию метана в синтез-газ. Роль добавок Н₂О и СО₂ // Кинетика и катализ, 2023. Т. 64. № 6. С. 681–696. doi: 10.31857/S0453881123060011.
 37. Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Жильцова И. В., Колбановский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М. Единая кинетическая модель сажеобразования при пиролизе и окислении алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Кинетика и катализ, 2016. Т. 57. № 5. С. 571–587.
 38. Frenklach M., Taki S., Matula R. A. A conceptual model for soot formation in pyrolysis of aromatic hydrocarbons // Combust. Flame, 1983. Vol. 49. P. 275–282.
 39. Frenklach M. Computer modeling of infinite reaction sequences: A chemical lumping // Chem. Eng. Sci., 1985. Vol. 40. P. 1843–1849.
 40. Frenklach M., Wang H. // Soot formation in combustion: Mechanisms and models / Ed. H. Bockhorn. — Springer ser. in chemical physics. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. Vol. 59. P. 162–190.
 41. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combust. Flame, 1997. Vol. 110. No. 1-2. P. 173–221. doi: 10.1016/S0010-2180(97)00068-0.
 42. Appel J., Bockhorn H., Frenklach M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons // Combust. Flame, 2000. Vol. 121. No. 1-2. P. 122–136. doi: 10.1016/S0010-2180(99)00135-2.
 43. Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // P. Combust. Inst., 2005. Vol. 30. No. 1. P. 1397–1405. doi: 10.1016/j.proci.2004.08.088.
 44. Deuflhard P., Wulkow M. Computational treatment of polyreaction kinetics by orthogonal polynomials of a discrete variable // Impact Computing Science Engineering, 1989. Vol. 1. P. 269–301. doi: 10.1016/0899-8248(89)90013-X.
 45. Wulkow M. The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods // Macromol. Theor. Simul., 1996. Vol. 5. P. 393–416. doi: 10.1002/mats.1996.040050303.
 46. Агафонов Г. Л., Билера И. В., Власов П. А., Колбановский Ю. А., Смирнов В. Н., Тереза А. М. Образование сажи при пиролизе и окислении ацетилена и этилена в ударных волнах // Кинетика и катализ, 2015. Т. 56. № 1. С. 15–35. doi: 10.7868/S0453881115010013.
 47. Wang H., You X., Joshi A. V., Davis S. G., Laskin A., Egolfopoulos F., Law C. K. USC Mech Version II. High temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁–C₄ compounds, 2007. http://ignis.usc.edu/USC-Mech_II.htm.
 48. Skjoth-Rasmussen M. S., Glarborg P., Øtberg M., Johannessen J. T., Livbjerg H., Jensen A. D., Christensen T. S. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // Combust. Flame, 2004. Vol. 136. P. 91–128. doi: 10.1016/j.combustflame.2003.09.011.
 49. Richter H., Granata S., Green W. H., Howard J. B. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame // P. Combust. Inst., 2005. Vol. 30. P. 1397–1405. doi: 10.1016/j.proci.2004.08.088.
 50. Frenklach M., Warnatz J. Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame // Combust. Sci. Technol., 1987. Vol. 51. P. 265–283. doi: 10.1080/00102208708960325.
 51. Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A. A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures. JetSurF Version 2.0, 2010. <http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.htm>.
 52. Correa C., Niemann H., Schramm B., Warnatz J. Reaction mechanism reduction for higher hydrocarbons by the ILDM method // P. Combust. Inst., 2000. Vol. 28. P. 1607–1614. doi: 10.1016/S0082-0784(00)80558-5.
 53. Агафонов Г. Л., Михайлов Д. И., Смирнов В. Н., Тереза А. М., Власов П. А., Zhiltsova I. V. Shock tube and modeling study of chemical ionization in the oxidation of acetylene and methane mixtures // Combust. Sci. Technol., 2016. Vol. 188. No. 11–12. P. 1815–1830. doi: 10.1080/00102202.2016.1211861.
 54. Vlasov P. A., Zhiltsova I. V., Sмирнов В. Н., Тереза А. М., Агафонов Г. Л., Михайлов Д. И. Chemical ionization of *n*-hexane, acetylene, and methane behind reflected shock waves // Combust. Sci. Technol., 2018. Vol. 190. No. 1. P. 57–81. doi: 10.1080/00102202.2017.1374954.
 55. Власов П. А., Ахуньянов А. Р., Смирнов В. Н. Экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование пиролиза и окисления метана в отраженных ударных волнах с учетом сажеобразования // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 160–177. doi: 10.31857/S0453881122020149.

Поступила в редакцию 19.12.2023