

Матричная конверсия углеводородных газов в водород и водородсодержащие продукты

И.В. Седов, А.В. Никитин, А. В. Озерский, И.Г. Фокин, В.В. Отнелъченко, А.Д. Данилов, Я.С. Зимин, В.И. Савченко, В.С. Арутюнов, С. С. Манохин, И. В. Неласов, Ю. Р. Колобов.

Парциальное окисление углеводородных газов вблизи поверхности газопроницаемой жаропрочной матрицы (матричная конверсия) — описанный авторами ранее способ получения синтез-газа и водорода, отличающийся автотермическим характером и высокой удельной эффективностью. В настоящей работе проведено исследование кинетических закономерностей и параметров устойчивости процесса матричной конверсии, в том числе с вовлечением диоксида углерода в качестве окислителя, с установлением физико-химических механизмов деградации материала матрицы (прессованная проволока из сплава фехраль) при эксплуатации в процессе парциального окисления при различных условиях. Проведен анализ возможностей интеграции матричной конверсии с каталитическими процессами для обоснования алгоритма масштабирования и перспектив долгосрочного промышленного использования метода получения водорода и метанола с использованием процесса парциального окисления углеводородных газов.

Установлено, что существуют три кинетические области, в которых протекание процесса парциального окисления приводит к образованию различных продуктов. В зависимости от режима проведения реакции возможно снижение накопления продуктов, образующихся в той или иной кинетической области, что препятствует протеканию побочных процессов (например, сажеобразования). Материал матрицы, которым обычно является спрессованная сетка из фехральной проволоки, в высокотемпературных режимах проведения реакции может подвергаться деструкции за счет окисления поверхности и внутреннего окисления в приповерхностных слоях. Проведено сравнительное изучение микроструктуры, элементного и фазового составов приповерхностных слоев и объема фехральной проволоки в различных условиях воздействия агрессивной газовой среды при высокотемпературной конверсии углеводородных газов. С использованием методологии CALPHAD установлен фазовый состав формирующейся оксидной пленки на поверхности фехраля в интервале температур 1000–1500°C и проведено сопоставление расчетных данных с экспериментом. Выявлено, что устойчивость материала матрицы (фехральной проволоки) к деструкции и ускоренному развитию процесса разрушения путем формирования и роста трещин в приповерхностных слоях фехраля в условиях матричной конверсии пропан-бутановой смеси снижается при увеличении степени обогащения воздуха техническим кислородом. Однако это не препятствует возможности проведения процесса парциального окисления углеводородов вблизи поверхности газопроницаемой матрицы в мягких технологических режимах, препятствующих интенсивному сажеобразованию и окислительной деструкции материала матриц. Продемонстрирована перспективность матричного парциального окисления и комбинированной окислительной углекислотной конверсии метана как эффективных автотермических процессов получения водорода и синтез-газа для последующего синтеза метанола.

На основании полученных результатов инжиниринговой компанией Авангард по заказу АО «Зарубежнефть» выполнено предварительное технико-экономическое

обоснование(FEED) строительства промышленной мощности производства метанола с использованием разработанных решений. Подготовленное ТЭО будет использовано при дальнейшей реализации проекта на объекте АО «Зарубежнефть».

Публикации:

1. Я.С. Зимин, А.В. Никитин, А.Д. Данилов, В.И. Савченко, И.В. Седов, В.С. Арутюнов Кинетический анализ некаталитической углекислотной конверсии метана в синтез-газ с последующим получением метанола // Горение и взрыв, 2025. том 18. №4. С. 14-27
2. Манохин С.С., Колобов Ю.Р., Седов И.В., Токмачева-Колобова А.Ю. Исследование процессов деградации структуры фехрала в условиях высокотемпературной некаталитической конверсии углеводородных газов // Физика и химия обработки материалов. – 2025. – Т. 2. – С. 47-56
3. С. С. Манохин, А. Ю. Токмачева-Колобова, И. В. Седов, Ю. Р. Колобов Влияние длительных отжигов на структуру и свойства фехрала в условиях высокотемпературной некаталитической конверсии углеводородных газов и свободного отжига на воздухе при 1000 С // Физика и химия обработки материалов. – 2025. – Т. 4. – С. 61-70
4. Savchenko, V.I., Ozerskii, A.V., Busillo, E., Nikitin, A.V., Sedov, I.V., Arutyunov, V.S. Effects of Pressure on the Non-Catalytic Thermal Conversion of Methane in Various Gases // Petroleum Chemistry (2025) 65 (11), pp. 1317 - 1328
5. Savchenko, V.I., Ozerskii, A.V., Nikitin, A.V., Sedov, I.V., Arutyunov, V.S. Comparative Analysis of Non-Catalytic Processes for Methane and C2+ Hydrocarbon Conversion: Thermal Pyrolysis, Partial Oxidation, Steam Reforming, and Dry Reforming // Petroleum Chemistry (2025), 65 (7), pp. 761 - 777
6. А. В. Озерский, В. В. Отнелъченко, А. В. Никитин, И. Г. Фокин, В. С. Арутюнов, С. С. Манохин, И. В. Неласов, Ю. Р. Колобов, И. В. Седов Влияние состава окислителя на матричную конверсию пропан-бутановой смеси и деградацию фехральной матрицы // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 4, С. 294-306
7. В. И. Савченко, А. В. Озерский, А. В. Никитин, И. В. Седов, В. С. Арутюнов Анализ процессов в послепламенной зоне при некаталитическом парциальном окислении богатых метан-кислородных смесей // Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 6, С. 470 – 483
8. Savchenko, V.I., Ozerskii, A.V., Nikitin, A.V., Sedov, I.V., Arutyunov, V.S. Non-Catalytic Partial Oxidation of C2+ Hydrocarbon/H2 Mixtures // Petroleum Chemistry (2023), 63 (11), pp. 1353 - 1364
9. Arutyunov, V.S., Nikitin, A.V., Savchenko, V.I., Sedov, I.V. Combined Production of Hydrogen and Methanol without CO2 Emission Based on Matrix Conversion of Natural Gas // Doklady Chemistry (2023), 513 (2), pp. 361 - 366