

Закономерности некаталитического парциального окисления углеводородов C_1 – C_4 при температурах 1400–1800 К

В.И. Савченко¹, А.В. Озерский^{2*}, А.В. Никитин^{1,2}, И.В. Седов¹, В.С. Арутюнов^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр. академика Н.Н. Семенова, 1, Черноголовка, Россия

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

ARTICLE INFO

Получено
30.03.2026

Получено в исправленном виде
11.06.2026

Принято
18.06.2026

Ключевые слова:

некаталитическая конверсия;
пиролиз; парциальное
окисление; термодинамический
анализ; кинетическое
моделирование; метан;
углеводороды C_{2+} ; синтез-газ

АННОТАЦИЯ

В статье представлены результаты термодинамического анализа и кинетического моделирования некаталитического парциального окисления углеводородов C_1 – C_4 при температурах 1400–1800 К и давлениях до 50 атм. Установлено, что на первом этапе парциального окисления углеводородов C_{2+} в исследованной области температур и давлений их превращение начинается не с взаимодействия с кислородом, а их термического пиролиза без участия кислородсодержащих радикалов. Конверсия кислорода происходит в результате его взаимодействия с продуктами пиролиза C_{2+} углеводородов, преимущественно этиленом, являющимся в данном температурном диапазоне, наряду с ацетиленом, более стабильным углеводородом. Окислительная конверсия метана происходит в результате его взаимодействия с кислородом, причем расход обоих реагентов протекает симбатно с существенно меньшей скоростью, чем окисление C_{2+} углеводородов. После полного расходования O_2 на втором этапе последующая конверсия углеводородов протекает через более медленные, чем окисление, процессы конверсии CO , C_2H_2 и CH_4 . Основным конвертирующим агентом при этом является H_2O . В результате этих реакций существенно возрастает содержание H_2 и CO в синтез-газе и при достаточном времени реакции достигается близкое к равновесному распределение продуктов.

1. Введение

Исследование процессов газофазного окисления и горения легких углеводородов является традиционным направлением школы лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова. На этой основе в последние годы в ФИЦ ИХФ и ФИЦ ПХФ и МХ активно исследуются некаталитические процессы парциального окисления метана и углеводородов C_{2+} в синтез-газ при горении в объемных матрицах из термостойких проницаемых материалов при температурах 1400–1800 К [1, 2]. Некаталитический матричный риформинг по сравнению с известными промышленными технологиями получения синтез-газа не требует дополнительного подвода тепла или энергии, имеет высокую объемную производи-

тельность, прост в изготовлении и эксплуатации, что позволяет существенно снизить капитальные и производственные затраты. Эти достоинства матричного риформинга делают его потенциально привлекательным, в первую очередь, для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов из нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного сырья.

Актуальной задачей исследований в области матричного риформинга является оптимизация режимов конверсии углеводородных газов, достижение максимального выхода синтез-газа, а также оптимального соотношения H_2/CO , которое составляло бы не менее 1,6–1,8. Для решения этих задач большое значение имеет теоретическое и экспериментальное исследование кинетических закономерностей процесса, установле-

*Corresponding author: A.V. Ozerskii; E-mail address: alex.ozersky.1992@gmail.com

ние характера распределения продуктов в ходе парциального окисления углеводородов и при достижении термодинамического равновесия в системе и, непосредственно, особенностей распределения продуктов при равновесии.

Моделирование таких процессов проводят с использованием современных механизмов конверсии легких углеводородов C_1 – C_4 при высоких температурах, таких как RANZI [3-7], NUI Galway [8-13], San-Diego [14] и другие. Близкое соответствие экспериментальных данных и результатов моделирования парциального окисления углеводородов было показано ранее при использовании механизма NUI Galway (2010), который проверен экспериментами по окислению легких УВ в ударных трубах и машинах быстрого сжатия для широкого диапазона условий: $T=770$ – 1580 К, $P = 1$ – 50 атм, $O_2/CH_4 = 1,0$ – $4,0$ [8, 9]. Последние версии детальной кинетики NUI Galway (NUIG 1.1) [10-13] наиболее приемлемы из представленных в настоящее время в литературе механизмов для качественного моделирования парциального окисления углеводородов в области наиболее характерных для этого процесса условий. Этот механизм успешно используется в ФИЦ ИХФ и ФИЦ ПХФ и МХ для анализа процессов и кинетического моделирования парциального окисления углеводородов в риформерах матричного типа.

