

Парциальное окисление метана в условиях адиабатического сжатия (обзор)

И.В. Билера

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, пр. Ленинский, 29, Москва, Россия

ARTICLE INFO

Получено
17.04.2026Получено в исправленном виде
18.06.2026Принято
07.07.2026**Ключевые слова:**адиабатическое сжатие;
химический реактор
сжатия; парциальное
окисление; метан; синтез газ;
формальдегид; метанол

АННОТАЦИЯ

Адиабатическое сжатие газов свободным поршнем – метод газовой кинетики для исследования термических реакций без влияния стенок реактора. В статье рассмотрены преимущества и особенности этого метода и применимость его в технологических процессах. В историческом контексте в статье представлены полученные в реакторе адиабатического сжатия экспериментальные результаты парциального окисления метановых смесей в синтез-газ и кислородсодержащие органические вещества. Некаталитическая конверсия метана в синтез-газ исследована в лабораторном масштабе и испытана на укрупненных установках (химических реакторах сжатия) и признана перспективной для практического использования. Также показано, что при использовании адиабатического сжатия не представляется возможным получить практически значимые выходы формальдегида и метанола. Установлено, что при сжатии богатых смесей метана воспламенение происходит в узком интервале степеней сжатия, степень превращения метана и кислорода при этом резко возрастают. При адиабатическом сжатии модельных смесей биогаза рассмотрено влияние добавок CO_2 на парциальное окисление метана. Установлено, что наличие CO_2 в исходной смеси приводит к затруднению воспламенения, снижению степени превращения метана и кислорода. Для CO_2 установлено наличие трех режимов в зависимости от степени сжатия и, соответственно, температуры: увеличение его содержания относительно начального уровня при парциальном окислении без воспламенения; увеличение его содержания при воспламенении; уменьшение содержания при воспламенении. Показано, что при парциальном окислении биогаза можно получить синтез-газ с отношением $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1$.

1. Введение

Некаталитическое парциальное окисление углеводородного сырья – один из промышленных способов получения синтез-газа [1-4]. В качестве сырья могут быть использованы природные (ПГ), попутные нефтяные (ПНГ) и нефтезаводские газы различного состава, жидкие углеводороды и тяжелые нефтяные остатки. Преимущества технологии парциального окисления – энергетическая автономность, отсутствие необходимости использования катализаторов, малое содержание CO_2 и остаточного метана в синтез-газе [2, 3], а также принципиальная возможность переработки газов ПНГ и ПГ с высоким содержанием гомологов метана в одну стадию без предварительного мета-

нирования или выделения гомологов метана [5]. К недостаткам метода относят потребность в кислороде, высокую температуру процесса, образование сажи и недостаточное для ряда приложений отношение H_2/CO [2, 3].

Современная технология парциального окисления газового сырья достаточно хорошо разработана, но при этом она технически сложная, энергозатратная и экономически эффективная только для крупнотоннажных установок [6-8]. Вследствие этого, исследованию новых способов получения синтез-газа уделяют большое внимание.

Исследования процессов горения и окисления углеводородов, а также разработка научных основ технологий получения синтез-газа на протяжении многих лет ведутся в Федеральном иссле-

*Corresponding author: I.V. Bilera; E-mail address: bilera@ips.ac.ru

довательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН). В течение 25 лет эти исследования активно развиваются в лаборатории окисления углеводородов под руководством профессора В.С. Арутюнова [4, 9-16]. За эти годы выполнен широкий комплекс экспериментальных исследований процессов горения, парциального окисления и окислительного крекинга легких углеводородов, изучено влияние добавок углеводородов и других газов на эти реакции, а также проведено их теоретическое исследование с применением кинетического моделирования. Разработаны научные основы некаталитического парциального окисления углеводородных газов вблизи внутренней поверхности проницаемой объемной матрицы и проведены испытания основанных на этом принципе химических реакторов (матричных риформеров) различной производительности. Показано, что применение матричных риформеров расширяет пределы воспламенения смесей, улучшает стабильность горения и увеличивает показатели процесса по сравнению с классическими реакторами с нагревом через стенку. Матричные риформеры и технология на их основе могут быть востребованы на малоресурсных и удаленных месторождениях, что представляет большой интерес для повышения уровня утилизации ПНГ.

В данной статье изложены результаты исследований парциального окисления метана в условиях адиабатического сжатия (АС), выполненных в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Реактор адиабатического сжатия – другой тип неклассического химического реактора, а исследования с его использованием дополняют результаты, полученные в матричных конверторах и классических реакторах.

2. Газофазные реакции в условиях адиабатического сжатия

В термодинамике «адиабатическим называется процесс, в котором единственным взаимодействием между системой и окружающими ее телами является взаимодействие, осуществляющее работу» [17]. Сжатие газа будет адиабатическим, если будет исключен его обмен теплом и массой с окружающей средой, а воздействие на газ будет осуществляться только в виде работы. Для предотвращения теплообмена сжатие должно быть достаточно быстрым и кратковременным. Сжатие газов со скоростями больше скорости звука сопровождается возникновением ударных волн и

описывается уравнением адиабаты Гюгонио. Более медленное сжатие с дозвуковыми скоростями происходит без возникновения ударных волн и описывается уравнением адиабаты Пуассона. Именно такой процесс получается в реакторе адиабатического сжатия (рис. 1), в котором сжатие газа происходит при перемещении свободного поршня, разгоняемого сжатым газом (толкающим газом). По достижении равенства сил, действующих на поршень, сжатие прекращается, а затем поршень начинает обратное движение, происходит расширение сжатого газа. У реактора есть обратный клапан, через который при обратном ходе поршня толкающий газ выходит наружу реактора, позволяя поршню вернуться в близкое к первоначальному положению. Подробно схема реактора адиабатического сжатия и порядок работы с ним описаны в литературе [18-20].

Для идеального газа с постоянной теплоемкостью (совершенного газа) во время цикла сжатие-расширение температура и давление определяются уравнением адиабаты Пуассона:

$$T = T_0 \varepsilon^{\gamma-1}, \quad P = P_0 \varepsilon^{\gamma} \quad (1)$$

где: T , P , V – температура, давление и объем сжимаемого газа; T_0 , P_0 , V_0 – начальные значения температуры, давления и объема газа; $\varepsilon = V_0/V$ –

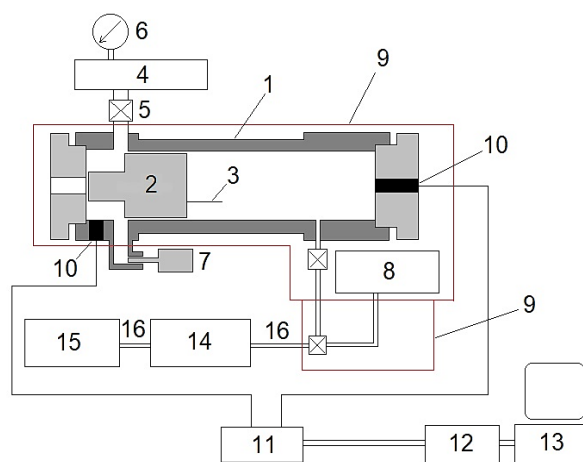


Рис. 1. Принципиальная схема установки адиабатического сжатия: 1 – цилиндрический реактор; 2 – поршень; 3 – индикатор степени сжатия; 4 – ресивер толкающего газа; 5 – клапан; 6 – манометр; 7 – обратный клапан; 8 – емкость с исходной смесью; 9 – воздушный термостат; 10 – датчики давления; 11 – усилитель датчиков давления; 12 – аналого-цифровой преобразователь; 13 – персональный компьютер с программой сбора данных; 14, 15 – газовые хроматографы; 16 – обогреваемые трубки. Воспроизведено из [20], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

геометрическая степень сжатия; $\gamma = C_p/C_v$ – коэффициент адиабаты; C_p и C_v – удельные молярные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме, соответственно. Минимальному объему сжимаемого газа $V_{\min}$ соответствует максимальная степень сжатия $\epsilon_{\max} = V_0/V_{\min}$, а также в случае отсутствия большого теплового эффекта реакции максимальное давление $P_{\max}$ и максимальная температура $T_{\max}$.

