

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМ. Н.Н. СЕМЁНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 451.126

На правах рукописи

ПАЛАНКОЕВА АННА СЕРГЕЕВНА

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ**

1.4.14 – кинетика и катализ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Арутюнов Владимир Сергеевич

Москва 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Моделирование окислительных процессов в сложных углеводородных системах	12
1.2 Влияние температуры на окислительный крекинг легких алканов.....	14
1.2.1 Область низких температур	14
1.2.2 Область средних (умеренных) температур.....	15
1.2.3 Область высоких температур	16
1.3 Гетерогенные процессы в окислительном крекинге легких алканов.....	17
1.4 Роль давления в окислительном крекинге легких алканов	20
1.5 Влияние макрокинетических параметров и неэлементарного характера реакции.....	24
1.6 Подходы к моделированию.....	27
1.6.1 «Аддитивные» модели	28
1.6.2 «Комбинаторные» модели	33
1.7 Редуцирование моделей	35
1.8 Частицы, учитываемые в кинетической схеме	40
1.9 Элементарные стадии	41
Глава 2. Методика эксперимента.....	45
2.1 Окислительный крекинг легких алканов.....	45
2.1.1 Лабораторная установка	45
2.1.2 Анализ продуктов	48
2.1.3 Расчет основных показателей процесса.....	48

2.2 Детальное моделирование процессов окисления метан-этан-пропановых смесей	54
2.2.1 Пакет Chemical Workbench.	54
2.2.2 Кинетические модели.....	55
2.2.2.1 UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism	55
2.2.2.2 Methane/Propane oxidation mechanism.....	57
2.2.2.3 NUIGMech 1.1.....	58
Глава 3. Результаты и их обсуждение.....	59
3.1 Моделирование кинетических закономерностей окисления метана как основа анализа процессов окисления его гомологов	59
3.1.1 Период задержки воспламенения.....	61
3.1.2 Распределение концентрации метанола по длине реактора	61
3.1.3 Распределение формальдегида по длине реактора	63
3.2 Исследование кинетических закономерностей окислительного крекинга этана.....	64
3.2.1 Пиролиз этана	64
3.2.2 Окислительный крекинг этана в среде азота.....	68
3.2.2.1 Зависимость конверсии реагентов от температуры.....	69
3.2.2.2 Зависимость концентрации этилена от температуры.....	71
3.2.3 Анализ чувствительности образования этилена.....	73
3.2.4 Гетерогенные реакции при окислительном крекинге легких алканов ...	74
3.2.5 Результаты моделирования окислительного крекинга этана с использованием дополненного кинетического механизма	79
3.3 Кинетические закономерности окислительного крекинга пропана	84

3.3.1 Пиролиз пропана	84
3.3.2 Окислительный крекинг пропана в среде азота	86
3.3.2.1 Температурная зависимость конверсии пропана и кислорода.....	86
3.3.2.2 Зависимость концентрации пропилена от температуры	89
3.3.3 Анализ чувствительности стадий образования пропилена.....	92
3.3.4 Температурная зависимость конверсии реагентов в среде метана	93
3.3.5 Результаты моделирования окислительного крекинга пропана с использованием дополненного кинетического механизма	101
3.4 Заключение к главе 3	105
Основные результаты и выводы.....	106
Список литературы	107

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГЖК – газожидкостная конверсия

ДТП – детектор по теплопроводности

КТХА – термопара хромель – алюмель тип К

ЛА – легкие алканы

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ПВД–регулятор – пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор

ПГС – поверочная газовая смесь

ПНГ – попутный нефтяной газ

ПОММ – парциальное окисление метана в метанол

РРKM – теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса

РЦП – радикально – цепной процесс

УВ – углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Углеводородные (УВ) газы являются одним из наиболее обильных и доступных источников сырья для производства разнообразных химических продуктов. Особенно привлекательны в качестве химического сырья газы с высоким содержанием гомологов метана, такие как попутные нефтяные газы (ПНГ), нефтезаводские газы, сланцевый газ и ряд других. Однако значительная доля ПНГ все еще сжигается, что наносит большой экологический ущерб, а также лишает промышленность дополнительного источника ценных УВ. Существующие методы квалифицированной переработки ПНГ для удаленных, мало- и среднересурсных месторождений, нефтяных платформ нерентабельны, поэтому до сих пор можно наблюдать факелы с горящим ПНГ. Основная проблема заключается в невозможности использовать для утилизации ПНГ на таких месторождениях известные технологии, рассчитанные на крупнотоннажное производство.

Серьезной проблемой является также то, что природный газ представляет совокупность непостоянных по составу композиций из легких алканов (ЛА) от C_1 до C_5 и более тяжелых фракций. Разделение этих компонент требует сложного дорогостоящего оборудования и больших затрат энергии. Химическая переработка таких УВ смесей, особенно каталитическими методами, представляет собой непростую задачу, поскольку реакционная способность алканов C_1-C_{5+} может различаться на порядки. Использование таких газов в качестве топлива для современных энергоустановок практически невозможно без предварительного выделения тяжелых фракций. Поэтому создание рентабельных методов химической переработки природных и попутных газов имело бы большой экономический эффект.

Одно из перспективных направлений химической переработки природных и попутных газов – их некаталитический селективный

окислительный крекинг. Процесс проводится в присутствии небольшой добавки воздуха при температурах 925–1025 К. На основе селективного оксикрекинга тяжелых компонентов ПНГ, практически не затрагивающего его метановую составляющую, был разработан и испытан метод подготовки газа для питания газопоршневых энергоустановок; предложена концепция конверсии газа в жидкие продукты (ГЖК), позволяющая получать из природного газа без его предварительной конверсии в синтез-газ большой ассортимент химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Для практического использования таких процессов необходимо всестороннее кинетическое исследование их механизма. Оно должно включать экспериментальные исследования в сочетании с кинетическим моделированием радикально-цепных процессов (РЦП), так как только экспериментальным путем невозможно установить все многообразие поведения таких сложных систем. В свою очередь, это требует адаптации и модификации существующих кинетических механизмов для адекватного описания поведения исследуемых систем в конкретных условиях.

В настоящее время известен ряд кинетических механизмов парциального окисления метана – основного компонента ПНГ. Однако число литературных механизмов, описывающих окисление гомологов метана при умеренных (ниже 1500 К) температурах невелико. В своих прогнозах они иногда достаточно сильно расходятся между собой, поэтому выбор, верификация и адаптация механизма для конкретных условий является важной задачей исследования.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является определение роли давления и гетерогенных факторов в процессе окислительного крекинга ЛА. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комплекс экспериментальных исследований пиролиза и окислительного крекинга ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм).
2. Среди существующих кинетических механизмов, используемых для описания окислительной конверсии ЛА, выбрать оптимальный, позволяющий корректно интерпретировать полученные экспериментальные данные.
3. На основе кинетического моделирования установить и проанализировать основные закономерности окислительного крекинга ЛА.