В данной статье на основе данных кинетического моделирования с использованием механизма NUIGMech1.1 (high temperature version) и результатов термодинамического анализа рассматриваются основные закономерности некаталитического парциального окисления (НПО) углеводородов C_1 – C_4 при температурах 1400 – 1800 К и давлениях до 50 атм.

2. Материалы и методы

Расчеты термодинамики возможности сажеобразования проводили в программе Terra [15].

Равновесные концентрации основных продуктов некаталитического парциального окисления – CO , H_2 , H_2O и CO_2 – рассчитывали аналитически, на основании трех балансовых уравнений по участвующим элементам (H , C , O) и уравнения равновесия реакции WGSР (1):



В работе [16] для области температур 1400 – 1800 К на основании расчета равновесных концентраций по методу минимизации свободной

энергии (программа Terra) было получено упрощенное выражение для расчета константы равновесия данной реакции ($K_{WGSР} = ([CO_2] \times [H_2]) / ([CO] \times [H_2O])$) в зависимости от температуры процесса (2):

$$K_{WGSР} = 0,0305e^{3811/T}$$

Существуют другие формулы для ее определения, например (3) [17]:

$$K_{WGSР} = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \ln(T) + 5,44 \times 10^{-4} T - 1,125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148$$

Отличие значений $K_{WGSР}$ по формулам 3 и 4 составляет от 2% при 1400 К до 7,5% при 1800 К.

Расчеты кинетики проводили в программе Chemkin-Pro пакета Ansys для модели реактора идеального вытеснения (РИВ) [18]. Используемый в данной работе детальный кинетический механизм окисления легких углеводородов NUIGMech1.1 (high temperature version) [13], который состоит из 5965 элементарных стадий с участием 923 компонентов и содержит блоки образования и расходования углеводородов, начиная с метана и вплоть до C_7 . Задаваемыми параметрами при расчете РИВ являлись температура, давление, расход и состав исходной смеси, площадь сечения реактора. Выходной характеристикой является зависимость концентрации продуктов и исходных компонентов в газовой смеси от времени реакции (или от длины РИВ) при выбранных условиях проведения процесса. В данной работе рассматривался процесс в изотермическом режиме, при этом в основных расчетах начальное мольное соотношение O_2 на один моль CH_4 или на один моль C в углеводородах C_{2+} составляло $0,72$; начальная температура в большинстве расчетов принималась 1700 К – значения, наиболее характерные для некаталитических процессов парциального окисления углеводородов. Для возможности адекватного сопоставления характеристик НПО метана и углеводородов C_{2+} расчеты проводились для смесей $C_nH_{2n+2} + (n-1)H_2$.

3. Результаты и обсуждение

Особенности равновесного распределения продуктов парциального окисления углеводородов C_1 – C_4 . Реакция НПО углеводородов C_1 – C_4 при температурах 1400 – 1800 К (4):



иногда рассматривалась как равновесная, и, казалось бы, равновесное распределение должно зависеть от давления. На самом деле реакция (4) не является обратимой, так как при достаточном времени контактирования кислород расходуется полностью, а CO и H₂ при рассматриваемых условиях не реагируют с образованием молекулярного кислорода. Газофазными продуктами реакции (4), помимо CO и H₂, являются также H₂O, CO₂ и CH₄, равновесие по которым достигается вне зоны пламени (в послепламенной зоне) после исчерпывания O₂.

Так как при давлениях до 30 атм содержание CH₄ не превышает 0,1% [19], то основными продуктами парциального окисления являются CO, H₂, H₂O и CO₂, и при достаточных временах реакции конечное распределение этих продуктов соответствует равновесию в реакции водяного газа (Water Gas Shift Reaction – WGSR).

Реакция (1) протекает без изменения суммарного числа молей, поэтому равновесное распределение продуктов практически не зависит от давления и одинаково при давлениях до 30 атм. Далее в составе равновесных продуктов из-за влияния реакций метанирования CO (5) и (6):



сначала в незначительных количествах появляется CH₄, содержание которого возрастает пропорционально квадрату давления.