В методе АС значения температуры и давления, достигаемые при сжатии, взаимосвязаны и не могут быть изменены независимо; давление возрастает быстрее температуры в ϵ раз. Как видно из формулы (1), нагрев газа будет тем сильнее, чем больше значения степени сжатия ϵ и коэффициента адиабаты γ . На практике максимальная степень сжатия может принимать значение нескольких десятков и сотен единиц. Как было показано в работе [18], при сжатии тяжелых инертных газов и смесей на их основе идеальность смеси сохраняется до $\epsilon_{\max} \approx 20$. При высоких значениях $\epsilon_{\max} \geq 100$ надо вводить поправки для реального газа [21]. Величина коэффициента адиабаты γ зависит от природы сжимаемого газа. У одноатомных инертных газов значение теплоемкости $C_p \approx 5$ кал/(моль·К) постоянно до 6000 К и минимально среди всех газов, поэтому коэффициент адиабаты для них принимает наибольшее значение $\gamma \approx 1,67$. Для двухатомных газов значения теплоемкости выше и зависят от температуры, соответственно $\gamma \approx 1,4$ при $T = 298$ К и $\gamma \approx 1,3$ при $T = 2000$ К. У многоатомных газов, к которым относятся все углеводороды, значения γ еще меньше. Для метана в температурном диапазоне 298–2000 К γ падает с 1,3 до 1,09, для этана – с 1,19 до 1,06. Так как значения функции $\epsilon^{\gamma-1}$ при $\gamma \leq 1,2$ растут медленно, для успешного нагрева многоатомный газ (или смесь газов) надо разбавить газом с высоким значением γ . Лучше всего для этого подходят инертные газы с большой молекулярной массой. Для увеличения значения температуры при сжатии также применяют нагрев исходной смеси. При сжатии реакционной смеси газов на температуру будут влиять тепловой эффект химических реакций, изменение числа частиц и суммарной теплоемкости смеси в ходе реакции. При воспламенении сжимаемой смеси время достижения максимальных значений давления и температуры может не соответствовать моменту максимального сжатия.

Работы по быстрому сжатию газов свободным поршнем известны с начала XX века (К.Г. Фальк) [22, 23]. В СССР эти исследования были начаты в

30-х годах в Академии наук в Ленинграде по инициативе и под руководством Ю.Б. Харитона [24]. В 50-60-е гг. XX века в Институте химической физики АН Ю.Н. Рябининым была создана экспериментальная установка адиабатического сжатия и возобновлены исследования физических свойств сжатых газов [25]. А.М. Маркевичем с сотрудниками показана возможность применения метода адиабатического сжатия для количественного изучения кинетики быстрых газозатвердевающих реакций [26, 27], В.Н. Кондратьев предложил более удобную методику [28]. В последующие годы исследование кинетики химических реакций при использовании метода адиабатического сжатия были продолжены в Москве [18], Ереване [29–31] и Новосибирске [32]. В ИНХС РАН под руководством Ю.А. Колбановского было проведено систематическое исследование закономерностей сжатия газов и газовых смесей, рассмотрена применимость импульсного сжатия газов в химической технологии [18, 19]. Для проведения экспериментальных исследований были спроектированы и изготовлены обогреваемая установка адиабатического сжатия (рис. 1), основанная на конструкции Ю.Н. Рябинина, и химический реактор сжатия (ХРС). В настоящее время в ИНХС РАН продолжают исследования газозатвердевающих реакций в условиях адиабатического сжатия [20, 33–37].

Реактор адиабатического сжатия – исследовательский реактор для определения детального состава продуктов и кинетики газозатвердевающих реакций и, одновременно, это – прототип химического реактора сжатия. Предложены различные виды химических реакторов сжатия [38]. В последнее время возобновился интерес к получению синтез-газа, водорода, этилена и других химических веществ в окислительных процессах с применением ХРС [38–43]. Особенности работы поршневых реакторов, оптимальный состав реагентов (отношение компонентов), влияние различных добавок (диметилового эфира, O_3 , жидких углеводородов) рассмотрены в большом количестве публикаций [44–46].

3. Воспламенение богатых смесей метана при импульсном сжатии

Парциальное окисление метановых смесей при быстром сжатии в поршневых реакторах изучали, начиная с 20-х гг. XX века ([47–49] и источники, цитируемые в них). Первоначально эти усилия были направлены на регистрацию свечения и на исследование механизма горения. Было установ-

лено, что в определенных условиях наблюдается свечение пламени голубого цвета, обусловленное молекулами возбужденного формальдегида [50].

Получение формальдегида, а также метанола из метана в некаталитической реакции представляет большой интерес, поэтому газофазное окисление богатых смесей метана было исследовано в реакторе адиабатического сжатия различными научными группами. А.М. Маркевич, И.И. Тамм и Ю.Н. Рябинин показали, что в зависимости от содержания O_2 в исходной смеси, характер реакции меняется от окисления без воспламенения (даже при сильном сжатии) до вспышки со взрывом и образованием сажи [51]. Наибольший выход формальдегида 2,2% (содержание метанола не определяли) получен при сжатии смеси 9% O_2 + 91% CH_4 (коэффициент избытка окислителя $\alpha \approx 0,05$) до 3000 кг/см² и выше.

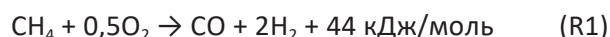
Обердорфер и Винч показали, что при сжатии смесей природный газ-кислород в поршневом реакторе максимальный выход суммы метанола, формальдегида и муравьиной кислоты (1 моль/100 молей газа на выходе) достигается при содержании кислорода 8% [52].

А.Б. Налбандян с соавторами провели серию исследований по парциальному окислению метановых смесей с применением установки конструкции Ю.М. Рябинына и более подробного химического анализа [29-31]. Согласно полученным результатам, максимальный выход формальдегида для смеси $CH_4/O_2 = 9/1$ по сравнению с данными работы [51] меньше в 8,5 раз [29], для смесей $CH_4/O_2/Ar$ с различным разбавлением аргоном – меньше в 6,7-11 раз [30]. Среди кислородсодержащих органических веществ (оксигенатов) в смеси продуктов обнаружены также метанол и этанол. При малых значениях ϵ_{max} выходы метанола и формальдегида сопоставимы, а при высоких – содержание метанола примерно в 10 раз больше.

Для прояснения ситуации о возможности получения заметных количеств оксигенатов C_1 при сжатии метановых смесей в ИНХС РАН проведено исследование смесей CH_4/O_2 в условиях адиабатического сжатия, в том числе смеси 9% O_2 + 91% CH_4 [11, 53]. Максимальная температура T_{max} изменялась в пределах 877-1156 К. Анализ смеси продуктов проводили методом газовой хроматографии. В смеси продуктов определяли метан, углеводороды C_2 и C_3 , формальдегид, метанол, воду. Ацетилен и CO_2 в смеси продуктов обнаружить не удалось. С ростом T_{max} выход формальдегида снижается, а выход метанола проходит через

максимум. Максимальный выход формальдегида составил 0,09%, метанола – 0,65%, отношение выходов метанол/формальдегид с ростом ϵ_{max} увеличивается от 0,25 до 90. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в серии исследований [29-31], а также в работе [52] и не согласуются с результатами статьи [51]. В итоге, в монографии [18] был сделан вывод, что при импульсном сжатии смесей метан-окислитель получить практически значимые количества метанола и формальдегида не представляется возможным. Этот вывод подтверждается успешными примерами газофазного окисления метановых смесей в формальдегид и метанол [4, 10]: во всех этих процессах температура ниже, а время пребывания выше, чем в условиях адиабатического сжатия и основанных на нем ХРС.