Научная новизна. В области температур 800–1100К и давлений 1–15 атм при термическом пиролизе ЛА давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта в проточном реакторе.

Показано, что для корректного описания кинетики окисления алканов в условиях реакторов лабораторного масштаба необходим учет гетерогенных процессов на поверхности реактора с участием промежуточных кислородсодержащих соединений. Разработана методика такого учета.

Показано, что дополнение литературных кинетических моделей газофазного окисления ЛА блоком реакций, описывающих взаимодействие газофазных компонентов с поверхностью реактора, позволяет количественно описывать кинетику этих процессов в условиях реальных реакторов лабораторного масштаба.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов моделирования установлены основные кинетические закономерности окислительного крекинга ЛА в области низких (800–1100 К) температур и давлений (1–3 атм).

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана возможность количественного кинетического описания процессов окисления

ЛА в реакторах лабораторного масштаба. Это открывает возможность использования получаемых в них результатов для анализа закономерностей этих процессов в реальных условиях и их оптимизации.

Методы исследования. В работе использованы экспериментальные методы исследования кинетики сложных газофазных процессов и расчетные методы кинетического анализа. Эксперименты проводились на установках проточного и перепускного типа. Для определения состава реакционной смеси и продуктов использовался метод газовой хроматографии. Кинетические расчеты проводились на основе детальных кинетических моделей в программной среде Chemical Workbench.

Положения, выносимые на защиту.

1. В области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм) давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта при термическом пиролизе ЛА. С ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов.
2. Наиболее корректно процессы окислительной конверсии ЛА в области умеренных температур и давлений описывают механизмы NuigMech 1.1 и Ranzi.
3. Дополнение механизмов NuigMech 1.1 и Ranzi блоком гетерогенных реакций с участием кислородсодержащих соединений в рассматриваемых условиях позволяет получить количественное соответствие результатов моделирования экспериментальным данным.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность полученных экспериментальных результатов обусловлена воспроизводимостью массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-химического анализа (газовая хроматография, анализ газовых

смесей на инфракрасных модулях и электрохимических сенсорах). Достоверность расчетных данных опирается на использование литературных кинетических моделей, которые были подтверждены результатами различных экспериментов по парциальному окислению легких УВ.

Личный вклад автора. Все представленные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, анализ состава реагентов и продуктов проводились при его участии. Термодинамический анализ и моделирование кинетики выполнены лично автором.

Апробация работы. Результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на: IV International Conference «Current Problems of Chemical Physics» (Ереван, Армения, 2015), III Всероссийской молодежной конференции "Успехи химической физики" (Черноголовка, Россия 2016), V Российской конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, Россия 2016), XXXVI Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Поведники, Россия 2019), XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Россия 2018), MACSPro'2021 (Москва, Россия 2021), XXXIII Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия 2021), XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021" (Москва, Россия 2021).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ, в том числе 6 работ в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, формулировки основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах и содержит 49 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 124 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время на основе селективного окислительного крекинга предлагаются новые способы переработки ПНГ, которые позволяют получать новые продукты с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. Стоит отметить, что компонентный состав ПНГ в зависимости от месторождения может сильно различаться (см. таблицу 1) [3]. Поэтому, для разработки новых способов переработки ПНГ необходимо использовать кинетические модели, которые позволяют интерпретировать с единых позиций большой объем полученных экспериментальных результатов по различным УВ и прогнозировать их поведение при изменении параметров окислительных процессов.

Таблица 1. Пример компонентного состава нефтяных месторождений Республики Коми, компания «Лукойл-Коми», %_{об}

Компонент	Южношаркинское	Тединское	Инзырейское
CH ₄	85.06	55.31	62.65
C ₂ H ₆	2.32	12.75	13.80
C ₃ H ₈	1.02	10.02	8.61
и-C ₄ H ₁₀	0.10	1.44	0.87
н-C ₄ H ₁₀	0.220	2.99	2.36
и-C ₅ H ₁₂	0.40	1.11	0.58
н-C ₅ H ₁₂	0.30	1.13	0.70
C ₆ H ₁₄₊	0.00	0.45	0.17
CO ₂	0.10	3.71	2.53
N ₂	11.11	11.06	7.59
Объем сжигаемого газа, млн м ³ в год	77.652	38.407	47.467

1.1 Моделирование окислительных процессов в сложных углеводородных системах

Кинетическое моделирование – наиболее эффективный, а во многих случаях и единственный метод анализа процессов в сложных реагирующих системах. Число работ по кинетическому моделированию процессов окислительной конверсии УВ быстро растет. Все более популярным становится сопровождение экспериментальных исследований моделированием кинетики изучаемого процесса. Однако большинство таких работ посвящено моделированию процессов окисления метана, в то время как в состав ПНГ входят его более тяжелые гомологи.

Несмотря на наличие некоторых общих подходов в работах разных авторов, до сих пор в области построения кинетических механизмов сложных газофазных процессов окисления УВ нет единой методологии. Это приводит к тому, что работы, проведенные для одной и той же области параметров, бывает трудно или невозможно сравнить из-за несопоставимости базовых принципов моделирования.

Кроме того, в работах по исследованию конверсии легких УВ стирается граница в подходе к процессу как чисто гомогенному или гетерогенному явлению, причем как в экспериментальных исследованиях, так и в интерпретации механизма. Возникает необходимость анализа такого рода процессов в рамках единого гетерогенно-гомогенного механизма, предполагающего одновременное протекание отдельных стадий процесса в двух "реакционных зонах" – в газовой фазе и на различных присутствующих в системе поверхностях. Все чаще делаются попытки применять единые кинетические схемы, включающие как гомогенные элементарные стадии, так и процессы, протекающие с участием поверхности.

Возможно несколько подходов к моделированию, определяющих содержание и статус модели. Первый подход основан на создании простой стадийной схемы, представляющей собой химическую интерпретацию

процесса, которую в относительно простых случаях удастся описать системой уравнений, имеющих аналитическое решение. Данный тип моделей широко представлен в научной литературе и часто они предназначены для упрощенного учета соответствующего химическим процессам тепловыделения и оптимизации тепловых режимов в различных технологических аппаратах [4, 5] или учета «химической составляющей» сложных газодинамических процессов горения [6].