Следует отметить, что для смесей углеводородов C₂₊ с H₂ при соотношении C₂₊: H₂ (I) равном I = n – 1, то есть когда C:H такое же, как у метана (1:4), равновесное распределение концентраций продуктов одинаково при заданном соотноше-

нии C:O₂. В интервале 1400–1800 К оно слабо зависит от температуры и практически не зависит от давления до примерно 30 атм. В табл. 1 приведены данные по распределению концентраций продуктов парциального окисления и таким основным показателям процесса, как соотношение H₂/CO, модуль ([H₂]–[CO₂])/([CO]+[CO₂]) и выход синтез-газа η = CO + H₂ при равновесии при температурах 1400–1800 К для смесей с соотношением C:4H:O₂, равным 1,0:1,0:0,72.

Как видно, увеличение температуры при заданном соотношении C:O₂ приводит к некоторому повышению концентрации CO в равновесной газовой смеси и снижению соотношения H₂/CO при постоянном суммарном выходе синтез-газа.

Еще одной важной характеристикой некаталитического парциального окисления углеводородов C₁–C₄ является температура начала сажеобразования T_{сж} – температура, ниже которой в составе равновесных продуктов появляется более 0,01% мольн. C_{тв} (в термодинамических расчетах – графит). T_{сж} возрастает при снижении коэффициента избытка окислителя, увеличении давления и при переходе от C₁ к C₄-углеводородам. При соотношениях C_nH_{2n+2}:O₂ в исходной смеси около 0,7n T_{сж} составляет 1000–1200 К, то есть во избежание попадания в область сажеобразования некаталитические процессы конверсии углеводородов необходимо проводить при температурах выше 1200 К.

Кинетическое моделирование некаталитического парциального окисления метана и углеводородов C₂₊. На рис. 1 представлено изменение содержания реагентов и продуктов в ходе НПО метана и смеси C₄H₁₀ + 3H₂ в изотермических условиях при T = 1700 К и давлениях 1 атм (сплошные линии) и 50 атм (пунктирные линии).

Таблица 1. Распределение концентраций продуктов парциального окисления и показатели процесса при равновесии для смесей C:4H:O₂ = 1,0:1,0:0,72 при температурах 1400–1800 К и давлении 1 атм

C _i , мол/ мол[C] ₀	Температура, К				
	1400	1500	1600	1700	1800
CO	0,9109	0,9217	0,930	0,9367	0,9404
CO ₂	0,0890	0,0783	0,070	0,0633	0,0580
H ₂	1,6490	1,6383	1,630	1,6231	1,6176
H ₂ O	0,3510	0,3617	0,370	0,3767	0,3820
CH ₄	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H ₂ /CO	1,81	1,78	1,75	1,73	1,72
([H ₂]–[CO ₂])/([CO]+[CO ₂])	1,560	1,560	1,56	1,560	1,560
η = [H ₂]+[CO]	2,560	2,560	2,560	2,560	2,560

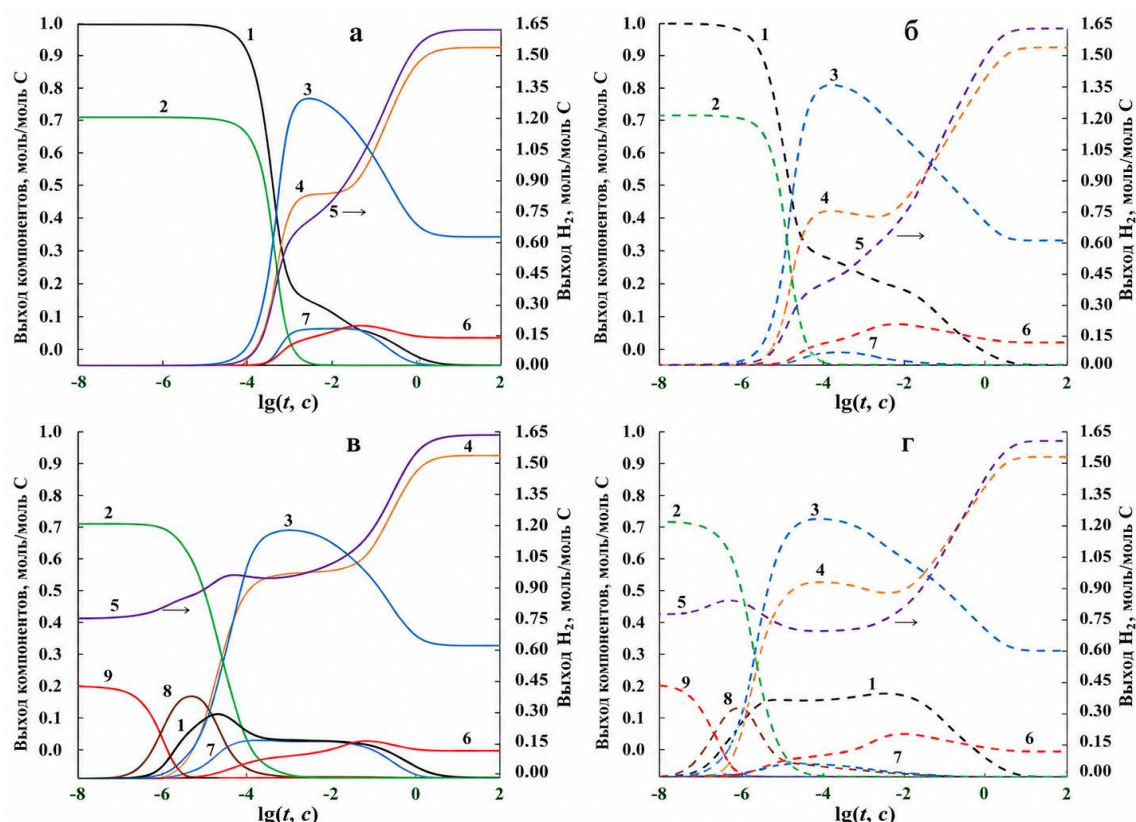
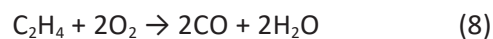


