

基于详细反应机理的甲烷部分氧化制乙炔过程模拟

曹 苏, 王铁峰

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘 要: 基于 Curran 详细反应机理, 采用 CHEMKIN 软件对贫氧条件下的甲烷非催化部分氧化过程进行了模拟. 在预热温度为 873 K、氧气/甲烷摩尔比为 0.55 的工业反应器操作条件下, 模拟得到的最大乙炔浓度为 7.6%(mol), 与工业数据相符. 分析了操作参数对自燃诱导时间和产物浓度的影响. 结果表明, 当预热温度为 823 K 时, 最大乙炔浓度为 7.8%(mol); 1023 K 时为 8.4%(mol). 乙炔浓度在达到最大值后快速下降, 因此必须在最大值时通过淬冷等措施及时终止反应以获得最大乙炔收率.

关键词: 详细反应机理; 甲烷; 非催化部分氧化; 乙炔; 贫氧条件

中图分类号: TQ221.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)05-0940-07

1 前 言

随着石油资源的日渐枯竭, 石油替代资源的开发和利用成为重要课题. 天然气由于具有储量丰富、清洁和容易利用等优势, 成为重要的石油替代资源. 甲烷是天然气的主要成分, 在对其进行高效利用方面已开展了大量的研究工作. 在众多的工艺路线中, 甲烷非催化部分氧化技术可以高效地利用天然气中的甲烷, 除产生合成气外, 还可以联产乙炔, 具有很强的经济竞争力. 目前, 甲烷非催化部分氧化制乙炔工艺已经实现工业化, 以德国 Badische Anilin- & Soda-Fabrik(BASF)公司开发的 Sachsse-Bartholome 部分氧化技术^[1]为代表, 我国已经引进该技术并在近年成功实现技术升级.

甲烷非催化部分氧化制乙炔是复杂的反应过程, 其中燃烧反应和热裂解反应同时进行, 过程的热效应显著. 实验研究为认识非催化部分氧化过程提供了大量的基础数据, 但由于基于实验数据回归的关联式只适用于特定的体系和条件, 不能从机理上揭示预热温度、反应物组成等的复杂影响, 具有明显的局限性. 另一方面, 随着计算能力的迅速提高, 数值模拟在研究甲烷氧化过程中的应用日益广泛. 通过对体系的流动、传递和反应过程建立相应的物理模型和数学方程并使用计算机进行求解, 数值模拟可以获得流场和浓度场的丰富信息, 为反应器基础研究和工程开发提供有效手段. 传统的甲烷非催化部分氧化过程的模拟大都采用宏观反应动力学模型, 具有计算量较小的优点, 但由于宏观反应动力学的集总和化简近似, 无法深入揭示化学反应之间的内在机理^[2]. 详细反应机理描述燃烧反应具有明显优势. 与宏观反应动力学不同, 详细反应机理能从分子水平上对

化学反应过程进行描述, 可揭示反应过程的机理, 具有更广的适用范围, 能对各种因素的复杂影响进行全面描述^[3].

文献^[3-8]基于详细反应机理对甲烷氧化体系开展了大量的研究工作, 但大都针对富氧条件或接近等计量比的条件, 并主要考察反应网络的预测性能及与 CFD 耦合时的模型改进, 而针对贫氧条件下甲烷部分氧化制乙炔的过程研究非常有限. 基于以上考虑, 本工作采用最近发展起来的针对贫氧条件的 Curran 详细反应机理^[9], 通过 CHEMKIN 软件^[10]中的绝热等压间歇釜反应器模型, 对甲烷非催化部分氧化制乙炔过程进行了化学动力学模拟研究, 考察了氧气/甲烷比、预热温度和反应时间等参数对该过程的影响, 并对操作条件的优化进行深入讨论, 可为过程分析和操作优化提供指导.

2 详细反应机理及模拟方法

2.1 详细反应机理

在包含 K 种物质、 I 个基元反应的详细反应机理中, 第 i 个基元反应可以写为

$$\sum_{k=1}^K u_{ki} X_k \xrightarrow{A_i} \sum_{k=1}^K u_{ki}' X_k \quad (i=1, \dots, I), \quad (1)$$

α_k 为第 k 种物质在所有化学反应生成及消耗影响下的摩尔生成速率, 满足

$$\alpha_k = \sum_{i=1}^I (u_{ki}' - u_{ki}) q_i, \quad (k=1, \dots, K), \quad (2)$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{u_{ki}'} - k_{bi} \prod_{k=1}^K [X_k]^{u_{ki}}, \quad (3)$$

k_{fi} 可通过扩展 Arrhenius 公式计算:

$$k_{fi} = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

式中指前因子 A_i 、温度系数 β_i 和活化能 E_i 在详细反应机理中给出. 逆向反应速率系数 k_{bi} 可直接给出, 也可通过 k_{fi} 和反应平衡常数 K_{pi} 得到:

$$k_{bi} = k_{fi} K_{pi} [P_{atm}/(RT)]^{\sum_{k=1}^K u_{ki} - u_{ki}^{-1}}, \quad (5)$$

$$K_{pi} = \exp\left(\sum_{k=1}^K (u_{ki} - u_{ki}^{-1}) \frac{S_k^0}{R} - \sum_{k=1}^K (u_{ki} - u_{ki}^{-1}) \frac{H_k^0}{RT}\right) \quad (6)$$