Второй подход заключается в создании моделей для интерпретации и качественного описания сложных явлений, обнаруженных в ходе экспериментальных исследований. Классическим примером могут служить первые схемы процессов окисления фосфора, водорода, метана и других веществ, создававшиеся в ходе разработки теории разветвлено-цепных процессов [7].

Наконец, кинетическая модель может представлять собой попытку как можно более детально описать сложный химический процесс. Такая модель в большинстве случаев не может быть «абсолютно полной» или «исчерпывающей», а остается принципиально открытой системой. Цель создания такой модели состоит в том, чтобы иметь возможность прогнозировать поведение реакции в еще неисследованных областях параметров [8]. Принципиально важное свойство моделей последнего типа – их универсальность. Они должны быть «открытыми» для их развития с любого достигнутого уровня в необходимом направлении. С одной стороны, это позволяет с необходимой степенью детализации исследовать интересующую квазинезависимую подсистему (группу реакций) данной модели. С другой – постепенно расширять область применения модели для анализа других подобных или более сложных систем.

1.2 Влияние температуры на окислительный крекинг легких алканов

После определения общих целей моделирования, при описании механизма окисления алканов наиболее важным фактором, влияющим на процесс, является температура. В ряде случаев это не менее важный параметр, чем исходный состав УВ. Поэтому «естественная» классификация моделей, помимо типа УВ, должна включать соответствующий температурный диапазон, границы которого, в свою очередь, определяются преобладающими реакциями и наиболее типичными образующимися продуктами. В соответствии с этим принципом естественно выделить следующие основные области.

1.2.1 Область низких температур

Эта область характеризуется низкой скоростью окисления. В ней преобладают процессы синтеза с образованием сложных перекисных соединений; протекают цепные процессы, и наблюдается автоускорение окисления, однако вероятность разветвления цепей низка. Характерное время процессов велико и обычно значительно превышает время диффузии реагентов к поверхности реактора. При этих температурах даже физической адсорбции бывает достаточно, чтобы обеспечить сплошное покрытие поверхности продуктами реакции. Поэтому даже при высоких давлениях роль поверхности в этом температурном диапазоне чрезвычайно велика. Она может являться основной зоной протекания реакции и одновременно накапливать и сохранять относительно реакционные и более медленно реагирующие продукты. Верхний температурный предел этой области не превышает 350–400 К [9, 10].

1.2.2 Область средних (умеренных) температур

За верхнюю температурную границу этой области окисления алканов можно принять 1200–1300 К. При этих температурах скорость разветвления цепей значительно возрастает, прежде всего, за счет быстрого распада пероксидных соединений, что и определяет основные характерные черты окислительных реакций в этом диапазоне. Основными продуктами окислительного крекинга ЛА теперь становятся более стабильные оксигенаты (спирты, альдегиды, кислоты, кетоны и т.д.) и олефины. Поверхность все еще играет заметную роль, однако функция гетерогенных процессов все более сводится к зарождению и обрыву цепей. При этом в ряде случаев вероятно их участие и в развитии, и разветвлении цепей. Роль реакций с участием высоковозбужденных атомов и молекул (в отсутствие внешних источников их генерации) незначительна.

Эта область наиболее важна с точки зрения химической переработки ЛА. С одной стороны, скорости процессов в этой области температур уже достаточно велики для промышленного применения. А с другой стороны, они еще допускают управление протеканием реакций и за счет этого оптимизацию выхода неравновесных целевых продуктов. Например, при окислении метана в диапазоне ниже 900 К преобладает образование оксигенатов, в то время как выше этой границы преобладают уже продукты рекомбинации метильных радикалов (C_2+ УВ). При окислении пропана аналогичный диапазон, в котором преобладают процессы крекинга, лежит выше 700 К.

Температурный диапазон 600–1300 К является определяющим для создания технологических процессов получения ряда соединений окислением C_1 – C_4 алканов. Однако большое число короткоживущих, но крайне важных для механизма реакции соединений с трудом поддаются прямым наблюдениям. В первую очередь это касается сложных органических радикалов, образующихся при отрыве атома водорода от различных УВ молекул, и продуктов их присоединения к молекуле кислорода. Поэтому

моделирование во многих случаях остается единственным реальным методом анализа свойств таких систем.

1.2.3 Область высоких температур

Эта область, включающая, прежде всего, процессы горения, характеризуется высокими скоростями превращения. Вследствие этого состав продуктов обычно достаточно близок к термодинамически равновесному для исходного состава реагентов и представлен в основном оксидами углерода, водой, водородом и различными формами твердого углерода. В зависимости от условий, в значительных количествах могут также присутствовать наиболее стабильные УВ: ацетилен, бензол и низкомолекулярные продукты крекинга исходных УВ. В качестве промежуточных продуктов в этой области большую роль играют продукты глубокого дегидрирования исходных УВ молекул (C_2H_2 , C_6H_6 , C_2H_4 и т.п.), а также молекулы-предшественники сажи (полициклические соединения и углеродные агломераты). Верхняя температурная граница этого диапазона ограничена реальной температурой горения УВ ($<3000\text{ K}$), определяемой в основном затратами энергии на электронное и колебательное возбуждение продуктов горения и радиационные потери. А в качестве дополнительного аргумента для обоснования его нижней границы 1300 K можно отметить, что при температурах выше этой границы уже недопустимо игнорировать вклад в кинетику процессов с участием атомов и молекул в возбужденном состоянии.

Поскольку работы по кинетическому моделированию, как и применение большинства других методов исследования, концентрируются в тех областях, где уже имеется значительный объем достоверных экспериментальных и технологических данных или ощущается острая необходимость в анализе практически важных процессов, главные направления моделирования окисления УВ так или иначе связаны с энергетикой. Широкое и разнообразное применение десятков различных типов двигателей и горелочных устройств

вызывает живейший интерес к кинетике процессов горения различных топлив в таких условиях [11–13].

1.3 Гетерогенные процессы в окислительном крекинге легких алканов

Вопрос о взаимном влиянии гомогенных и гетерогенных процессов при окислении УВ имеет давнюю и непростую историю. С одной стороны, влияние гетерогенных факторов на гомогенное газофазное окисление признается принципиально важным. Например, в теории пределов воспламенения гетерогенный обрыв цепей занимает одно из ключевых мест [7, 14]. Имеется большое количество экспериментальных свидетельств того, что поверхность реактора влияет на протекание гомогенного окисления, причем часто – кардинальным образом, определяя общие кинетические закономерности, глубину превращения, состав продуктов [15–18]. Неоднократно отмечалось, что стадии зарождения цепей могут протекать на поверхности реакторов и/или "инертных" насадок со скоростями более высокими, чем в газовой фазе [19, 20]. Это может приводить к снижению температуры реакции, резкому уменьшению или полному исчезновению периодов индукции по сравнению с тем, что предсказывается "чисто гомогенными" кинетическими схемами [21].