Рис. 1. Кинетика распределения компонентов газовой смеси при НПО метана (а), (б) и смеси $C_4H_{10} + 3H_2$ (в), (г) в изотермических условиях при $T = 1700$ К и давлениях 1 атм (сплошные линии) и 50 атм (пунктирные линии). 1 – CH_4 ; 2 – O_2 ; 3 – H_2O ; 4 – CO ; 5 – H_2 ; 6 – CO_2 ; 7 – C_2H_2 ; 8 – C_2H_4 ; 9 – C_4H_{10} .

На основании приведенных на рис. 1 результатов можно выделить характерные стадии на пути движения к конечному составу продуктов парциального окисления углеводородов вплоть до достижения термодинамического равновесия. Первая стадия быстрых реакций с участием O_2 (зона пламени) завершается за ультракороткие времена практически полной его конверсией и образованием CO , H_2 , CO_2 , H_2O и C_2H_2 . При этом выходящий из зоны пламени поток газа имеет состав, далекий от термодинамического равновесия.

В отличие от НПО метана, где метан и кислород в зоне пламени расходуются практически синхронно, при НПО бутана и других углеводородов C_{2+} их конверсия и образование продуктов пиролиза протекают существенно быстрее расходования O_2 (рис. 2). При НПО CH_4 при достижении 65-75%-ной конверсии скорость его расходования резко снижается, несмотря на продолжающийся активный расход O_2 , тогда как при НПО C_4H_{10} его практически полная конверсия завершается существенно раньше завершения конверсии O_2 . Скорость конверсии обоих реагентов, как при НПО метана (рис. 1а), так и при НПО углеводородов C_{2+} (рис. 1б), возрастает с увеличением давления.

НПО CH_4 в зоне пламени протекает по цепному свободнорадикальному механизму окисления, параметры основных элементарных стадий которого в настоящее время хорошо установлены [20]. Образование продуктов может быть передано следующими брутто-реакциями (7-10):



НПО углеводородов C_{2+} начинается со стадии их термического пиролиза, скорость которой в рассматриваемом диапазоне температур существенно выше скорости конверсии O_2 . Это следствие того, что при пиролизе углеводородов C_{2+} отрыв $H^\bullet$ и последующая конверсия $C_nH_{2n+1}^\bullet \rightarrow C_nH_{2n} \rightarrow C_2H_4$ протекают с более высокой скоростью, чем их реакции с другими компонентами реакционной смеси, в том числе с кислородсодержащими радикалами. Основными продукта-

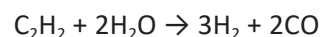
ми пиролиза являются H_2 , CH_4 , C_2H_4 и C_3H_6 ; C_3H_6 пиролизуется далее с образованием CH_4 и C_2H_4 . Далее в зоне горения протекают реакции (9)–(11). При этом окисление продуктов конверсии углеводородов C_2 – C_4 протекает примерно с одинаковой скоростью расхода O_2 (кривые 1'–3', рис. 2). Таким образом, для всех углеводородов C_1 – C_4 на этапе окисления в качестве основного окисляющегося промежуточного соединения выступает этилен. Однако при НПО CH_4 стадией, определяющей скорость процесса на первом этапе, является относительно медленная реакция образования этилена из CH_4 , а для углеводородов C_2 – C_4 такой стадией служит непосредственное окисление образовавшегося C_2H_4 .