Адиабатическое сжатие метановых смесей хорошо подходит для получения синтез-газа. Согласно реакции (R1), наибольшее содержание целевых продуктов (H_2 и CO) в продуктах парциального окисления метана будет при отношении исходных компонентов $O_2/CH_4 = 0,5$ (коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,25$):



Так как теплового эффекта реакции недостаточно для стабильного горения и из-за протекания побочных реакций, в том числе пиролиза метана с образованием углеводородов C_{2+} , для максимизации выхода H_2 и CO соотношение исходных компонентов O_2/CH_4 выбирают в диапазоне 0,7-0,9 (коэффициент $\alpha = 0,35-0,45$). Оптимальные условия парциального окисления метана в синтез-газ зависят от многих факторов, в том числе от начальных значений температуры и давления, от содержания балластных газов (азота), способа воспламенения смеси, расхода реагентов и др. При адиабатическом сжатии происходит увеличение давления и температуры (что способствует воспламенению метановых смесей), а при обратном ходе поршня происходят охлаждение и закалка смеси продуктов. Коэффициент адиабаты γ метан-воздушной смеси с коэффициентом $\alpha = 0,40$ в температурном диапазоне 298-1600 К падает с 1,37 до 1,22 и нагрев такой смеси возможен при сжатии до умеренных значений ϵ_{max} .

Воспламенение и парциальное окисление метан-воздушных смесей с коэффициентами избытка окислителя $\alpha = 0,35$ [54, 55] и 0,40 [55] исследовали в обогреваемой установке адиабатического сжатия. В ходе эксперимента измеряли

зависимость давления $P(t)$, максимальную степень сжатия $\epsilon_{\max}$ и хроматографически определяли состав продуктов сгорания. Было выполнено две серии экспериментов со смесью метан-воздух с коэффициентом $\alpha = 0,35$: при $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (298 К) и при $T_0 = 100^\circ\text{C}$ (373 К). В первой серии экспериментов $\epsilon_{\max}$ находилась в пределах от 26,3 до 40,2, максимальное давление $P_{\max} = 78 \div 117$ ата и $T_{\max} = 1138\text{--}1223$ К (рис. 2). Согласно результатам хроматографического анализа в этих условиях воспламенения метано-воздушной смеси не произошло, зависимости давления $P(t)$ в опытах серии I не имеют каких-либо особенностей.

Во второй серии экспериментов при $T_0 = 373$ К воспламенение происходит в достаточно мягких условиях: при степени сжатия $\epsilon_{\max} = 36,9$. При этом происходило резкое увеличение давления (до 225 ата и более), сопровождавшееся подъемом температуры до 1800–2000 К (рис. 2). Степень превращения кислорода составила 92–96%, метана – 76–79% (рис. 3). В продуктах процесса были определены (%об. (на сухой газ)): H_2 (21,1–23,8), CO (10,0–11,3), CO_2 (1,0), C_2H_6 (0,1), C_2H_4 (0,15), C_2H_2 (0,01), остаточное содержание CH_4 (4,9), O_2 (0,7). Отношения $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2,1$, $\text{CO}/\text{CO}_2 = 10 \div 11$. Состав продуктов процесса близок к равновесному, однако, содержание углеводородов C_2 несколько выше равновесного. Зафиксировано образование незначительного количества сажи [56]. При увеличении массы поршня в 1,5 раза выход сажи увеличился примерно вдвое.

При увеличении коэффициента избытка воздуха до 0,40 (третья серия экспериментов, $T_0 = 100^\circ\text{C}$) воспламенение происходит при меньших, чем при $\alpha = 0,35$, значениях степени сжатия

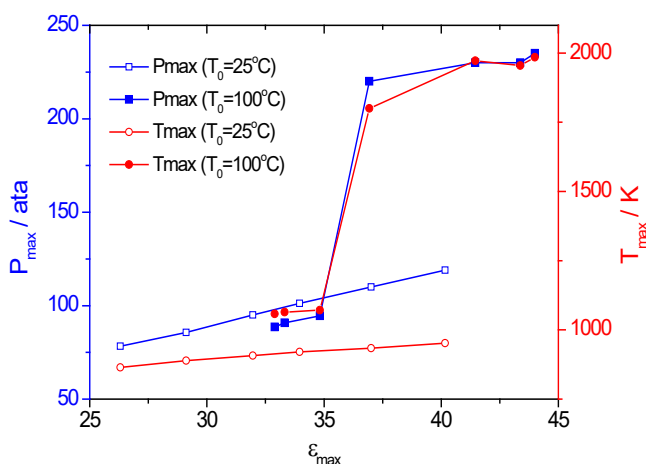


Рис. 2. Максимальные значения давления и температуры при сжатии метан-воздушной смеси с коэффициентом $\alpha = 0,35$.

($\epsilon_{\max} = 34,7$). Для обоих метан-воздушных смесей воспламенение появляется в узком интервале степеней сжатия и сопровождается резким повышением температуры, давления и существенным увеличением степени превращения метана и кислорода (рис. 2, 3). В отсутствие воспламенения и после него конверсия исходных веществ остается примерно на одном уровне.

Использование метан-воздушных смесей с $\alpha = 0,40$ для получения синтез-газа приводит к более высоким конверсиям исходных компонентов, чем при $\alpha = 0,35$. В смеси продуктов гомогенного парциального окисления метан-воздушной смеси с $\alpha = 0,40$ отношения $\text{H}_2/\text{CO} = 1,73 \div 1,84$ и $\text{CO}/\text{CO}_2 = 4,7 \div 6,0$. Важно отметить, что при гомогенном парциальном окислении богатых метан-воздушных смесей с $\alpha = 0,40$ не наблюдалось образование сажи [56]. Разница в сажеобразовании в условиях адиабатического сжатия по сравнению со статическими реакторами были обусловлены малыми временами пребывания реагентов при высоких температурах и большими скоростями нагрева и охлаждения смеси.

Экспериментальный профиль давления и максимальное значение степени сжатия в сравнении с результатами расчета по модели для одного из опытов с воспламенением показан на рис. 4. При воспламенении обычный ход кривой давления вскоре после достижения момента максимального сжатия сменяется резким подъемом с последующим спадом при расширении реакционной смеси. Полученные в расчетах по модели [18, 19, 55] профили давления и степени сжатия удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Температура резко увеличивается од-

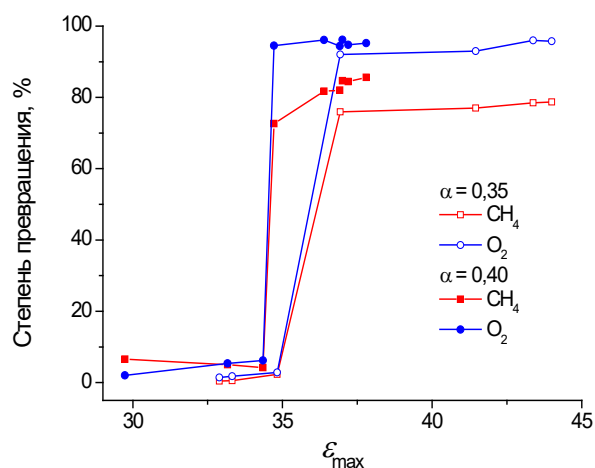


Рис. 3. Степень превращения CH_4 и O_2 при сжатии метан-воздушных смесей. Начальное значение $T_2 = 373$ К.

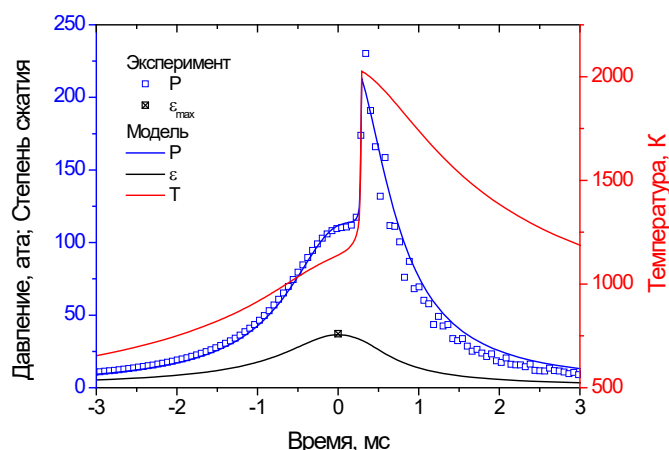


Рис. 4. Сравнение результатов расчета по модели с экспериментальными данными. Воспламенение метан-воздушной смеси $\alpha = 0,40$, $\epsilon_{\max} = 37,2$.

новременно с давлением, в максимуме достигает значения около 2000 K. При расширении смеси во время обратного хода поршня температура спадает медленнее, чем давление. При адиабатическом сжатии сверхбогатых смесей метана прирост температуры за счет тепла химической реакции составляет порядка 700–900 K, что приводит к резкому увеличению скорости процесса при незначительном изменении степени сжатия в условиях самовоспламенения.