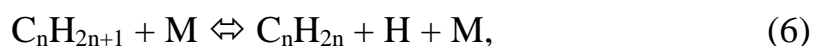
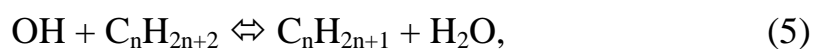
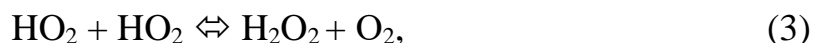
В работе [22] утверждается, что при относительно низких температурах зарождение цепей в реакциях окисления водорода и УВ в кварцевом реакторе происходит гетерогенно. В диапазоне 723–988 К наблюдается излом аррениусовской зависимости для скорости реакции



Низкотемпературный участок ($E_a = 24$ ккал/моль) относят к гетерогенному, а высокотемпературный ($E_a = 48–58$ ккал/моль) – к гомогенному протеканию этого процесса. Авторы работ [23–27] показали, что на поверхности кварцевого реактора присутствуют дефекты, которые могут выступать активными центрами, тем самым влияя на кинетику протекающих

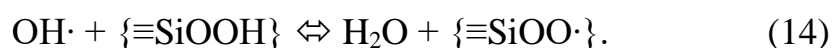
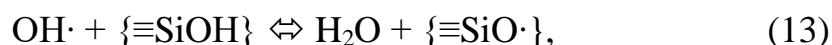
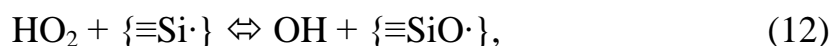
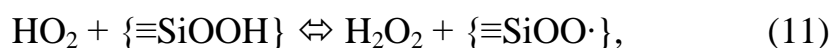
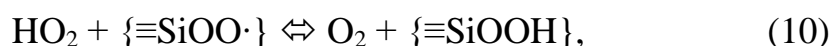
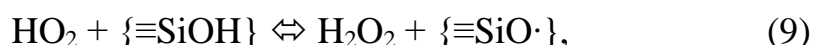
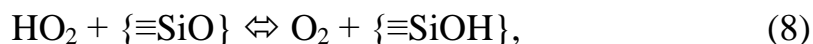
реакций. Они провели подробное исследование этих центров и протекающих на них процессов.

Стоит отметить, что в рассматриваемых в данной работе условиях окисление ЛА происходит по цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей [28]:



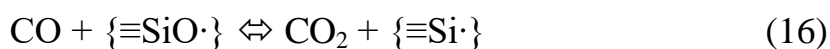
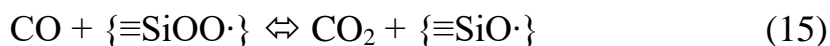
С учетом результатов, представленных в работах [23–29], можно предположить следующий механизм химических превращений HO_2 и H_2O_2 на поверхности реактора.

Гетерогенные реакции с участием $\text{HO}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$ и H_2O_2 :

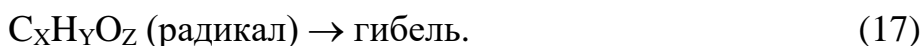


где фигурными скобками обозначены активные центры.

Также при моделировании были учтены гетерогенные реакции с участием монооксида углерода:



В традиционной теории газозафазных РЦП постулируется участие поверхности в стадиях зарождения и обрыва цепей. С гетерогенным обрывом связано наличие нижнего по давлению предела воспламенения. В рамках этого подхода рассматривают диффузионный и кинетический режим гибели носителей цепи. В последнем случае параметром, описывающим реакцию, является вероятность гибели носителей цепи при соударении с поверхностью. Однако акт гибели рассматривается лишь как исчезновение частицы из газовой фазы, без анализа детального механизма процесса. Поэтому, как правило, в широко используемых кинетических моделях стадии, протекающие гетерогенно, описываются чисто формально, иногда с нарушением стехиометрии и материального баланса, по грубой схеме



Кинетические константы такого рода "стадий" либо задаются из макрокинетических соображений (скорость диффузии из объема или потока газовой фазы к поверхности реактора), либо играют роль подгоночных параметров при моделировании [30]. Отдельного внимания заслуживает цикл работ [22, 31], в которых последовательно проводится концепция включения поверхностных реакций в общую схему процессов газозафазного превращения вместе с гомогенными стадиями. На основании анализа экспериментальных данных и кинетических схем обосновывается предположение о том, что гетерогенные реакции могут влиять не только на зарождение и обрыв цепей, но и на разветвление. В рамках такого подхода преодолевается искусственный разрыв и различия в описании процессов, протекающих одновременно в пределах одной реагирующей системы.

1.4 Роль давления в окислительном крекинге легких алканов

Возможно более широкий интервал температур и давлений, к которому обычно стремятся при моделировании, вызывает дополнительные сложности с описанием кинетических параметров стадий, протекающих с образованием возбужденных молекул и их последующей дезактивацией при соударениях. Такие же трудности возникают при описании процессов, формально протекающих как мономолекулярный распад, но реально требующих активации исходных молекул через столкновение либо как бимолекулярная реакция, но требующая столкновения с третьим телом для отвода энергии рекомбинации.

К таким реакциям относятся процессы рекомбинации атомов и радикалов, образование радикалов RO_2 (или HO_2) из алкильных радикалов (или атомов H) и молекулярного кислорода, обратные им реакции и иные процессы распада, например, распад пероксидов. Эти реакции играют чрезвычайно важную роль в окислении УВ в среднетемпературном интервале, и даже относительно небольшие вариации в их параметрах могут приводить к серьезному изменению результатов моделирования.

В пределе бесконечно низких давлений скорость реакции зависит от концентраций как реагентов, так и всех прочих частиц, т.е. от общего давления. По мере роста давления достигается другой предельный случай – предел бесконечно высокого давления, когда скорость данной реакции перестает зависеть от общего давления, а кинетический порядок реакции понижается на единицу. Соответствующие константы скорости в "нижнем" и "верхнем" пределах принято обозначать соответственно k_0 и k_∞ .