从式(6)可以看出, 在计算可逆反应的逆向反应速率系数时, 需要计算相关物质的热力学参数. 热力学参数包含的类型很多, 如热容、焓、熵、Gibbs 自由能等, 详细反应机理模型直接给出的物质热力学参数主要有 3 种: 等压摩尔热容 $C_{p,k}^0$ 、摩尔焓 H_k^0 和摩尔熵 S_k^0 . 由于物质的热力学性质会随温度的变化而发生改变, 同时甲烷非催化部分氧化制乙炔过程的温度变化幅度很大, 因此必须考虑温度变化对物质热力学性质的影响. 通常, 美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)提出的七参数多项式函数^[11]被用来计算物质热力学函数随温度的变化:

$$C_{p,k}^0/R = a_{1k} + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2 + a_{4k}T_k^3 + a_{5k}T_k^4, \quad (7)$$

$$H_k^0/(RT_k) = a_{1k} + a_{2k}T_k/2 + a_{3k}T_k^2/3 + a_{4k}T_k^3/4 + a_{5k}T_k^4/5 + a_{6k}/T_k, \quad (8)$$

$$S_k^0/R = a_{1k} \ln T_k + a_{2k}T_k + a_{3k}T_k^2/2 + a_{4k}T_k^3/3 + a_{5k}T_k^4/4 + a_{7k}. \quad (9)$$

在本研究使用的 Curran 详细反应机理中, 以 CHEMKIN 格式的数据文件^[10]给出了计算每种物质热力学函数需要的多项式参数.

众多研究者对甲烷的氧化过程进行了广泛深入的研究, 并发表了不同的详细反应机理模型, 影响相对广泛的有 GRI 系列^[12]、Leeds 系列^[13]、EXGAS 系列^[14]、Skjøth-Rasmussen 动力学模型^[15]、Hidaka 动力学模型^[16]和 Curran 动力学模型^[9]等. 在之前的工作^[17]中, 对不同详细反应机理模型在甲烷非催化部分氧化制乙炔相关条件下的预测性能进行了全面的比较和验证. 结果表明, 在贫氧条件下 Curran 动力学模型能较好地预测自燃诱导时间和主要产物浓度分布, 及向反应物中添加少量氢气、乙烷和丙烷对过程的影响.

基于比较验证结果, 本研究采用 Curran 详细反应机理来模拟甲烷非催化部分氧化制乙炔过程, 进一步考

察主要操作条件的影响, 并进行过程优化. 通过使用 CHEMKIN 软件中的绝热等压间歇釜反应器模型, 对 Curran 详细反应机理包含的 289 种物质和 1580 个气相反应对应的全部常微分方程进行求解, 从而得到所有物质浓度随时间的变化规律. 为清晰简洁起见, 后续图表中仅给出模拟结果中反应物和主要产物浓度的分布. 表 1 所示的是 Curran 详细反应机理中部分有乙炔参与的反应.

表 1 Curran 详细反应机理模型中部分有乙炔参与的反应
Table 1 Part of reactions in the Curran mechanism with acetylene participation

No.	Reaction	A_i (mol, m ³ , s)	β_i	E_i (J/mol)
1	CH+HCCO→CO+C ₂ H ₂	5.000×10 ⁷	0.00	0.000
2	CO+C ₂ H ₂ →CH+HCCO	1.721×10 ¹¹	0.00	6.880×10 ⁵
3	C ₂ H ₃ +O ₂ →C ₂ H ₂ +HO ₂	2.120×10 ⁻¹²	6.00	3.964×10 ⁴
4	C ₂ H ₂ +HO ₂ →C ₂ H ₃ +O ₂	1.087×10 ⁻¹¹	5.91	1.005×10 ⁵
5	CH ₃ +C ₂ H ₃ →CH ₄ +C ₂ H ₂	3.920×10 ⁵	0.00	0.000
6	CH ₄ +C ₂ H ₂ →CH ₃ +C ₂ H ₃	3.497×10 ⁸	-0.19	2.959×10 ⁵
7	C ₂ H ₂ +O ₂ →HCCO+OH	2.000×10 ²	1.50	1.258×10 ⁵
8	HCCO+OH→C ₂ H ₂ +O ₂	1.582×10 ¹	0.96	1.121×10 ⁵
9	O+C ₂ H ₂ →C ₂ H+OH	4.600×10 ¹³	-1.40	1.210×10 ⁵
10	C ₂ H+OH→O+C ₂ H ₂	3.056×10 ⁹	-0.60	-7.449×10 ³

2.2 模拟方法

本研究采用等压绝热间歇釜模型进行模拟, 反应器内的压力恒为 101.3 kPa. 根据质量守恒定律可得反应器内第 k 种物质的质量控制方程为

$$\frac{dm_k}{dt} = V \alpha_k W_k \quad (k=1, \dots, K). \quad (10)$$

由于反应器内物质的总质量 m 为常数, 因此式(10)可改写成质量分数的形式:

$$\frac{dY_k}{dt} = v \alpha_k W_k \quad (k=1, \dots, K), \quad (11)$$

其中, $Y_k = m_k/m$, $v = V/m$.