Полученная на этапе окисления газовая смесь содержит относительно низкую концентрацию H_2 , характеризуется низким соотношением H_2/CO и выходом синтез-газа. Затем при достигнутой высокой температуре газовая смесь претерпевает последующие превращения в отсутствие O_2 в послепламенной зоне (ППЗ), где протекают уже значительно более медленные эндотермические процессы конверсии образовавшихся продуктов, что при достаточно большом времени пребывания приводит к формированию конечного состава газовой смеси и выхода синтез-газа, близких к равновесным (рис. 3).

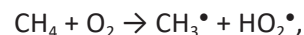
Представленное на рис. 3 изменение выхода синтез-газа η в ходе НПО метана и смеси $C_4H_{10} + 3H_2$ при давлениях 1 и 50 атм показывает, что хотя начальное и конечное состояния системы почти одинаково, пути достижения равновесного

состояния при разных давлениях различаются и определяются кинетикой процесса. Причем чем выше давление, тем больше отклонение текущих характеристик процесса от таковых при атмосферном давлении.

Кинетическое моделирование показало, что в отсутствие кислорода активным конвертирующим агентом в ППЗ является H_2O – источник $OH^\bullet$ -радикалов, а увеличение выхода синтез-газа, концентрации H_2 и соотношения H_2/CO , а также приближение состава газа к равновесному достигается за счет пиролиза метана, реакции водяного газа (1) и паровой конверсии C_2H_2 (11):



В отличие от зоны пламени, в которой в присутствии кислорода конверсия метана инициируется быстрой начальной стадией (12):



в отсутствие кислорода пиролиз метана начинается со значительно более медленной стадии (13):



и протекает по маршруту (7) существенно медленнее, чем в зоне пламени.

Одновременно с пиролизом метана протекают радикальные реакции (14)–(17), характерные для реакции водяного газа WGS (1) и паровой конверсии C_2H_2 (11):

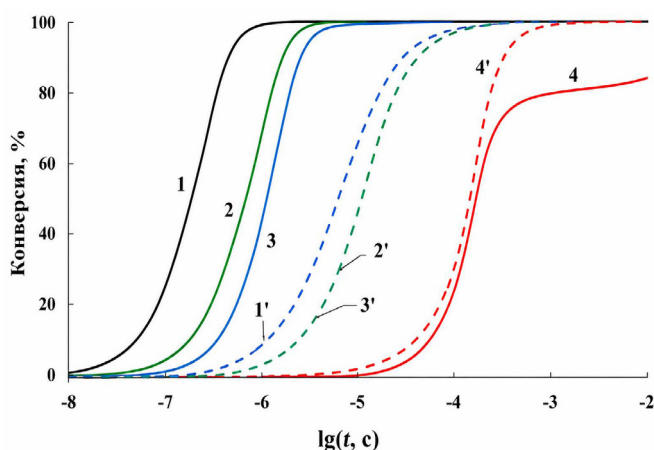


Рис. 2. Конверсия углеводородов C_1 – C_4 (1 – C_4H_{10} , 2 – C_3H_8 , 3 – C_2H_6 , 4 – CH_4) и O_2 (1' – окисление C_4H_{10} , 2' – окисление C_4H_8 , 3' – окисление C_2H_6 , 4' – окисление CH_4) при некаталитическом парциальном окислении смесей $C_nH_{2n+2} + (n-1)H_2$. Изотермический режим. $T = 1700$ К.

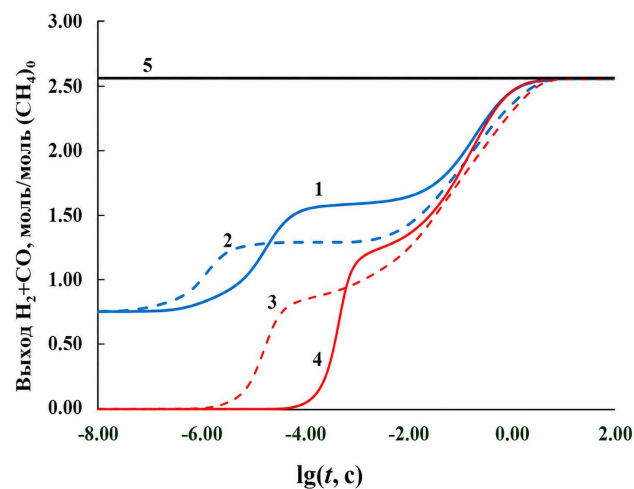
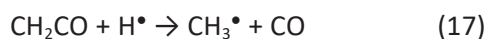
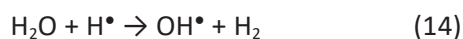