Для описания кинетики таких реакции в переходной области возможны, по меньшей мере, два подхода. Первый предполагает описание в терминах "верхнего" предела с введением зависимости константы скорости от суммарного давления (являющейся также функцией температуры), или дополнительного понижающего множителя, при увеличении давления

стремящегося в пределе к 1. Такой прием требует наличия данных о зависимости скорости описываемой "элементарной" реакции от давления и введения поправок в величины констант скоростей по ходу расчетов, что технически сложно.

Более распространено введение для каждой из подобных реакций "расширенного" кинетического описания в рамках так называемой схемы Линдемана [32], т.е. учет в явном виде образования возбужденного состояния, через которое реакция протекает как в направлении дезактивации, так и распада. Согласно этой схеме, чтобы произошел процесс распада, молекула R должна обладать достаточной колебательной энергией для разрыва связей. Накопить ее она может путем соударений:



где R_1 и R_2 – сталкивающиеся частицы, R_1R_2 – молекула, M – поверхность. Звездочкой обозначено возбужденное состояние молекулы.

Основная сложность заключается в том, что прямые данные о величинах констант скоростей стадий (3)–(6), как правило, отсутствуют. Необходимо на основе более или менее обоснованных соображений провести оценку этих констант таким образом, чтобы в асимптотических приближениях были получены описания, соответствующие "верхнему" и "нижнему" пределам, для которых имеются данные по константам скорости. В стационарном приближении концентрация возбужденной молекулы $R_1R_2^*$ описывается выражением

$$[R_1R_2^*] = \frac{k_3[R_1][R_2] + k_6[R_1R_2][M]}{k_4[M] + k_5}. \quad (22)$$

Если пренебречь вкладом процесса (6), то

$$[R_1R_2^*] = \frac{k_3k_4[R_1][R_2][M]}{k_4[M] + k_5}. \quad (23)$$

Из уравнения (8) можно получить выражения для предельных случаев. При преобладании распада $R_1R_2^*$ над дезактивацией ("нижний" предел)

$$k_4[M] \ll k_5, \quad (24)$$

тогда

$$k_0 = k_3 k_4 / k_5. \quad (25)$$

При преобладании дезактивация $R_1R_2^*$ над распадом ("верхний" предел)

$$k_4[M] \gg k_5, \quad (26)$$

имеем

$$k_\infty = k_3. \quad (27)$$

Таким образом, в схеме (3)–(6) константа k_3 соответствует константе "верхнего" предела. Можно оценить и константу скорости k_6 стадии (6), которой может быть приписана энергия активации, равная тепловыделению в стадии (3) или разрыву связи R_1-R_2 , а оценка предэкспоненциального множителя осуществляется на основании теории соударений. Сложнее обстоит дело с константами скорости k_4 и k_5 . В этом случае приходится прибегать к дополнительным допущениям (например, задаваться определенным временем жизни возбужденной молекулы $R_1R_2^*$ или, наоборот, вероятностью дезактивации в реакции (4) и уравнением связи, вытекающим из (25) и (27), т.е.

$$\frac{k_5}{k_6} = \frac{k_\infty}{k_0}. \quad (28)$$

В некоторых случаях приходится производить "подгонку" обеих констант (k_4 и k_5) с учетом (23) с тем, чтобы их величины имели физический смысл. Ситуация упрощается, если имеются прямые данные об эффективности дезактивации возбужденных молекул $R_1R_2^*$ или о зависимости эффективной константы скорости "верхнего" предела от давления.

Аналогичные соображения могут быть приведены и соответствующие соотношения получены для обратных процессов, т.е. протекающих в условиях окисления УВ преимущественно в направлении распада. Их примерами

являются диссоциация пероксида водорода и алкилгидропероксидов. Подход Линдемана является предпочтительным, так как он позволяет [10]:

- ввести единообразное представление кинетических параметров всех включенных в модель элементарных стадий;
- в рамках единой схемы описать протекание прямых и обратных процессов;
- без принципиального изменения модели учитывать, в случае их появления, новые прямые данные о кинетике процессов с участием возбужденных молекул (например, об эффективности процессов (4) с участием различных активирующих молекул) или о зависимости эффективной константы скорости на "верхнем" пределе от давления и температуры.

В этом случае схемы типа (3)–(6) должны быть в первую очередь введены для процессов рекомбинации метильных радикалов и атомов водорода, образования и распада гидропероксидных и алкилпероксидных радикалов, распада пероксида водорода и метилгидропероксида. К сожалению, это не выполнено в большинстве описанных ранее в литературе моделей.

Следует отметить, что в базе данных по константам скорости химических реакций NIST для некоторых из них добавлена возможность комбинирования данных на пределах низкого и высокого давления с тем, чтобы можно было получать выражения, учитывающие зависимость от давления. Возможны представления данных в виде постоянного выражения, выражения по Трое [33] и выражения, используемого NASA [34].

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство, часто упускаемое при моделировании процессов, в которых существенную роль играют реакции, зависящие от давления, особенно при условии их протекания в переходной по давлению области. Помимо изменения давления в системе при изменении температуры и числа частиц (для процессов при постоянном объеме), изменение состава смеси может приводить к существенному

изменению параметров зависимости скорости реакции от давления в переходной области.

1.5 Влияние макрокинетических параметров и неэлементарного характера реакции

Вопрос о кинетических параметрах элементарных реакций, составляющих механизм сложного процесса, очень непростой. Обращение к имеющимся базам данных кинетических констант показывает, что для одной и той же реакции различия в значениях при определенных условиях могут достигать нескольких порядков. При этом каждая из групп авторов выдвигает определенные аргументы в пользу "своих" величин. Очевидно, что из столь сильно различающихся значений все не могут быть верными.

Существуют подходы, описанные и использованные, в частности, при формировании баз рекомендуемых кинетических параметров [34–39]. Если попытаться кратко сформулировать существо рационального подхода к выбору величин этих параметров, то он должен включать следующие критерии [10]:

1. Согласованность величин кинетических параметров с физическим смыслом уравнения

$$k = A T^n e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (29)$$

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный множитель, T – температура, E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, n – показатель степени. Например, если величина предэкспоненциального множителя для бимолекулярной реакции в газовой фазе на порядки превышает возможную частоту соударений участвующих в ней частиц, то это можно рассматривать как противоречие величины параметров их физическому смыслу. Другой пример того же рода – отрицательная величина энергии активации, которые свидетельствуют, скорее всего, о неэлементарном характере реакции, для которой она определена.