根据热力学第一定律, 绝热封闭系统满足关系式

$$de + pdv = 0. \quad (12)$$

对于本研究考察的绝热恒压封闭体系, 由热力学第一定律可知体系的焓为常数, 已知焓的定义式为 $h = e + pv$, 两边微分可得

$$dh = de + vdp + pdv. \quad (13)$$

由于体系为恒压, 因此 $dp=0$, 联合式(12)可得 $dh=0$. 由于混合物的混合焓可以表示为

$$h = \sum_{k=1}^K Y_k h_k, \quad (14)$$

对式(14)两边微分可得

$$dh = \sum_{k=1}^K Y_k dh_k + \sum_{k=1}^K h_k dY_k = 0. \quad (15)$$

如果近似认为体系为理想气体, 则有 $dh_k = C_{p,k} dT$, 将其代入式(15)可得

$$\sum_{k=1}^K Y_k C_{p,k} dT + \sum_{k=1}^K h_k dY_k = 0. \quad (16)$$

进一步对式(16)等号两边除以 dt 并将式(11)代入, 可得体系的能量守恒方程:

$$\sum_{k=1}^K Y_k C_{p,k} \frac{dT}{dt} + \sum_{k=1}^K h_k \omega_k W_k = 0. \quad (17)$$

因体系为理想气体, 所以满足理想气体状态方程:

$$p = (m/\bar{W})(RT/V), \quad (18)$$

其中

$$\bar{W} = \left(\sum_{k=1}^K Y_k / W_k \right)^{-1}. \quad (19)$$

另外, 质量分数 Y_k 和摩尔浓度 $[X_k]$ 之间满足关系:

$$[X_k] = (m/V)(Y_k/W_k). \quad (20)$$

通过求解式(2)~(20)组成的微分方程组, 可实现对甲烷/氧气混合物在绝热间歇釜反应器内的非催化氧化过程的模拟. 本研究采用 CHEMKIN 软件^[10]内的封闭均相间歇釜反应器(Closed homogeneous batch reactor)模型实现上述问题的求解.

3 结果与讨论

为考察模型的可靠性, 对甲烷/氧气贫氧混合物的自燃诱导时间和在绝热间歇釜内反应产物的浓度分布进行模拟. 通过将模拟结果与相关实验数据进行对比, 有效地验证了模型的准确性. 再使用该模型对甲烷非催化部分氧化制乙炔过程进行了模拟, 重点考察了原料气

的氧/烷比、预热温度和反应终止时间对过程的影响.

3.1 模型验证

自燃诱导时间和产物浓度分布是甲烷氧化过程的重要实验数据, 许多研究者对其进行了广泛深入的研究. 甲烷/氧气混合气体在高温下经一段时间会发生自燃, 此时间被定义为自燃诱导时间. 在甲烷部分氧化制乙炔工业反应器中, 原料气在混合段的停留时间必须小于相应的自燃诱导时间, 才能避免混合段内发生早期着火事故.

首先对不同温度下甲烷/氧气贫氧混合物的自燃诱导时间进行了计算. 实验数据来自 Seery 等^[17]在激波管(Shock tube)反应器内测得的 2 组甲烷/氧气贫氧混合物的自燃诱导时间数据, 反应混合物的摩尔组成分别是 16.7%CH₄-16.7%O₂-66.6%Ar(氧/烷比为 1.0, 浓度恒为 13.4 mol/m³)和 33%CH₄-13%O₂-54%Ar(氧/烷比为 0.4, 浓度恒为 29.1 mol/m³). 模拟结果与实验数据的对比如图 1 所示. 从图可以看出, 本研究采用的模型能很好地预测甲烷/氧气混合物在贫氧条件和不同温度下的自燃诱导时间. 在实际工业反应器中, 原料气的氧/烷摩尔比通常在 0.55 左右^[18], 文献中没有相同条件下的实验数据. 但考虑到甲烷部分氧化制乙炔过程的氧/烷比在上述 2 组实验数据对应的氧/烷比之间, 可认为以上验证的模型适用于甲烷部分氧化制乙炔过程的模拟.

为了对模型进一步验证, 对 Konnov 等^[19]的甲烷/氧气贫氧混合物在绝热等压间歇釜反应器内发生部分氧化反应时的产物浓度分布进行计算, 反应混合物的摩尔组成分别为 2.11%CH₄-1.01%O₂-96.88%N₂(氧/烷比为 0.48)和 1.7%CH₄-1.39%O₂-96.91%N₂(氧/烷比为 0.82). 模拟结果与实验数据的比较如图 2 所示, 可以看出, 模拟程序能较好地预测甲烷/氧气贫氧混合物在不同温度下发生反应时的产物浓度分布.