Рис. 3. Изменения выхода синтез-газа (η) в ходе НПО метана и смеси $C_4H_{10} + 3H_2$ при различных давлениях. Соотношение $O_2/(C)_0 = 0,72$; $T = 1700$ К. 1 – $C_4H_{10} + 3H_2$, 1 атм; 2 – $C_4H_{10} + 3H_2$, 50 атм; 3 – CH_4 , 50 атм; 4 – CH_4 , 1 атм; 5 – $\eta_{равн}$.



Концентрация образующегося как промежуточный продукт C_2H_2 после стадий пиролиза и окисления бутана существенно снижается с увеличением давления в силу сдвига равновесия последовательности реакций (7) влево. Поэтому, несмотря на увеличение с давлением константы скорости реакции (16), рост стока углеводородов из-за паровой конверсии ацетилена при повышении давления практически не происходит. В результате, при высоких давлениях система достигает близкого к равновесному распределению концентраций компонентов при примерно тех же временах, что и при нормальном давлении.

4. Заключение

В результате термодинамического и кинетического анализа некаталитического парциального окисления метана и C_{2+} -углеводородов показано, что НПО C_{2+} -углеводородов при температурах 1400–1800 К и давлениях до 50 атм начинаются с их термического пиролиза без участия кислородсодержащих радикалов. При этом отрыв первого атома $\text{H}^\bullet$ и конверсия образовавшегося алкильного радикала $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\bullet$ протекают с более высокой скоростью, чем последующие реакции продуктов пиролиза с O_2 . Образующийся при пиролизе в цепи быстрых реакций $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^\bullet \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ этилен является основным соединением, далее взаимодействующим с O_2 ; при недостатке кислорода при этом преимущественно образуются CO и H_2O . Поэтому скорость расхода O_2 при парциальном некаталитическом окислении всех легких углеводородов C_{2+} примерно одинакова. Частично C_2H_4 расходуется также с образованием наиболее стабильного в этих условиях углеводорода C_2H_2 .

При парциальном окислении метана в этом диапазоне температур C_2H_4 также является основным соединением, взаимодействующим с O_2 , но образуется он в результате более медленной последовательности процессов пиролиза метана $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$, так что окисление метана протекает с существенно более низкой скоростью, чем окисление углеводородов C_{2+} .

Далее в результате последующих более медленных, чем окисление, реакций пиролиза остаточного метана и паровой конверсии C_2H_2 , протекающих в отсутствие O_2 в послепламенной зоне, возрастают концентрации CO и H_2 и выход синтез-газа и достигаются характеристики процесса, близкие к их значениям при равновесии. Так как с увеличением давления из-за сдвига равновесия влево: последовательности реакций $2\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ существенно снижается концентрация C_2H_2 , то при повышенных давлениях близкое к равновесию состояние системы достигается примерно при тех же временах, что и при нормальном давлении.

Author Contributions

Valery Savchenko: Conceptualization; Writing – Original Draft. **Aleksei Ozerskii:** Visualization. **Aleksey Nikitin:** Writing – Review & Editing. **Igor Sedov:** Project Administration; Resources. **Vladimir Arutyunov:** Supervision.

Заявление о конфликте интересов

Арутюнов Владимир Сергеевич является заместителем главного редактора. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация о финансировании

Работа выполнена по теме Государственного задания FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2.

References

- [1]. V.S. Arutyunov, V.M. Shmelev, M.Yu. Sinev, O.V. Shapovalova. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiant burner. *Chemical Engineering Journal* 176-177 (2011) 291-294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.084>.
- [2]. A. Nikitin, A. Ozersky, V. Savchenko, I. Sedov, V. Shmelev, et al. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications. *Chemical Engineering Journal* 377 (2019) 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>.
- [3]. A. Kéromnès, W.K. Metcalfe, K.A. Heufer, N. Donohoe, A.K. Das, et al. An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combustion and Flame* 160