На основании проведенных работ по адиабатическому сжатию газов в ИНХС РАН разработаны научные основы применения химического реактора сжатия со свободным поршнем и рассмотрены особенности применения ХРС на базе поршневой машины с кривошипно-шатунным механизмом [18]. В дальнейшем при участии сотрудников лаборатории плазмохимии и физикохимии импульсных процессов ИНХС РАН проведены демонстрационные испытания по получению синтез-газа при парциальном окислении метан-воздушных смесей в ХРС на базе энергетических установок. Среди них – воспламенение от сжатия подогретой метан-воздушной смеси в реакторе на базе модифицированного дизельного двигателя и конверсия метан-воздушной смеси с $\alpha = 0,42$ в модифицированном газовом двигателе при принудительном (форкамерном) зажигании [57, 58]. Ранее получение синтез-газа в поршневых реакторах в лабораторном и полупромышленном масштабе было выполнено фон Сесиком [59] при парциальном окислении метана и Н.И. Кобозевым, Я.С. Казарновским и др. [60] различных метановых смесей промышленного происхождения. В дальнейшем парциальное окисление богатых

метановых смесей в поршневых реакторах исследовали в работах [39–46]. Перспективы применения ХРС для получения синтез-газа и водорода при парциальном окислении метана в поршневых реакторах рассмотрены в работах [38, 61, 62].

4. Парциальное окисление смесей метан-кислород-аргон

При парциальном окислении метановых смесей в поршневых реакторах наряду с воздухом в качестве окислителя применяли кислород. При этом для повышения коэффициента адиабаты и, соответственно, снижения степени сжатия, как правило, смеси разбавляли аргоном – наиболее доступным из инертных газов. В технологических процессах получения синтез-газа и водорода применение аргона в качестве газа-разбавителя пока маловероятно, этот вопрос остается дискуссионным [62, 63].

В ИНХС РАН исследовали парциальное окисление смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ с коэффициентом α в диапазоне от 0,24 до 0,48, содержание Ar от 80 до 87 %об. [18, 53]. Было показано, что процесс воспламенения имеет взрывной характер, особенно для смесей с более высоким содержанием O_2 . Для смеси с коэффициентом $\alpha = 0,25$ и содержанием Ar 86,3 %об. воспламенение происходит в опыте с $\epsilon_{\max} \approx 20$. Основные продукты реакции – водород, CO, H_2O , заметно также содержание CO_2 , содержание непредельных углеводородов (в том числе, этилена и ацетилена) невелико (не более 0,1 %об.).

В обогреваемой установке адиабатического сжатия исследовали парциальное окисление трех смесей $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (табл. 1) [36, 37]. В этих смесях менялось содержание CO_2 и N_2 , содержание остальных компонентов и суммы $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ оставалось неизменным. Коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,40$. Химический анализ проводили методом газовой хроматографии. При анализе определяли постоянные газы и CO_2 на двух детекторах по теплопроводности, а углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_7$ (подробно) – на пламенно-ионизационном детекторе. Профили давления $P(t)$, полученные при сжатии смеси состава $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar} = 4,05/0,2,71/3,24/90,0$ (смесь 1), показаны на рис. 5. Воспламенение смеси можно определить по резкому подъему давления и отклонению профиля давления от колоколообразной формы. Повышение толкающего давления и, соответственно, максимальной степени сжатия $\epsilon_{\max}$ приводит к увеличению величины подъема давления и сдви-

Таблица 1. Составы исходных смесей

№	Состав смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ (%)	Отношение компонентов биогаза $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$, об./об.	Ссылка
1	4,06/0/2,70/3,24/90,0	60/0/40	[37]
2	4,06/1,35/1,35/3,24/90,0	60/20/20	[36, 37]
3	4,06/2,70/0/3,24/90,0	60/40/0	[36, 37]

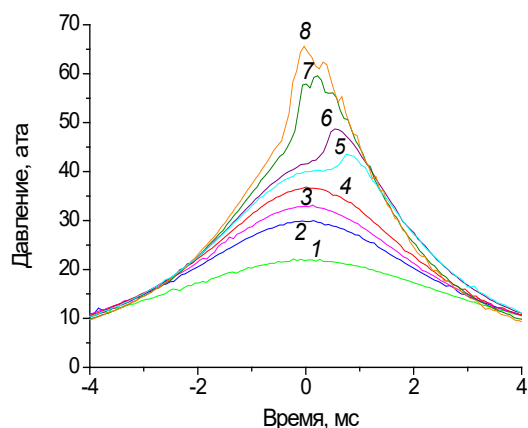
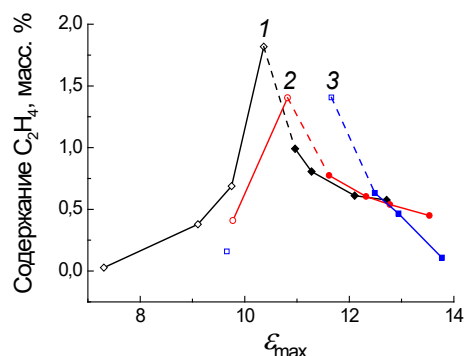
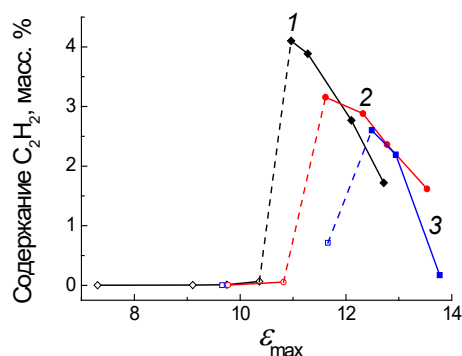
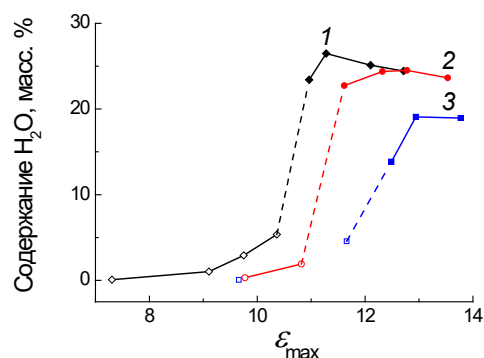
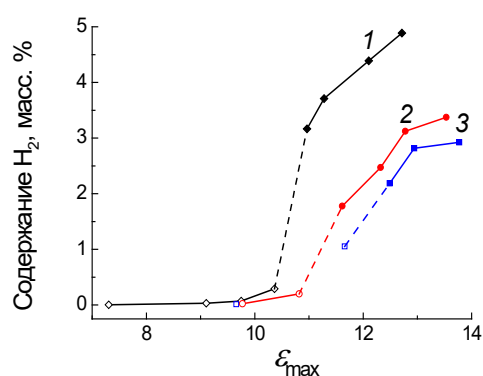


Рис. 5. Профили давления при адиабатическом сжатии смеси $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar} = 4,05/0/2,71/3,24/90,0$. $T_0 = 393 \text{ К}$, $P_0 = 1 \text{ ата}$. Воспроизведено из [37], опубликовано по лицензии CC BY 4.0. Номера кривых соответствуют номерам опытов с максимальной степенью сжатия 7,31(1), 9,10 (2), 9,75 (3), 10,26 (4), 10,96 (5), 11,28 (6), 12,10 (7), 12,71 (8).

гу его к моменту максимального сжатия $t = 0$. Для перехода от режима парциального окисления без воспламенения к режиму с воспламенением достаточно было увеличить толкающее давление от 9,0 до 9,3 атм. Максимальная степень сжатия увеличилась с 10,26 до 10,96.