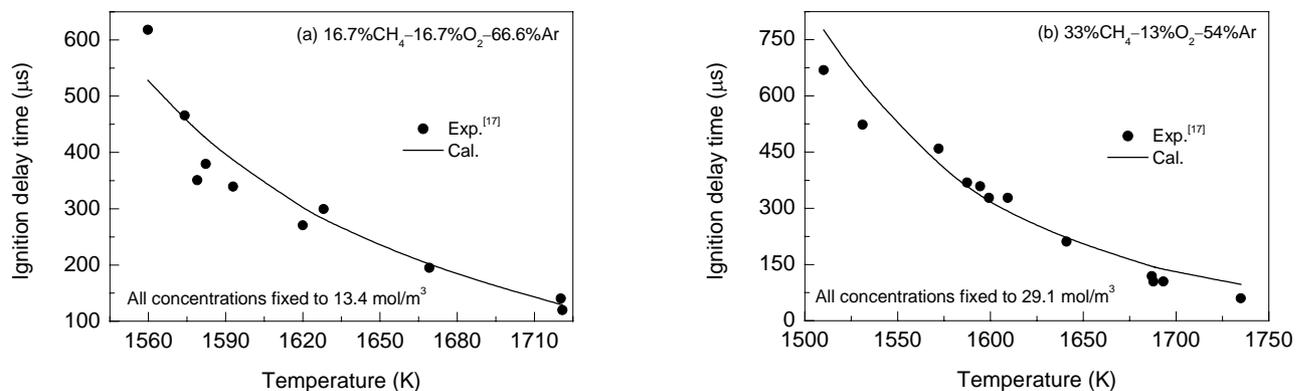


图1 甲烷/氧气混合物在激波管内的自燃诱导时间实验数据^[17]与模拟结果对比

Fig.1 Comparison of calculated and experimental^[17] ignition delay times of premixed CH₄-O₂ mixtures in shock tube

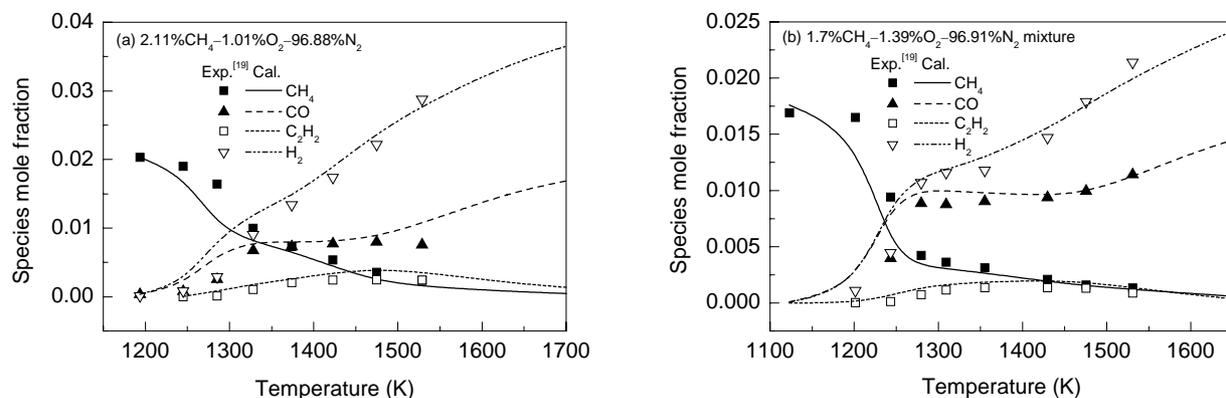
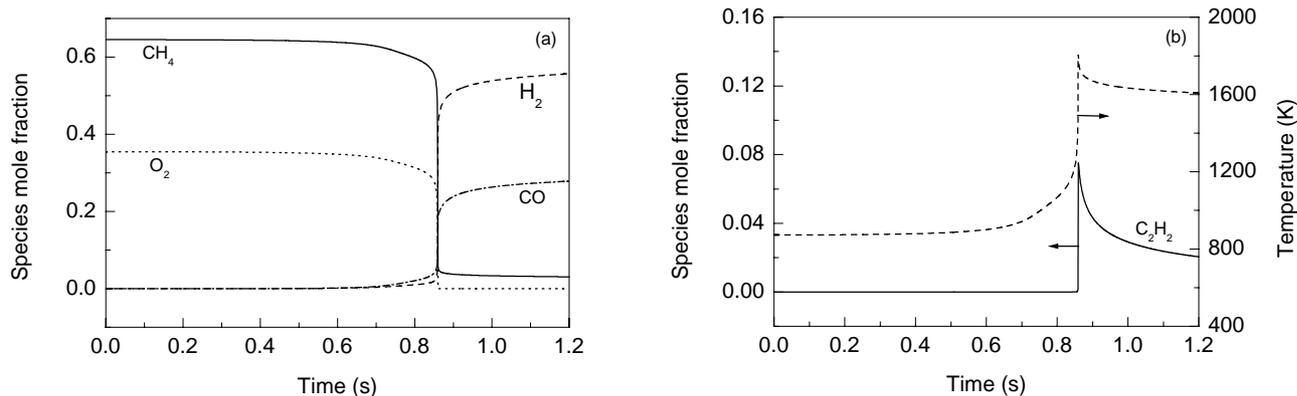
图 2 甲烷/氧气混合物在绝热间歇釜反应器内的产物浓度实验数据^[19]与模拟结果对比Fig.2 Comparison of calculated and experimental^[19] product concentrations of premixed CH₄-O₂ mixtures in an adiabatic batch reactor