- (2013) 995-1011. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.01.001>.
- [4]. W.K. Metcalfe, S.M. Burke, S.S. Ahmed, H.J. Curran. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of C_1 – C_2 hydrocarbon and oxygenated fuels. *International Journal of Chemical Kinetics* 45 (2013) 638-675. <https://doi.org/10.1002/kin.20802>.
- [5]. G. Bagheri, E. Ranzi, M. Pelucchi, A. Parente, A. Frassoldati, et al. Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: MILD and OXY-fuel combustion of methane. *Combustion and Flame*, 212 (2020) 142-155. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.014>.
- [6]. E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci, et al. Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: fossil and biomass-derived transportation fuels. *International Journal of Chemical Kinetics* 46 (2014) 512-542. <https://doi.org/10.1002/kin.20867>.
- [7]. E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, et al. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 38 (2012) 468-501. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.004>.
- [8]. D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, et al. Oxidation of C_1 – C_5 alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures. *Energy and Fuels* 24 (2010) 1521-1528. <https://doi.org/10.1021/ef9011005>.
- [9]. D. Healy, N.S. Donato, C.J. Aul, E.L. Petersen, C.M. Zinner, G. Bourque, H.J. Curran. n-Butane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic modeling. *Combustion and Flame* 157 (2010) 1526-1539. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.01.016>.
- [10]. S.S. Nagaraja, J. Liang, S. Dong, S. Panigrahy, A.B. Sahu, et al. A hierarchical single-pulse shock tube pyrolysis study of C_2 – C_6 1-alkenes. *Combustion and Flame* 219 (2020) 456-466. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.06.021>.
- [11]. S. Dong, K. Zhang, P.K. Senecal, G. Kukkadapu, S.W. Wagnon, et al. A comparative reactivity study of 1-alkene fuels from ethylene to 1-heptene. *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (2021) 611-619. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.07.053>.
- [12]. A. Abd El-Sabor Mohamed, S. Panigrahy, A.B. Sahu, G. Bourque, H.J. Curran. An experimental and modeling study of the auto-ignition of natural gas blends containing C_1 – C_7 n-alkanes. *Proceedings of the Combustion Institute* 38 (2021) 365-373. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.015>.
- [13]. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Mechanism. <https://c3.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
- [14]. San Diego Mechanism. <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
- [15]. Trusov, Program system TERRA for simulation phase and thermal chemical equilibrium, *Proc. XIV Int. Symp. on Chemical Thermodynamics*, St-Petersburg (2002) 483.
- [16]. V.I. Savchenko, A.V. Ozerskii, E. Busillo, A.V. Nikitin, I.V. Sedov, et al. Utilization of CO_2 in non-catalytic dry reforming of C_1 – C_4 hydrocarbons. *Journal of CO_2 Utilization*. 47 (2021) 101490. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>.
- [17]. B.R.J. Smith, M. Loganathan, M.S. Shantha. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 8 (2010) 1. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.
- [18]. Chemkin-Pro 15112. San Diego, CA, USA: Reaction Design, 2011. CK-TUT-10112-1112-UG-1.
- [19]. V.I. Savchenko, A.V. Ozerskii, E. Busillo, A.V. Nikitin, I.V. Sedov, et al. High-pressure non-catalytic partial oxidation of methane. *Petroleum Chemistry* 66 (2026) 73-87. <https://doi.org/10.1134/S0965544125601292>.
- [20]. Y. Liu, Q. Zhang, T. Wang. Detailed chemistry modeling of partial combustion of natural gas for coproducing acetylene and syngas. *Combustion Science and Technology* 189(2017)908-922. <https://doi.org/10.1080/00102202.2016.1256879>.

About the Authors

V.I. Savchenko – D.Sc. (Chem.), Prof., Chief Researcher, FRC PCPMC RAS, Chernogolovka, Russia
E-mail: savch1152@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9823-6844>

A.V. Ozerskii – Ph.D. (Chem.), Researcher, N.N. Semenov FRC CP RAS, Moscow, Russia
E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>

A.V. Nikitin – Ph.D. (Chem.), Senior Researcher, N.N. Semenov FRC CP RAS, FRC PCPMC RAS, Russia
E-mail: ni_kit_in@rambler.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>

I.V. Sedov – Ph.D. (Chem.), Head of Department, FRC PCPMC RAS, Chernogolovka, Russia
E-mail: isedov@icp.ac.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-489>