Среди продуктов парциального окисления смеси обнаружены H_2 , CO , CO_2 , H_2O , этилен, ацетилен, бензол, пропилен, метилацетилен, аллен и другие углеводороды $\text{C}_4\text{--C}_7$ (рис. 6, смесь 1). Отношение H_2/CO при высокой конверсии реагентов в условиях воспламенения равно 1,4. Содержание этана, который в качестве примеси к метану присутствует в исходной смеси, с ростом ϵ_{max} в опытах без воспламенения увеличивается, а в опытах с воспламенением уменьшается ниже первоначального уровня (рис. 7а, смесь 1). Рассчитанные формально значения степени превращения этана вначале принимают отрицательные значения, а затем – положительные (рис. 8в,



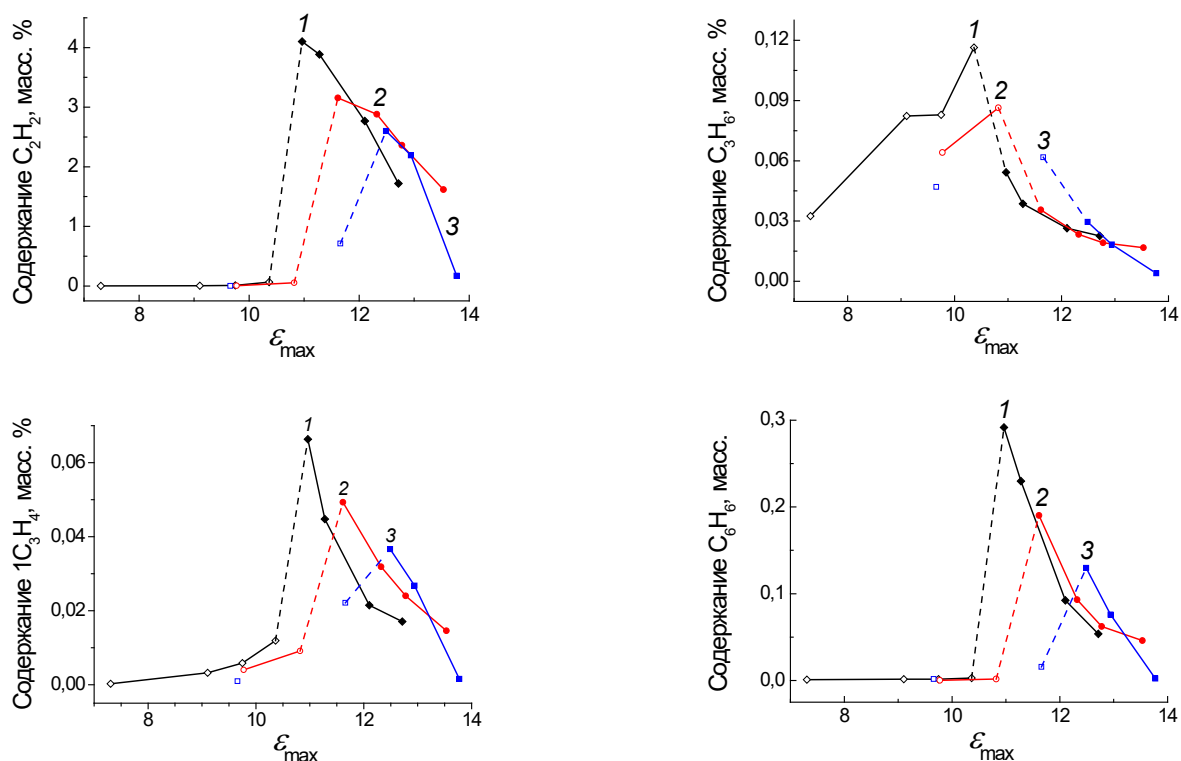


Рис. 6. Зависимости содержания основных компонентов смеси продуктов от максимальной степени сжатия. 1, 2, 3 – смеси 1, 2 и 3. Воспроизведено из [37], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

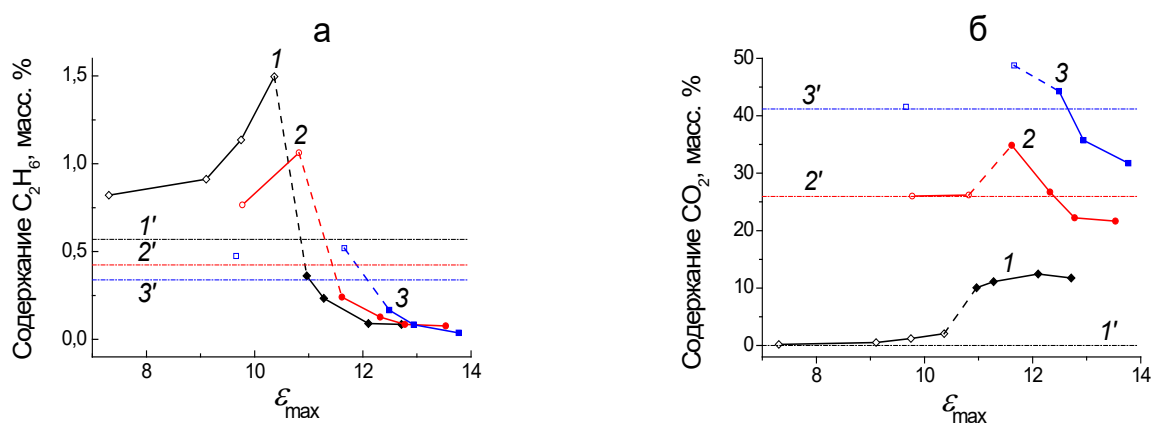
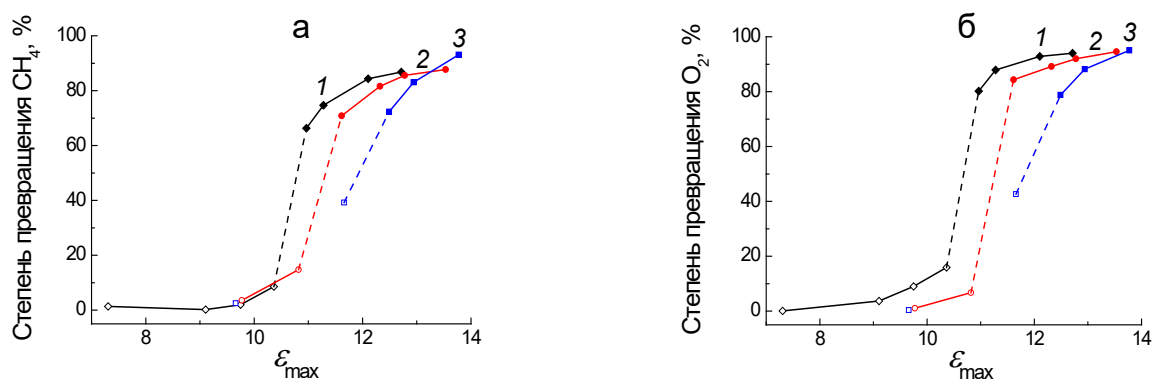


Рис. 7. Зависимости содержания этана и CO_2 от максимальной степени сжатия. 1', 2', 3' – начальное содержание исходных компонентов в смесях 1, 2, 3. Воспроизведено из [37], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.



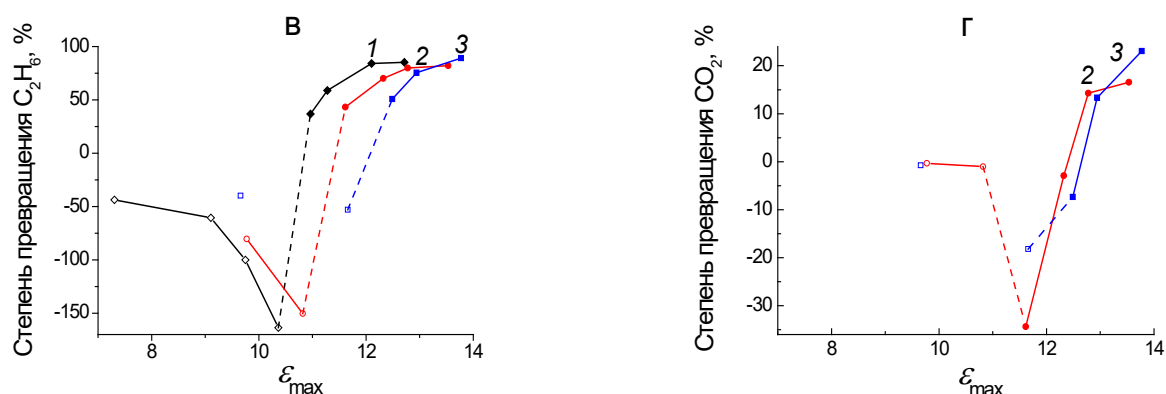


Рис. 8. Зависимости степени превращения (а-г) от максимальной степени сжатия: а – метана; б – кислорода; в – этана; г – CO_2 . Воспроизведено из [37], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

кривая 1). При переходе от режима парциального окисления без воспламенения к режиму с воспламенением происходит заметное изменение содержания продуктов. При воспламенении происходит резкое увеличение значений степени превращения O_2 и CH_4 (рис. 8, кривая 1).