图 3 氧/烷摩尔比 0.55、预热温度 873 K 时物质浓度及温度随时间的变化

Fig.3 Variation of species concentrations and temperature for a mixture with [O₂]/[CH₄] of 0.55 and preheating temperature of 873 K

3.2 氧/烷摩尔比的影响

氧/烷摩尔比是甲烷非催化部分氧化制乙炔过程的重要参数,对产物浓度分布有重要的影响.在甲烷部分氧化过程中,可近似认为甲烷参与了两类反应:放热的氧化反应和吸热的热解反应.当氧/烷比过低时,甲烷氧化反应不完全、过程放热少、温度低,甲烷热解反应进行程度较低;当氧/烷比过高时,甲烷参与氧化反应的量过大、过程放热多、温度高,但由于发生热解反应的甲烷比例下降,乙炔浓度也有所降低.

为了分析氧/烷比对反应效果的影响规律,在工业反应器的典型工况(氧/烷摩尔比 0.55、预热温度 873 K)下进行了模拟,反应物、主要产物及温度随时间变化的模拟结果如图 3 所示.从图可以看出,甲烷/氧气混合物的自燃过程存在明显的火焰诱导和火焰发生阶段.氢气和一氧化碳的浓度在火焰发生区域内迅速增大后仍缓慢上升,而目标产物乙炔的浓度在火焰发生区域内急骤达到最大值(约 7.6%, mol)后迅速衰减,这与实际工业反应器内的规律一致.因此,为了防止产物中乙炔浓度减小,必须在乙炔浓度达到最大值时尽快将高温反应产物

淬冷,以减少乙炔浓度降低.

进一步对预热温度恒为 873 K 时,最大乙炔浓度、反应最高温度和残余甲烷浓度随氧/烷摩尔比的变化规律进行了研究,模拟结果如图 4 所示.从图可以看出,当预热温度保持不变时,甲烷部分氧化制乙炔过程存在最佳氧/烷比,此时产物乙炔浓度达到最大值.当氧/烷比大于最佳值时,参与氧化反应的甲烷比例增加,使反应室内的温度升高,但由于参与热解反应的甲烷比例减少,乙炔浓度下降;当氧/烷比小于最佳值时,参与氧化反应的甲烷比例减少,反应室内的温度降低,虽然参与热解反应的甲烷比例有所增加,但由于残留甲烷过多,也会使乙炔浓度下降.从图 4 还可以看出,对于预热温度恒为 873 K 的甲烷/氧气混合物在等压绝热间歇釜内的贫氧氧化反应过程,最佳氧/烷比约为 0.48 左右;而在实际工业反应器中,相应的最佳值却在 0.55 左右,与本模拟结果有一定差别.这可能与工业反应器中的点火方式不同及强湍流对化学反应速率的影响有关.尽管本工作的模拟条件与工业过程不尽相同,但得到的氧/烷比的影响规律是相似的.要对工业反应器内的部分氧化过

程进行更准确的预测,需要在 CFD 框架内耦合详细反应机理进行建模和模拟.

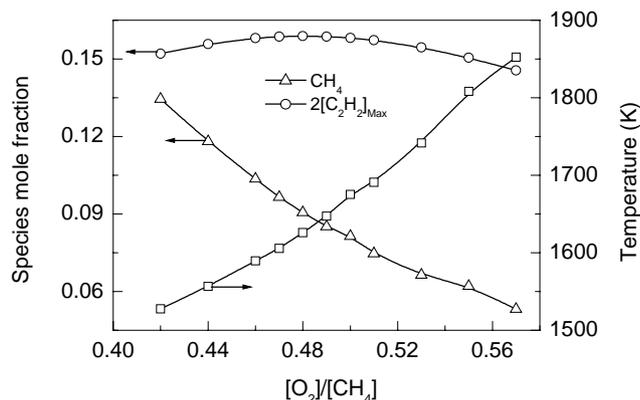


图4 预热温度为 873 K 时氧/烷摩尔比对甲烷部分氧化的影响
Fig.4 Influence of molar ratio of $[O_2]/[CH_4]$ on the partial oxidation process of CH_4 at preheating temperature of 873 K

3.3 预热温度的影响

为考察反应物预热温度对产物浓度分布的影响,分别对预热温度为 823, 873, 923, 973 和 1023 K 的工况进行了模拟,模拟得到的最大乙炔浓度随预热温度和氧/烷摩尔比的变化如图 5 所示.从图可以看出,随着预热温度的升高,反应产物中最大乙炔浓度有所提高,同时最大乙炔浓度对应的氧/烷比有所降低.因此,在甲烷非催化部分氧化过程中,适当地提高反应物的预热温度并相应地降低原料气的氧/烷比可以有效地提高目标产物乙炔的最大浓度.