2. Согласованность кинетических параметров с термодинамикой процесса. С одной стороны, величина энергии активации для элементарной эндотермической реакции не может быть ниже абсолютной величины теплового эффекта. С другой стороны, при наличии данных о константах скорости прямой и обратной реакций их отношение должно равняться константе равновесия, вычисляемой по независимым термодинамическим данным для участвующих в обеих реакциях частиц.

3. Близость параметров данной реакции к величинам, получаемым из корреляционных зависимостей для реакций того же типа для одного из реагентов с другими партнерами и/или между другими частицами. Если для некоторой реакции параметры сильно расходятся с тем, что дает оценка на основе такого рода соотношений, это требует серьезного обоснования.

Есть примеры построения кинетических схем процессов гомогенного окисления (и даже гетерогенно-гомогенного), в которых все или большинство величин кинетических параметров рассчитаны методами квантовой химии [40, 41]. Такой подход заслуживает серьезного внимания. Кроме того, такого рода расчеты могут позволить более обоснованно выбирать наиболее приемлемые величины кинетических параметров из имеющихся в литературе.

Одним из наиболее распространенных источников расхождений при сопоставлении результатов кинетического моделирования с реальным экспериментом является игнорирование или неадекватный учет макрокинетических факторов, реально влияющих на протекание процесса. Даже при формальном учете этих факторов при моделировании, такой учет носит, как правило, идеализированный характер, являясь сильно приближенным. Относительно полный учет, например, газодинамических факторов настолько усложняет расчеты, что их реальное проведение требует существенных жертв в полноте химического описания процесса [6, 42]. Однако в реальном физико-химическом эксперименте далеко не всегда

удается установить и формально описать все макрокинетические факторы, влияющие на процесс.

В общем случае при протекании процессов неполного окисления УВ макрокинетические факторы играют важную роль. В любой реальной реакционной системе химические процессы приводят к возникновению градиентов температуры, давления и концентраций, что еще более осложняет описание кинетики химических реакций. Вопросам тепло- и массопереноса в химических реакциях, в том числе в процессах горения и окисления УВ и гетерогенном катализе посвящено много работ [43–45].

Реальная реагирующая система математически описывается системой уравнений химической кинетики только при учете диффузии и конвекции в неоднородном температурном поле. Однако практически такая задача может быть решена только при сильном упрощении схемы химического превращения, что бывает допустимо, например, при исследовании динамики процессов горения и взрыва, когда вся химия процесса сводится к брутто описанию химических превращений, определяющих скорость тепловыделения.

Один из возможных подходов – отдельный анализ влияния различных макрокинетических факторов на ход химического процесса. Например, изотермическое и адиабатическое протекание процесса являются крайними случаями, описывающими быстрый или, наоборот, медленный (по сравнению с химическим превращением) теплообмен с окружающей средой. Все реальные тепловые режимы, в том числе реализующиеся как при внешнем обогреве реакционной зоны, так и при автотермическом протекании процесса, являются промежуточными.

С другой стороны, для гетерогенно-гомогенных процессов, в которых практически все частицы, присутствующие в газовой фазе, участвуют и в гомогенных, и в гетерогенных превращениях, принципиально важно иметь, по

крайней мере, полуколичественные оценки вклада обеих реакционных зон в протекание суммарного процесса.

Наконец, даже при макроскопических размерах газового промежутка вклад гетерогенной составляющей остается заметным на значительном расстоянии от поверхности. Это, в частности, может иметь значение для оценки роли в суммарном процессе реакций, протекающих на поверхности реактора. Стоит отметить, что помимо макрокинетического подхода есть и микрокинетический, который отличается тем, что авторы на основе данных о свойствах реагирующих частиц на молекулярном уровне стремятся придерживаться принципа «независимости кинетических параметров», как например в работе [46].

1.6 Подходы к моделированию

Отметим, что в этом и нескольких последующих разделах изложен материал, основанный на анализе и выводах работы [10]. В настоящее время выделяются два основных принципа создания кинетической модели сложного процесса, которые условно определяются как «аддитивный» и «комбинаторный» подходы. «Аддитивный» подход можно описать как переход «от простого к сложному», когда в первоначальный набор реакций, который решает какую-то конкретную задачу, последовательно добавляются новые элементарные стадии или блоки элементарных стадий для решения более сложных задач и расширения масштабов моделирования. Такие модели отличаются наличием небольшого числа элементарных стадий и реагирующих частиц и показывают хорошую сходимость с экспериментальными данными именно для того эффекта, для которого они были разработаны. Стоит отметить, что при их изменении или дополнении описательная способность резко уменьшается. При «комбинаторном» подходе наоборот, авторами изначально определяется необходимый масштаб моделирования, составляется список наиболее важных для протекания процесса частиц, после чего на основе комбинаторного принципа вводятся все (или почти все) реально

протекающие между ними реакции. Данные модели отличаются наличием большого числа элементарных стадий и числа реагирующих частиц. Некоторые из них сгенерированы автоматически, например [47–49].

1.6.1 «Аддитивные» модели

В качестве примера аддитивных моделей можно привести модели окислительной конденсации метана [50, 51]. В данных работах была предпринята попытка учета гетерогенных факторов процесса. Стоит отметить, что одной из наиболее успешных специализированных аддитивных моделей в области среднетемпературной конверсии метана является модель окисления метана при высоких давлениях [30]. Главными причинами успеха и реальной полезности данной модели были именно ее четкая направленность на решение конкретного круга задач и ясные критерии построения. Было констатировано, что при построении модели и выборе значений констант скорости реакций «базироваться на сравнении схемы реакций с теми или иными отдельными экспериментами следует ограниченно и крайне осторожно» [10]. Это связано с очевидной неоднозначностью и неполнотой большинства экспериментов. Соответственно, выбор значений констант скорости базировался главным образом на анализе данных по их прямому определению, либо на основе их теоретических расчетов и полуэмпирических оценок. Авторы попытались учесть в своей модели все надежно установленные к тому времени элементарные реакции, существенные для высоких давлений и умеренных температур ($T < 1400\text{K}$), одновременно отказавшись от включения ряда гипотетических реакций, обсуждавшихся в литературе. Кроме того, из модели было исключено рассмотрение дальнейшей судьбы этана, образующегося в результате рекомбинации метильных радикалов. Как основополагающий принцип был принят отказ от варьирования значений констант при описании тех или иных конкретных экспериментов. В качестве пути дальнейшего совершенствования модели были приняты две возможности [52]. Во-первых, «постепенное» включение новых элементарных стадий по мере

возникновения реальной необходимости в них для адекватного описания процесса или появления по ним надежных кинетических данных. Во-вторых, уточнение кинетических параметров уже включенных стадий, причем только на основании новых прямых экспериментов или более надежных расчетов. Это позволило создать достаточно компактную количественную модель, обладавшую неплохой предсказательной силой в пределах первоначально заявленного круга задач [10].