5. Влияние CO_2 на парциальное окисление метана

В результате анаэробного брожения биомассы образуется биогаз – метановые смеси с содержанием CO_2 20-50%. Это возобновляемое сырье можно не только использовать для получения электроэнергии при полном сжигании, но и перерабатывать в синтез-газ посредством реакции парциального окисления. Изучению термической конверсии биогаза в синтез-газ в окислительной среде посвящено достаточное количество работ, в том числе в реакторах на основе проницаемых металлических матриц [13, 14] и в поршневых реакторах [38-46]. В ИНХС РАН с применением реактора адиабатического сжатия и детального химического анализа проведено исследование парциального окисления смесей $CH_4/CO_2/N_2/O_2/Ar$ [36, 37]. В этих смесях соотношение компонентов биогаза (об./об.) $CH_4/CO_2/N_2 = 60/20/20$ и $60/40/0$. Полный состав смесей указан в таблице.

По данным химического анализа установлено, что добавка CO_2 не оказывает влияния на состав смеси продуктов. Также, как у смеси без CO_2 (смесь 1), в опытах без воспламенения содержание этана увеличивается, а с воспламенением – уменьшается ниже первоначального уровня (рис. 7а). Для CO_2 определено три режима: увеличение его содержания в смеси продуктов по сравнению с исходной смесью в опытах без вос-

пламенения; увеличение его содержания в опытах с воспламенением; уменьшение его содержания в опытах с воспламенением при росте $\epsilon_{\max}$ (рис. 7б) [36]. Установлено, что при воспламенении смесей CH_4/CO_2 с высоким содержанием CO_2 , в области высоких температур отношение H_2/CO примерно равно 1,0. Таким образом, при парциальном окислении биогаза с начальным содержанием CO_2 20-40% можно получить синтез-газ с отношением $H_2/CO \approx 1,0$ как при углекислотном риформинге.

При сравнении результатов (профили давления $P(t)$, зависимости степени превращения и содержания компонентов от $\epsilon_{\max}$), полученных для трех смесей $CH_4/CO_2/N_2/O_2/Ar$ с различным содержанием CO_2 , установлено, что его увеличение в смеси приводит к росту значения $\epsilon_{\max}$, при котором начинается превращение исходных компонентов и образование продуктов (рис. 6, 8). При этом расширяется область парциального окисления без воспламенения. Также происходит снижение значений степени превращения CH_4 , O_2 , суммарной степени превращения и максимальных значений выходов основных продуктов.

6. Заключение

Некаталитическое парциальное окисление метана в синтез-газ – хорошо разработанный, но при этом технически сложный и энергозатратный процесс, эффективный только для крупнотоннажных установок. Для рационального использования метановых смесей природного и промышленного происхождения необходимы новые подходы и технологии, поэтому изучение реакций окисления легких углеводородов несомненно представляет большой интерес. В этом направлении четверть века работает коллектив

лаборатории окисления углеводородов ФИЦ ХФ РАН, возглавляемый проф В.С. Арутюновым. В частности, было всесторонне исследовано парциальное окисление легких углеводородов в синтез-газ в химических реакторах на основе проницаемых объемных матриц.

Другой тип неклассического химического реактора – реактор адиабатического сжатия. Данный обзор посвящен результатам исследований парциального окисления метана и метановых смесей в условиях адиабатического сжатия, выполненных на одноимпульсных реакторах лабораторного масштаба и химических реакторах сжатия. В качестве окислителя использовали воздух и кислород, разбавленный аргоном. Было показано, что в условиях адиабатического сжатия не представляется возможным получить практически значимые выходы формальдегида и метанола. Метод адиабатического сжатия подходит для парциального окисления метановых смесей, в том числе биогаза с содержанием CO_2 20-40%, в синтез-газ. Воспламенение богатых смесей метана при сжатии происходит в узком интервале степеней сжатия, степень превращения метана и кислорода при этом резко возрастают. Принципиальная возможность получения синтез-газа из метана и различных метановых смесей в химических реакторах сжатия была продемонстрирована в полупромышленном масштабе.

При парциальном окислении биогаза в условиях воспламенения смеси и высоких значений степени превращения реагентов отношение H_2/CO примерно равно 1,0 как при углекислотном риформинге. Наличие CO_2 в исходной смеси приводит к затруднению воспламенения, снижению степени превращения метана и кислорода. Для CO_2 установлено наличие трех режимов в зависимости от степени сжатия и, соответственно, температуры: увеличение его содержания относительно начального уровня при парциальном окислении без воспламенения; увеличение его содержания при воспламенении; уменьшение содержания при воспламенении.

Данные, полученные с использованием реактора адиабатического сжатия, дополняют результаты исследований, выполненных в матричных конверторах и классических реакторах.

Author Contribution

Igor Bilera: Methodology, Writing – original draft, Writing – review&editing, Supervision, Conceptualization, Supervision, Conceptualization.

Благодарность

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

References

- [1]. H. Hiller, R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, et al. Gas Production: in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [2]. J.R. Rostrup-Nielsen. Catalysis and large-scale conversion of natural gas. *Catalysis Today* 21 (1994) 257-267. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80147-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80147-9).
- [3]. D.J. Wilhelm, D.R. Simbeck, A.D. Karp, R.L. Dickenson. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 139-148. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00140-0).
- [4]. V.S. Arutyunov. Oxidative Conversion of Natural Gas. KRASAND, Moscow, 2011. (In Russ.).
- [5]. Yu.A. Kolbanovskii, I.V. Bilera, I.V. Rossikhin, A.A. Borisov, K.Ya. Troshin. Single-stage conversion of associated petroleum gas and natural gas to syngas in combustion and auto-ignition processes. *Russian Journal of General Chemistry* 81 (2011) 2594-2603. <https://doi.org/10.1134/S1070363211120280>.
- [6]. M. Corke. GTL Technologies Focus on Lowering Costs. *Oil and Gas Journal* 96 (1998) 71.
- [7]. V.S. Arutyunov, A.L. Lapidus. Gas chemistry as a key area of development of energy chemical technologies of the 21st century. *Russian Chemical Journal* 47 (2003) 23-32. (In Russ.).
- [8]. O.B. Braginskii. Global petrochemical industry. Nauka, Moscow, 2003 (In Russ.).
- [9]. V.S. Arutyunov, V.Ya. Basevich, V.I. Vedenev. Direct high-pressure gas-phase oxidation of natural gas to methanol and other oxygenates. *Russian Chemical Review* 65 (1996) 197-224. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n03ABEH000207>.
- [10]. 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>.
- [11]. V.S. Arutyunov, R.N. Magomedov. Gas-phase oxyprolysis of light alkanes. *Russian Chemical Review* 81 (2012) 790-822. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n09ABEH004267>.
- [12]. O.V. Shapovalova, Y.N. Chun, M.S. Lim, V.M. Shmelev, V.S. Arutyunov. Syngas and hydrogen