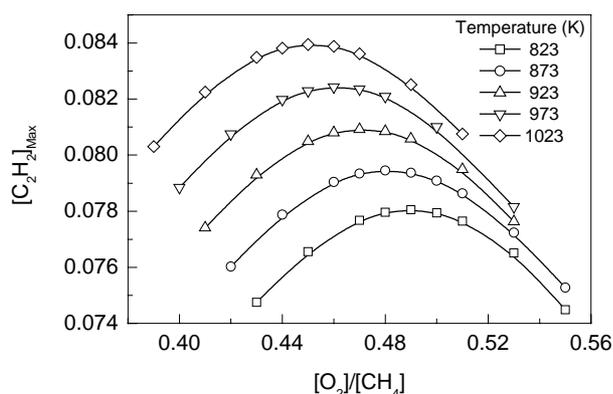


图5 预热温度及氧/烷摩尔比对最大乙炔浓度的影响
Fig.5 Influences of molar ratio of $[O_2]/[CH_4]$ and preheating temperature on $[C_2H_2]_{Max}$

大量的实验研究和模拟计算结果表明,提高反应物预热温度会显著降低甲烷/氧气混合物的自燃诱导时间.因此在考察预热温度的影响时,有必要综合考虑自燃诱导时间和产物浓度分布.从图 5 可看出,当反应物预热

温度在 823~1023 K 之间时,甲烷/氧气混合物的最佳氧/烷摩尔比在 0.45~0.49 之间.为便于考察预热温度的影响,本研究在计算自燃诱导时间时,将反应物的氧/烷摩尔比固定为 0.47.图 6 为甲烷/氧气混合物在压力恒为 101.3 kPa、氧/烷比恒为 0.47 时自燃诱导时间随预热温度变化的模拟结果.从图可以看出,预热温度升高会显著降低甲烷/氧气混合物的自燃诱导时间,由 823 K 时的 1.87 s 降低到 1023 K 的 0.37 s.因此,为了避免工业反应器内发生早期着火,在提高反应物预热温度实现增大目标产物乙炔浓度的目标时,必须充分考虑提高预热温度对混合物自燃诱导时间及工业反应器内发生早期着火概率的影响.

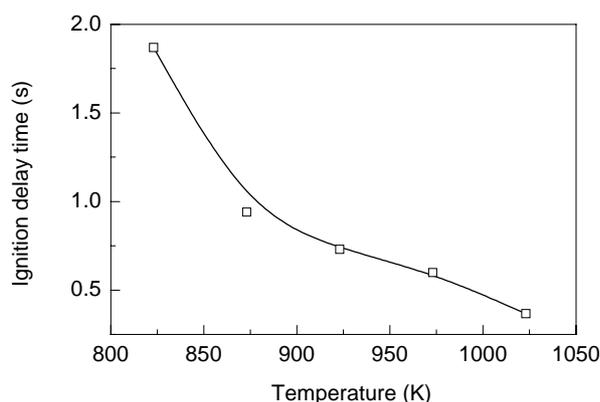


图6 氧/烷比 0.47 时反应物预热温度对自燃诱导时间的影响
Fig.6 Influence of preheating temperature on the ignition delay time of CH_4-O_2 mixture with $[O_2]/[CH_4]$ of 0.47

3.4 反应时间的影响

为了考察反应时间对甲烷非催化部分氧化制乙炔过程的影响,对预热温度为 823, 923 和 1023 K 的甲烷/氧气混合物在其各自的最佳氧/烷摩尔比下(分别为 0.49, 0.47 和 0.45)的部分氧化过程进行了模拟,3 种条件下乙炔浓度随时间的变化规律如图 7 所示.从图可看出,乙炔浓度在达到最大值后快速下降,且最大值对应的时间随反应物预热温度和氧/烷比的变化而显著不同.因此,为了尽可能地减小乙炔的进一步消耗,必须根据反应条件对淬冷时间进行优化,在乙炔浓度最大位置通过淬冷等措施及时终止反应.

基于以上考虑,本研究进一步考察了不同预热温度下最大乙炔浓度对应时间随反应物氧/烷比的变化规律,模拟结果见图 8.可以看出,最大乙炔浓度对应的反应时间随预热温度的增加显著减小,随氧/烷摩尔比降低略有增大.在实际工业反应器中,当通过增大反应物预热温度并适当降低氧/烷比来提高乙炔浓度时,必须相应调整反应器内的淬冷位置,以尽可能避免乙炔浓度的降低.