Использование модели для кинетического анализа гомогенного окисления метана в метанол позволило установить ряд принципиально важных качественных особенностей этого процесса [53]. В частности, было установлено, что неполное окисление метана при высоких давлениях является вырожденным разветвленно-цепным процессом с очень короткой цепью и значительным периодом индукции. Разветвление осуществляется за счет нескольких параллельных реакций, ни одна из которых не является доминирующей.

Было показано [54], что процесс состоит из трех основных стадий (см. рисунок 1). Короткая начальная стадия является типичной разветвленно-цепной реакцией с явно выраженной S-образной кинетической зависимостью роста концентрации радикалов от времени. Вторая стадия представляет собой

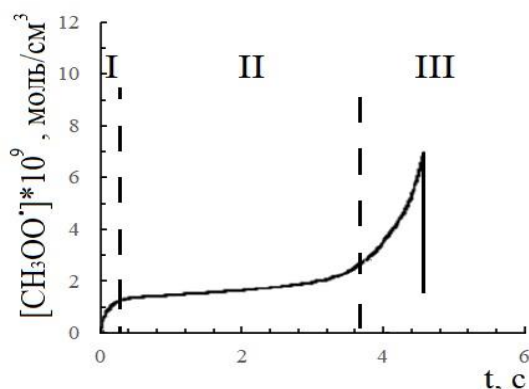


Рисунок 1. Трехстадийный процесс. Зависимость концентрации метилпероксидных радикалов от времени [54]. Цифрами I, II и III обозначены три фазы квазистационарного разветвленно-цепного процесса

квазистационарную разветвленно-цепную реакцию с квадратичным обрывом цепей за счет диспропорционирования метилпероксидных радикалов



На этой стадии происходит медленное накопление промежуточных продуктов и медленный разогрев реагентов. А на третьей стадии происходит быстрое самоускорение за счет разветвления уже на продуктах реакции и теплового разогрева реагентов. Было убедительно показано, что наиболее характерной особенностью реакции является существование квазистационарного режима разветвлено-цепного процесса, обеспечиваемого квадратичной рекомбинацией метилпероксидных радикалов [53, 54].

До моделирования короткая начальная стадия разветвлено-цепного разгона реакции экспериментально не была обнаружена, поэтому продолжительная квазистационарная часть реакции трактовалась просто как период индукции радикально-цепной реакции. Действительно, две первые стадии в сумме могут рассматриваться как задержка воспламенения, происходящего на третьей стадии за счет роста скорости разветвления на продуктах, образовавшихся на второй стадии.

Модель выявила определяющую роль нелинейных процессов взаимодействия цепей, приводящих к существованию двух квазистационарных режимов окисления с различием в скоростях в $\sim 10^4$ раз. При изменении параметров реакции, например, давления происходит критический переход между режимами, который переводит систему из радикально-цепного в квазистационарный разветвлено-цепной режим, обеспечивая за счет разветвления высокую скорость протекания процесса.

Анализ модели позволил установить ряд интересных качественных эффектов, подтвержденных впоследствии экспериментально. Например, конкуренция реакций ведущего цепной процесс активного алкоксильного радикала с метаном и кислородом



приводит в первом случае к образованию радикала CH_3^\bullet , активно продолжающего цепь, а во втором случае, в результате последующей рекомбинации малоактивных радикалов HO_2^\bullet , – к образованию слабо реакционного в данных условиях пероксида водорода, что практически равносильно обрыву цепи. Поэтому в этой реакции в диапазоне концентраций кислорода $<10\%$ он формально ведет себя как ингибитор, уменьшая ее скорость. Впоследствии это было подтверждено экспериментально [55]. Таким образом, в данном случае моделирование позволило установить важнейшие качественные особенности процесса.

Однако последующие попытки расширить область применения данной модели, например, для описания процессов окислительной конденсации метана [56] путем простого включения новых блоков реакций оказались менее удачными, что показало ограниченные возможности такого «аддитивного» подхода к построению моделей для описания более широкого круга задач.

Нет уверенности в продуктивности «аддитивного» подхода и при попытках расширить модель для описания трансформации малых примесей в реагирующей УВ системе [10] несмотря на то, что это наиболее широко практикуемый подход к кинетическому исследованию образования различных экологически проблемных соединений в УВ системах. Например, хорошо известно, что даже небольшие примеси, например, серосодержащих или азотсодержащих соединений сами оказывают интенсивное промотирующее или каталитическое воздействие на реагирующую УВ систему. Детальный механизм такого воздействия может быть достаточно сложным, еще плохо изучен и не поддается адекватному учету введением нескольких «очевидных» стадий.

Иллюстрацией к вышесказанному могут служить многочисленные попытки модификации известного механизма GRI-Mech [57] для описания

окисления богатых по топливу смесей в области высоких температур, а также в области температур 850–1150 К. Суть этих попыток заключалась в добавлении блоков реакций с участием сложных радикалов, относительно стабильных при указанных температурах. Затем весь механизм подверглся принятой для GRI-Mech процедуре согласования. Однако однозначных экспериментальных подтверждений «продуктивности» такого расширения механизма получено не было. Критерием относительной надежности применения «аддитивного» принципа для описания вновь вводимой подсистемы, видимо, может быть только достаточно большое различие характерных времен реакций базовой системы и вновь вводимой подсистемы. Стоит отметить, что в случае интенсивного каталитического влияния продуктов одной подсистемы на процессы в другой подсистеме, возможны осложнения.

В качестве еще одного примера аддитивной модели можно привести модель из работы [58]. В ней сделана попытка примирить противоречие, связанное с часто практикуемым применением «высокотемпературных» моделей горения для описания задержек воспламенения, т.е. фактически процесса низкотемпературного окисления, и предложен детальный механизм воспламенения и горения простейших УВ от CH_4 до C_3H_8 , применимый как для описания задержек воспламенения, т.е., по сути, низкотемпературного окисления, так и для моделирования процесса образования продуктов сгорания. За основу взята схема окисления метана с добавлением более полных блоков окисления водорода, CO и более тяжелых УВ. Т.е. это типичная «аддитивная» модель, в которой «низкотемпературный» блок ориентирован на решение только одной конкретной задачи – описания задержек воспламенения, по которой и проводилось тестирование корректности модели.