- production from biogas in volumetric (3D) matrix reformers. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14040-14046. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.002>.
- [13]. V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, R.N. Magomedov, et al. Proshina. Kinetic features and industrial prospects of the selective oxidative cracking of light alkanes. *Russian Chemical Review* 86 (2017) 47-74. <https://doi.org/10.1070/RCR4648>.
- [14]. 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>.
- [15]. V.S. Arutyunov, K.Ya. Troshin, A.A. Belyaev, A.V. Arutyunov, A.V. Nikitin, et al. Influence of the composition of gas mixtures on their self-ignition delay and normal flame. *Combustion and Plasma Chemistry* 18 (2020) 61-80. <https://doi.org/10.18321/cpc349>.
- [16]. V.I. Savchenko, A.V. Nikitin, Y.S. Zimin, A.V. Ozerskii, I.V. Sedov, et al. Impact of post-flame processes on the hydrogen yield in partial oxidation of methane in the matrix reformer. *Chemical Engineering Research and Design* 175 (2021) 250-258 <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>.
- [17]. R.W. Haywood. *Equilibrium Thermodynamics*. Wiley, New York, 1980.
- [18]. Y.A. Kolbanovskiy, V.S. Shchipachev, N.Y. Chernyak, A.S. Chernyshova, A.S. Grigor'ev. *Impulsive Compression of Gases in Chemistry and Technology*. Nauka, Moscow, 1982 (In Russ.).
- [19]. Y.A. Kolbanovskiy. Adiabatic compression in studies on the kinetics and mechanism of reactions involving fluorine-containing carbenes. *Russian Chemical Review* 58 (1989) 1024-1032. <https://doi.org/10.1070/rc1989v058n11abeh003494>.
- [20]. I.V. Bilera. The Formation of Small Amounts of Cyclopropane during Pulsed Pyrolysis of C4–C5 Acyclic Alkanes in the Adiabatic Compression Reactor. *Reactions* 4 (2023) 381-397. <https://doi.org/10.3390/reactions4030023>.
- [21]. E.S. Verem'ev, V.V. Kislykh, A.E. Sidel'nikov. Investigation of the decomposition of nitrous oxide at pressures of 1500-2000 atm. *Kinetics and catalysis* 13 (1972) 269-273. (In Russ.).
- [22]. K.G. Falk. The ignition temperatures of hydrogen-oxygen mixtures. *Journal of the American Chemical Society* 28 (1906) 1517-1534. <https://doi.org/10.1021/ja01977a001>.
- [23]. K.G. Falk. The ignition temperatures of gaseous mixtures. *Journal of the American Chemical Society* 29 (1907) 1536-1557. <https://doi.org/10.1021/ja01965a002>.
- [24]. Y.A. Kolbanovskiy, A.M. Markevich, Khariton's work on strong adiabatic compression of gases and their application in modern chemical kinetics and technology – Issues of modern experimental and theoretical physics. Nauka, Leningrad, 1984. (In Russ.).
- [25]. Yu.N. Ryabinin. *Gases at High Densities and Temperatures*. Pergamon Press, New York, 1961.
- [26]. A.M. Markevich, V.V. Azatyan, N.A. Sokolova. Adiabatic compression as a method for studying chemical processes under nonstationary conditions. *Kinetics and catalysis* 3 (1962) 431-438. (In Russ.).
- [27]. I.E. Volokhonovich, A.M. Markevich, I.F. Masterovoy, V.V. Azatyan. Non-isothermal processes. Thermal cracking of methane. *Doklady USSR* 146 (1962) 387-390. (In Russ.).
- [28]. V.N. Kondratiev. Determination of the rate constant for thermal cracking of methane by means of adiabatic compression and expansion. *Symposium (International) on Combustion* 10 (1965) 319-322. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(65\)80178-3](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(65)80178-3).
- [29]. G.G. Torchan, A.A. Mantashyan, A.B. Nalbandyan. Methane oxidation under conditions of adiabatic compression. *Chemical Journal of Armenia* 27 (1974) 271-278. (In Russ.).
- [30]. G.G. Torchan, A.A. Mantashyan, A.B. Nalbandyan. Effect of reagent concentration on methane oxidation reaction under adiabatic compression conditions. *Chemical Journal of Armenia* 28 (1975) 443-450. (In Russ.).
- [31]. G.G. Torchan, Yu.S. Grigoryan, A.A. Mantashyan, A.B. Nalbandyan. Oxidative cracking of methane under conditions of adiabatic compression. *Chemical Journal of Armenia* 28 (1975) 857-861. (In Russ.).
- [32]. G.B. Barannik, V.S. Babkin. Decomposition of formaldehyde under adiabatic compression in the presence of oxygen. *Combustion Explosion and Shock Waves* 9 (1973) 363-366. <https://doi.org/10.1007/BF00745115>.
- [33]. I.V. Bilera. Copyrolysis of dimethyl ether and methane under pulsed adiabatic compression. *Gorenie i vzryv. (Mosk.) – Combustion and explosion* 12 (2019) 34-41. (In Russ.). <https://doi.org/10.30826/CE19120205>.
- [34]. I.V. Bilera. Oxidative pyrolysis of ethane under pulsed adiabatic compression. *Gorenie i vzryv.*

- (Mosk.) – Combustion and explosion 16 (2023) 21-29. (In Russ.). <https://doi.org/10.30826/CE23160303>.
- [35]. I.V. Bilera. Effect of hydrogen addition on oxidative pyrolysis of ethane under adiabatic compression conditions. *Gorenie i vzryv. (Mosk.) – Combustion and explosion* 17 (2024) 40-48. (In Russ.). <https://doi.org/10.30826/CE24170104>.
- [36]. I.V. Bilera. Ignition of model biogas mixtures in an adiabatic compression reactor. *Gorenie i vzryv. (Mosk.) – Combustion and explosion* 18 (2025) 34-44. (In Russ.). <https://doi.org/10.30826/CE25180104>.
- [37]. I.V. Bilera. Partial oxidation of biogas—simulating $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ mixtures under adiabatic compression conditions. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 19 (2025) 589-597. <https://doi.org/10.1134/S1990793125700368>.
- [38]. A. Ashok, M.A. Katebah, P. Linke, D. Kumar, D. Arora, et al. Review of piston reactors for the production of chemicals. *Reviews in Chemical Engineering* 39 (2023) 1-30. <https://doi.org/10.1515/revce-2020-0116>.
- [39]. M.H. McMillian, S.A. Lawson. Experimental and modeling study of hydrogen/syngas production and particulate emissions from a natural gas-fueled partial oxidation engine. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (7) (2006) 847-860. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.08.013>.
- [40]. G.A. Karim, I. Wierzbza. The production of hydrogen through the uncatalyzed partial oxidation of methane in an internal combustion engine. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2105-2110. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.01.051>.
- [41]. Y.C. Yang, M.S. Lim, Y.N. Chun. The syngas production by partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition engine. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 553-557. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.002>.
- [42]. E.G. Lim, E.E. Dames, K.D. Cedrone, A.J. Acocella, T.R. Needham, et al. The engine reformer: Syngas production in an engine for compact gas-to-liquids synthesis. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 94 (2016) 623-635. <https://doi.org/10.1002/cjce.22443>.
- [43]. S. Wiemann, R. Hegner, B. Atakan, C. Schulz, S.A. Kaiser. Combined production of power and syngas in an internal combustion engine – Experiments and simulations in SI and HCCI mode. *Fuel* 215 (2018) 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.002>.
- [44]. P. Mishra, H. Gossler, O. Deutschmann. Optimization of operating conditions of an internal combustion engine used as chemical reactor for methane reforming using ozone as an additive. *Applications in Energy and Combustion Science* 13 (2023) 100109. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100109>.
- [45]. K. Banke, D. Freund, B. Atakan, S.A. Kaiser. Evaluation of fuel additives for HCCI engines operated on fuel-rich methane/air mixtures: DME, DEE, and n-heptane. *Applications in Energy and Combustion Science* 13 (2023) 100112. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100112>.
- [46]. M. Lemke, C. Rudolph, B. Atakan, J. Reiss. Evaluation and optimization of H_2 and C_2H_4 production in piston engines via an adjoint-based approach. *Applications in Energy and Combustion Science* 14 (2023) 100120. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2023.100120>.
- [47]. A. Egerton, N.P.W. Moore, W.T. Lyn. Ignition of Methane – Air Mixtures by Rapid Compression. *Nature* 167 (1951) 191-192. <https://doi.org/10.1038/167191a0>.
- [48]. N.P.W. Moore, J.R. Simonson. Ignition of Methane – Air Mixtures by Rapid Compression. *Nature* 173 (1954) 543-544. <https://doi.org/10.1038/173543a0>.
- [49]. A.G. Gaydon, N.P.W. Moore, J.R. Simonson. Chemical and Spectroscopic Studies of Blue Flames in the Auto-Ignition of Methane. *Proceedings of the Royal Society A* 230 (1955) 1-19. <https://doi.org/10.1098/rspa.1955.0109>.
- [50]. V.Ya. Basevich, S.M. Frolov. Kinetics of 'blue' flames in the gas-phase oxidation and combustion of hydrocarbons and their derivatives. *Russian Chemical Review* 76 (2007) 867-884. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n09ABEH003703>.
- [51]. A.M. Markevich, I.I. Tamm, Yu.N. Ryabinin. Production of formaldehyde in the adiabatic compression of methane-oxygen mixtures. *Russian Journal of Physical Chemistry* 32 (1958) 2241-2245. (In Russ.).
- [52]. P.E. Oberdorfer, R.F. Winch. Chemicals from methane in a high compression engine. *Industrial and Engineering Chemistry*. 53 (1961) 41-44. <https://doi.org/10.1021/ie50613a029>.
- [53]. A.S. Grigoriev, Y.A. Kolbanovsky, V.S. Shchipachev. Oxidation of methane at adiabatic compression of its mixture with oxygen. *Petroleum Chemistry U.S.S.R.* 17 (1977) 64-75. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(77\)90023-5](https://doi.org/10.1016/0031-6458(77)90023-5).
- [54]. V.G. Sister, A.A. Borisov, K.Ya. Troshin, I.V. Bilera, V.A. Bogdnov, et al. Partial oxidation of methane in burning and spontaneous combustion modes.