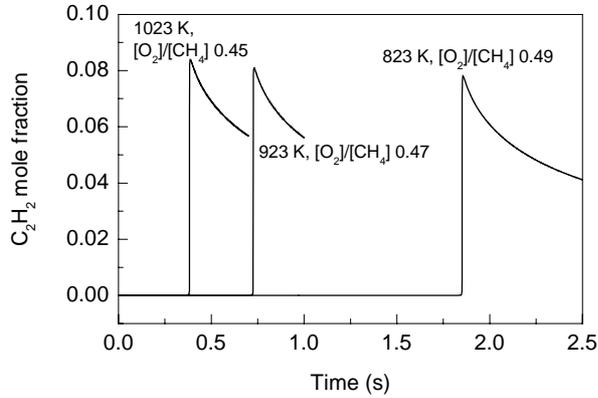


图7 不同预热温度及氧/烷摩尔比条件下乙炔浓度随反应时间的变化

Fig.7 Influences of preheating temperature and molar ratio of $[O_2]/[CH_4]$ on the variation of C_2H_2 concentration

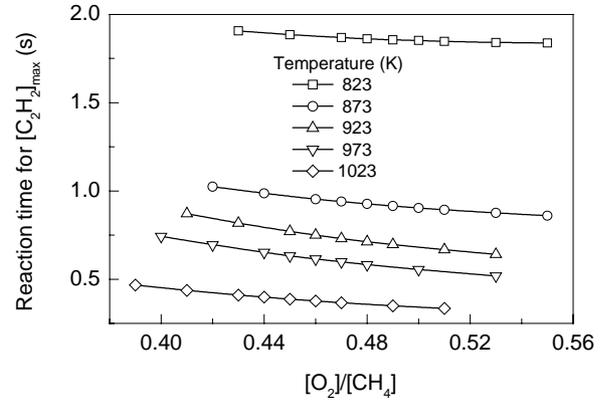


图8 不同预热温度和氧/烷摩尔比条件下最大乙炔浓度对应的反应时间的变化

Fig.8 Influences of preheating temperature and molar ratio of $[O_2]/[CH_4]$ on the reaction time for the $[C_2H_2]_{Max}$

4 结论

基于详细反应机理对甲烷非催化部分氧化制乙炔过程进行了模拟, 深入地考察了氧/烷比、反应物预热温度和反应时间等操作条件对目标产物乙炔浓度的影响, 主要结论如下:

(1) 基于实验数据对模型进行验证, 表明 Curran 详细反应机理可以对甲烷部分氧化制乙炔过程进行可靠的模拟. 在典型的工业反应器操作条件(预热温度 873 K、氧气/甲烷摩尔比 0.55)下, 模拟得到的最大乙炔浓度为 7.6%(mol), 与工业数据相符.

(2) 甲烷部分氧化过程存在最佳氧/烷摩尔比使目标产物乙炔浓度达到最大, 最佳氧/烷比随预热温度升高而减小, 当反应物预热温度由 823 K 增加到 1023 K 时, 最佳氧/烷比由 0.49 减小为 0.45.

(3) 提高反应物预热温度可以有效地增大目标产物乙炔的最大浓度, 但同时会显著降低自燃诱导时间. 当预热温度从 823 K 提高到 1023 K 时, 相应的最大乙炔浓度从 7.8% 增加为 8.4%(mol).

(4) 乙炔浓度在达到最大值后会迅速衰减, 因此必须在最大值时迅速终止反应以获得最大的乙炔收率.

符号表:

A_i	Arrhenius 公式的指前因子 (m, mol, s)
$C_{p,k}^0$	第 k 种物质在 1 个大气压下的等压摩尔热容 $[J/(K \cdot mol)]$
$C_{p,k}$	第 k 种物质在实际压力下的等压摩尔热容 $[J/(K \cdot mol)]$
e	单位质量物质的内能 (J/kg)
E_i	第 i 个基元反应的活化能 (J/mol)
h	单位质量物质的焓 (J/kg)
h_k	单位质量第 k 种物质的焓 (J/kg)
H_k^0	第 k 种物质的摩尔焓 (J/mol)
k_{bi}	第 i 个基元反应的逆向反应速率系数 (m, mol, s)
k_{fi}	第 i 个基元反应的正向反应速率系数 (m, mol, s)
K_{pi}	第 i 个基元反应的平衡常数
m	反应器内物质的总质量 (kg)

m_k	反应器内第 k 种物质的质量 (kg)
p	压力 (Pa)
q_i	第 i 个基元反应的净正向反应速率 $[mol/(m^3 \cdot s)]$
R	气体常数 $[J/(mol \cdot K)]$
S_k^0	第 k 种物质的摩尔熵 $[J/(mol \cdot K)]$
t	时间 (s)
T	温度 (K)
v	比容 (m^3/kg)
V	反应器体积 (m^3)
W_k	第 k 种物质的摩尔质量 (kg/mol)
\bar{W}	混合物的平均摩尔质量 (kg/mol)
X_k	第 k 种物质的化学式
$[X_k]$	第 k 种物质的摩尔浓度 (mol/m^3)
Y_k	第 k 种物质的质量分数
β	Arrhenius 公式的温度系数
ν_{ki}'	第 k 种物质在第 i 个基元反应正反应中的化学计量数
ν_{ki}''	第 k 种物质在第 i 个基元反应逆反应中的化学计量数
ω_k	第 k 种物质的摩尔生成速率 $[mol/(m^3 \cdot s)]$

参考文献:

- [1] Klein H. Production of Acetylene Using Methane [P]. US Pat.: 2875259, 1959-02-24.
- [2] Dobrego K V, Gnesdilov N N, Lee S H. Overall Chemical Kinetics Model for Partial Oxidation of Methane in Inert Porous Media [J]. Chem. Eng. J., 2008, 144(1): 79-87.
- [3] Law C K. Combustion at a Crossroads: Status and Prospects [J]. Proc. Combust. Inst., 2007, 31(1): 1-29.
- [4] Bizzi M, Saracco G, Schwiedernoch R. Modeling the Partial Oxidation of Methane in a Fixed Bed with Detailed Chemistry [J]. AIChE J., 2004, 50(6): 1289-1299.
- [5] Gkagkas K, Lindstedt R P. Transported PDF Modelling with Detailed Chemistry of Pre- and Auto-ignition in CH_4 /Air Mixtures [J]. Proc. Combust. Inst., 2007, 31(1): 1559-1566.
- [6] Mokhov A V, Bennett B A V, Levinsky H B. Experimental and Computational Study of C_2H_2 and CO in a Laminar Axisymmetric Methane-Air Diffusion Flame [J]. Proc. Combust. Inst., 2007, 31(1): 997-1004.
- [7] Domingo P, Vervisch L, Veynante D. Large-eddy Simulation of a Lifted Methane Jet Flame in a Vitiated Coflow [J]. Combust. Flame, 2008, 152(3): 415-432.
- [8] Wang H F, Chen Y L. PDF Modelling of Turbulent Non-premixed Combustion with Detailed Chemistry [J]. Chem. Eng. Sci., 2004,

- 59(16): 3477–3490.
- [9] Healy D, Curran H J, Simmie J M. Methane/Ethane/Propane Mixture Oxidation at High Pressures and at High, Intermediate and Low Temperatures [J]. *Combust. Flame*, 2008, 155(3): 441–448.
- [10] Kee R J, Rupley F M, Meeks E. CHEMKIN-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical and Plasma Kinetics [DB/OL]. <http://www.ca.sandia.gov/chemkin/docs.html>, 1996–05.
- [11] Gordon S, McBride B J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman–Jouguet Detonations [DB/OL]. <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=953096&id=8&as=false&or=false&q=Ne%3D25%26Ns%3DArchiveName%257c0%26N%3D226%2B280>. National Aeronautics and Space Administration, NASA Report SP-273, 1976–03–01.
- [12] Eiteneer B, Frenklach M. Experimental and Modeling Study of Shock-tube Oxidation of Acetylene [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2003, 35(9): 391–414.
- [13] Hughes K J, Turányi T, Clague A. Development and Testing of a Comprehensive Chemical Mechanism for the Oxidation of Methane [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2001, 33(9): 513–538.
- [14] Heyberger B, Belmekki N, Conraud V. Oxidation of Small Alkenes at High Temperature [J]. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2002, 34(12): 666–677.
- [15] Skjøth-Rasmussen M S, Glarborg P, Østberg M. Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot in Fuel-rich Oxidation of Methane in a Laminar Flow Reactor [J]. *Combust. Flame*, 2004, 136(1/2): 91–128.
- [16] Hidaka Y, Sato K, Henmi Y. Shock-tube and Modeling Study of Methane Pyrolysis and Oxidation [J]. *Combust. Flame*, 1999, 118(3): 340–358.
- [17] Seery D J, Bowman C T. An Experimental and Analytical Study of Methane Oxidation Behind Shock Waves [J]. *Combust. Flame*, 1970, 14(1): 37–47.
- [18] Pässler P, Hefner W, Buckl K. Acetylene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed. [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2008. 9–13.
- [19] Konnov A A, Zhu J N, Bromly J H. Noncatalytic Partial Oxidation of Methane into Syngas over a Wide Temperature Range [J]. *Combust. Sci. Technol.*, 2004, 176(7): 1093–1116.

Simulation of Partial Oxidation of Methane to Acetylene with Detailed Reaction Mechanism

CAO Su, WANG Tie-feng

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The non-catalytic partial oxidation of methane to acetylene was simulated with Curran detailed reaction mechanism using CHEMKIN software. Under the industrial relevant operating conditions of preheating temperature 873 K and oxygen/methane molar ratio 0.55, the simulated maximum acetylene concentration was 7.6%(mol), in agreement with the industrial data. The effects of operation parameters, such as oxygen/methane molar ratio, preheating temperature and reaction time, on the ignition delay time and species concentrations, were investigated. The simulation results show that there is an optimal oxygen/methane molar ratio to get the maximum acetylene concentration at a given preheating temperature. The maximum acetylene concentration can be notably enhanced by increasing the preheating temperature: the maximum acetylene concentration was 7.8%(mol) at preheating temperature 823 K, and was 8.4%(mol) at preheating temperature 1023 K. The acetylene concentration decreased rapidly after reaching its maximum, therefore the product mixture must be quickly quenched at the position of maximum acetylene concentration to get a maximum acetylene yield.

Key words: detailed reaction mechanism; methane; non-catalytic partial oxidation; acetylene; oxygen-lean condition