V.S. Arutyunov – Doctor of Chem. Sci., Head of Laboratory, N.N. Semenov FRC CP RAS, FRC PCPMC RAS, Russia
E-mail: v_arutyunov@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Regularities of non-catalytic partial oxidation of hydrocarbons C_1 – C_4 at temperatures of 1400–1800 K

V.I. Savchenko¹, A.V. Ozerskii^{2*}, A.V. Nikitin^{1,2}, I.V. Sedov¹, V.S. Arutyunov^{1,2}

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Academician N.N. Semenov Ave., 1, Chernogolovka, Russia

²N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosygina Str., 4, Moscow, Russia

ABSTRACT

The article presents the results of thermodynamic analysis and kinetic modeling of non-catalytic partial oxidation of C_1 – C_4 hydrocarbons at temperatures of 1400–1800 K and pressures up to 50 atm. It has been established that at the first stage of partial oxidation of C_{2+} hydrocarbons in the studied temperature and pressure range, their transformation begins not with interaction with oxygen, but with their thermal pyrolysis without the participation of oxygen-containing radicals. Oxygen conversion occurs as a result of its interaction with the pyrolysis products of C_{2+} hydrocarbons, mainly ethylene, which is a more stable hydrocarbon in this temperature range, along with acetylene. The oxidative conversion of methane occurs as a result of its interaction with oxygen, and the consumption of both reagents proceeds symbiotically at a significantly lower rate than the oxidation of C_{2+} hydrocarbons. After the O_2 is completely consumed in the second stage, the subsequent conversion of hydrocarbons proceeds through the conversion processes of CO, C_2H_2 and CH_4 , which are slower than oxidation. The main converting agent in this case is H_2O . As a result of these reactions, the content of H_2 and CO in the synthesis gas increases significantly, and with sufficient reaction time, a distribution of products close to equilibrium is achieved.

Keywords: non-catalytic conversion, pyrolysis, partial oxidation, thermodynamic analysis, kinetic modeling, methane, C_{2+} hydrocarbons, synthesis gas

1400-1800 К температурадағы C_1 – C_4 көмірсутектерінің каталитикалық емес ішінара тотығу заңдылықтары**В.И. Савченко¹, А.В. Озерский^{2*}, А.В. Никитин^{1,2}, И.В. Седов¹, В.С. Арутюнов^{1,2}**¹Химиялық физика және дәрілік химия мәселелері бойынша федералды ғылыми-зерттеу орталығы, академик Н.Н. Семенов даң., 1, Черноголовка, Ресей²Н.Н. Семенов ат. РФА химиялық физика бойынша федералды ғылыми-зерттеу орталығы, Косыгина к., 4, Мәскеу, Ресей**АҢДАТПА**

Бұл мақалада 1400-1800 К температурада және 50 атм дейінгі қысымда C_1 – C_4 көмірсутектерінің каталитикалық емес ішінара тотығуының термодинамикалық талдауы мен кинетикалық модельдеу нәтижелері ұсынылған. Зерттелген температура мен қысым диапазонында C_{2+} көмірсутектерінің ішінара тотығуының бірінші кезеңінде олардың түрленуі оттегімен әрекеттесуден емес, оттегі бар радикалдардың қатысуынсыз термиялық пиролизден басталатыны анықталды. Оттегінің түрленуі оның C_{2+} көмірсутектерінің пиролиз өнімдерімен, негізінен этиленмен әрекеттесуі арқылы жүреді, ол ацетиленмен бірге осы температура диапазонында тұрақтырақ көмірсутек болып табылады. Метанның тотығу түрленуі оның оттегімен әрекеттесуі арқылы жүреді, екі реагенттің де тұтынылуы бір мезгілде C_{2+} көмірсутектерінің тотығуына қарағанда айтарлықтай төмен жылдамдықпен жүреді. Екінші кезеңде O_2 толық тұтынылғаннан кейін, кейінгі көмірсутек түрленуі тотығуға қарағанда баяу жүретін CO , C_2H_2 және CH_4 түрлену процестері арқылы жүреді. Бұл процестегі негізгі түрлендіргіш – H_2O . Бұл реакциялар синтез газдарындағы H_2 және CO мөлшерін айтарлықтай арттырады, ал реакция уақыты жеткілікті болғанда тепе-теңдікке жақын өнімнің таралуына қол жеткізіледі.

Түйін сөздер: каталитикалық емес түрлендіру, пиролиз, ішінара тотығу, термодинамикалық талдау, кинетикалық модельдеу, метан, C_{2+} көмірсутектері, синтез-газ