- Khimicheskaya Fizika 25 (2006) 61-68. (In Russ.).
- [55]. I.V. Bilera, V.A. Bogdanov, A.A. Borisov, Yu.A. Kolbanovskii, G.G. Politenkova, et al. Physicochemical peculiarities of partial oxidation of methane in the self-ignition regime – Nonequilibrium processes. Plasma, Combustion and Atmospheric phenomena. Edited by G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik. Torus Press, Moscow, 2007. P. 37-38.
- [56]. I.V. Bilera, A.A. Borisov, A.B. Borunova, Yu.A. Kolbanovskii, Yu.M. Korolev, et al. Manufacture of Synthesis Gas by the Methane Combustion Process: The Formation of Soot and Its Physicochemical Characteristics. Petroleum Chemistry 50 (2010) 338-343. <https://doi.org/10.1134/S0965544110050038>.
- [57]. Yu.A. Kolbanovskii, N.A. Plate. Power Units in Chemical Engineering. Petroleum Chemistry 40 (2000) 289-298.
- [58]. Yu.A. Kolbanovskii. Some Problems of Designing Environmentally Clean Fuels for Spark-Ignition Engines. Petroleum Chemistry 42 (2002) 154-159.
- [59]. L. von Szeszich. Herstellung von Synthesegas im Otto-Motor bei gleichzeitiger Arbeitsgewinnung. Chemie Ingenieur Technik 28 (1956) 190-195. <https://doi.org/10.1002/cite.330280310>.
- [60]. N.I. Kobozev, Ya.S. Kazarnovskii, I.I. Mendelevich, Explosive methane conversion – Chemical processing of petroleum hydrocarbons. Publishing House of the USSR Academy of Sciences, Moscow, 1956. P. 133-166 (In Russ.).
- [61]. M. Katebah, A. Abousrafa, M. Al-Rawashdeh, P. Linke. Hydrogen production using piston reactor technology: Process design and integration for CO₂ emission reduction. Energy 259 (2022) 124999. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124999>.
- [62]. A. Abousrafa, M.A. Katebah, P. Linke, T. Jacobs, M. Al-Rawashdeh. Model-based evaluation of piston reactor to produce hydrogen from methane via gas-phase SMR and ATR routes. Energy Conversion and Management 321 (2024) 119036. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.119036>
- [63]. C. Rudolph, B. Atakan. Dry Methane Reforming in a Piston Engine for Chemical Energy Storage and Carbon Dioxide Utilization: Kinetic Modeling and Thermodynamic Evaluation. Energy Technology 11 (2023) 2201252. <https://doi.org/10.1002/ente.202201252>.

About the Authors

I.V. Bilera – Leading Researcher, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis (TIPS RAS), Candidate of Chemical Sciences, Moscow, Russia
E-mail: bilera@ips.ac.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6724-1907>

Partial oxidation of methane under conditions of adiabatic compression (review)

I.V. Bilera*

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science, Leninsky Ave., 29, Moscow, Russia

ABSTRACT

Adiabatic compression of gases by a free piston is a method of gas–phase kinetics for studying thermal reactions without the influence of reactor walls. The article discusses the advantages and features of this method and its applicability in technological processes. In a historical context, the article presents the experimental results of partial oxidation of methane mixtures into synthesis gas and oxygen-containing organic substances obtained in an adiabatic compression reactor. The non-catalytic conversion of methane into synthesis gas has been investigated on a laboratory scale and tested on large installations (chemical compression reactors) and is recognized as promising for practical use. It is also shown that when using adiabatic compression, it is not possible to obtain practically significant yields of formaldehyde and methanol. It has been found that when compressing rich mixtures of methane, ignition occurs in a narrow range of compression degrees, and the degree of conversion of methane and oxygen

increases dramatically. During adiabatic compression of model biogas mixtures, the effect of CO₂ additives on the partial oxidation of methane is considered. It has been established that the presence of CO₂ in the initial mixture leads to difficulty in ignition and a decrease in the degree of conversion of methane and oxygen. Three modes have been established for CO₂, depending on the degree of compression and, accordingly, on temperature: an increase in its content relative to the initial level during partial oxidation without ignition, an increase in its content upon ignition, and a decrease in its content upon ignition. It has been shown that synthesis gas with an H₂/CO ratio of ≈ 1 can be obtained by partial oxidation of biogas.

Keywords: adiabatic compression, chemical compression reactor, partial oxidation, methane, synthesis gas, formaldehyde, methanol

Адиабаталық қысу жағдайында метанның ішінара тотығуы (шолу)

И.В. Билера*

А.В. Топчиев ат. Мұнай-химия синтезі институты, ресей ғылым академиясы, Ленинский даң., 29, Мәскеу, Ресей

АҢДАТПА

Бос поршеньді адиабаталық газды қысу-реактор қабырғаларының әсерінсіз термиялық реакцияларды зерттеуге арналған газ фазалық кинетика әдісі. Мақалада осы әдістің артықшылықтары мен ерекшеліктері және оның технологиялық процестерде қолданылуы қарастырылады. Тарихи контексте мақалада метан қоспаларының синтез-газға және құрамында оттегі бар органикалық заттарға парциалды тотығуының адиабаталық қысу реакторында алынған эксперименттік нәтижелері келтірілген. Метанның синтез-газға каталитикалық емес конверсиясы зертханалық масштабта зерттелді және кеңейтілген қондырғыларда (химиялық сығымдау реакторлары) сыналды және практикалық қолдану үшін перспективалы деп танылды. Сондай-ақ, адиабаталық қысуды қолданған кезде формальдегид пен метанолдың іс жүзінде маңызды шығымдылығын алу мүмкін емес екендігі көрсетілген. Метанның бай қоспаларын сығу кезінде тұтану қысу коэффициенттерінің тар интервалында жүретіні, метан мен оттегінің конверсия дәрежесі күрт өсетіні анықталды. Адиабаталық қысу кезінде биогаздың модельдік қоспалары CO₂ қоспаларының метанның ішінара тотығуына әсерін қарастырады. Бастапқы қоспада CO₂ болуы тұтанудың қиындауына, метан мен оттегінің конверсия дәрежесінің төмендеуіне әкелетіні анықталды. CO₂ үшін қысу дәрежесіне және сәйкесінше температураға байланысты үш режимнің болуы анықталды: тұтанусыз ішінара тотығу кезінде оның құрамының бастапқы деңгейге қатысты жоғарылауы, тұтану кезінде оның құрамының жоғарылауы және тұтану кезінде мазмұнның төмендеуі. Биогаздың ішінара тотығуымен H₂/CO ≈ 1 қатынасымен синтез газын алуға болатындығы көрсетілген.

Түйін сөздер: адиабатикалық қысу, химиялық қысу реакторы, парциалды тотығу, метан, синтез газы, формальдегид, метанол