1.6.2 «Комбинаторные» модели

Наиболее известной и широко употребляемой из современных кинетических моделей для описания окисления и горения легких УВ [54] является GRI-Mech [57], разрабатываемая с 1990-х годов. Целью программы было создание детального механизма химических реакций для моделирования процессов воспламенения и горения природного газа. Было последовательно разработано три варианта механизма, последний из которых GRI-Mech 3.0. Механизм оптимизирован для двух видов топлива: метана или природного газа, температурной области 1000–2500 К, диапазона давлений от 0.01 атм до 10 атм и соотношений горючее/окислитель от 0.1 до 5 в заранее перемешанных системах. Несмотря на то, что в механизм включены реакции для соединений, участвующих в горении природного газа, таких как этан, пропан, метанол, этилен и ацетилен, авторами не рекомендовано использовать GRI-Mech для анализа их горения, так как механизм не оптимизирован по этим процессам.

При выборе кинетических параметров использовались данные, полученные как экспериментальным, так и теоретическим путем. Далее моделирование на основе первоначального механизма сопоставлялось с многочисленными экспериментами и на основе анализа «чувствительности» определялось, какие параметры следует изменить для минимизации расхождений. Это изменение осуществлялось самой программой при условии сохранения значений кинетических параметров в пределах их первоначальной неопределенности. Такой принцип дает серьезный повод для критики, т.к. фактически все расхождения с экспериментом устраняются изменениями в большом числе параметров, и независимое уточнение любого кинетического параметра или изменение набора включенных реакций приводит к перестройке всей системы кинетических параметров модели [10]. Тем не менее, несмотря на определенные проблемы [59], создание модели GRI-Mech, безусловно, было значимым событием в кинетическом моделировании горения и окисления алканов и других соединений. Заложенные при ее

создании базовые принципы являются основой многих последующих попыток расширить область ее применения для описания процессов с участием более широкого круга молекул, а сама модель является удачным примером совмещения аддитивного и комбинированного подхода к моделированию.

Однако здесь уместно вновь вернуться к вопросу о "точности" кинетических параметров и ее связи с концептуальными подходами в моделировании. Именно неопределенность в выборе кинетических параметров и широкие пределы «допустимого» их варьирования являются одной из главных причин серьезных расхождений в расчетах по различным моделям. Поэтому, по крайней мере, при описании чисто газофазных стадий, более последовательным подходом к анализу модели было бы ее "наполнение" только расчетными значениями кинетических параметров [10]. Современные методы расчета дают результаты, которые для реакций относительно простых частиц в ряде случаев оказываются более надежными, чем противоречивые экспериментальные результаты, и позволяют учитывать зависимость параметров от конкретных условий (температуры T и давления P). Можно даже полагать, что в случае серьезного расхождения расчетных и экспериментальных значений, в настоящее время в большинстве случаев скорее следует подвергать сомнению и ревизии именно экспериментальные данные.

При описании газофазных процессов такой путь позволяет разделить при построении модели вопросы выбора совокупности включаемых в нее элементарных стадий и значений кинетических параметров, а также уйти от их принципиальной неоднозначности. Не исключено, что со временем это даст возможность создавать действительно последовательные «теоретические» модели, свободные от подгонки параметров при появлении каждого нового экспериментального результата. Предпринимаются попытки в этом направлении [60, 61], несмотря на то, что стоящие на этом пути трудности огромны и требуют больших усилий.

Необходимость использовать компьютер для построения модели стимулирует быстро нарастающая сложность при последовательном анализе процессов окисления даже простейших УВ. Например, предложено использовать компьютер для расчета большинства молекулярных свойств и параметров скорости, включая зависимость от давления, с помощью различных квантово-механических методик [60]. Авторы этой работы утверждают, что ими впервые было реализовано полномасштабное вычисление констант $k(T,P)$, которое применимо для создания алгоритма автоматизированного расчета параметров реакций. Имеются и другие примеры "комбинаторного" построения кинетических моделей, в том числе, для гетерогенно-каталитических процессов, когда сама совокупность включаемых в общую схему реакций, а также их параметров, формируется по определенным алгоритмам на закладываемых исследователем принципах. Все эти подходы заслуживают внимания и могут оказаться перспективными и плодотворными.

Существует также достаточно обоснованное мнение [62, 63], что вообще при создании относительно полной модели процессов окисления алканов тяжелее пропана только компьютерные методы генерации модели могут позволить избежать серьезных ошибок при ее составлении и дальнейшей работе с ней.

1.7 Редуцирование моделей

Несмотря на стремление к количественным кинетическим моделям, будет постоянно сохраняться потребность в более компактных «иллюстративных» моделях для наглядного понимания сути отдельных явлений и их качественного описания. Базовым принципом для построения такой модели должно быть: от сложного к простому, т.е. редуцирование «полной» модели до уровня, на котором еще можно сохранить суть рассматриваемого явления (эффекта) и его связь с процессом в целом при повышении наглядности описания [10]. В то же время изначально простые

модели представляются как совокупность гипотез для дальнейшей проверки на базе «полной» модели. Авторы программного пакета Chemical Workbench выделяют следующие типы механизмов [64]:

1. Детальный кинетический механизм как правило включает в себя несколько сотен веществ и тысяч реакций. Предполагается, что такой механизм должен описывать процесс в широком диапазоне условий.
2. Скелетный механизм получается из детального для узкого диапазона условий. Включает в себя десятки веществ и сотни реакций.
3. Редуцированный механизм получается из скелетного в результате применения методов квазистационарных концентраций, квазистационарных реакций. Применим только для узкой части диапазона условий, а также требует тщательного тестирования.

Получение скелетного и редуцированного механизмов основаны на исключении из детального кинетического механизма веществ и реакций вклад которых в рассматриваемых условиях несущественен. Когда исключать больше нечего применяют второй подход [65], который основан на генерации небольшого набора реакций, константы скорости которых рассчитаны на основе элементарных реакций. В ходе такой «генерации» получается

4. Глобальный механизм, который описывает только конкретную задачу и должен тестироваться в каждом новом случае.

Было разработано множество различных математических инструментов для редуцирования сложных кинетических моделей и принципиальных подходов к этой проблеме. В основу были заложены следующие критерии [10]:

1. Критерий важности предполагает отбор реакций на основе анализа чувствительности процесса к варьированию параметров данных реакций.
2. Критерий частичного равновесия следует из метода квазистационарных состояний, который широко применялся до

появления компьютеров. При этом ограничиваются рассмотрением кинетики частиц, участвующих в наиболее медленных реакциях, принимая, что быстрые реакции обеспечивают квазиравновесие по остальным компонентам.

3. Критерий минимизации химических различий допускает объединение изомеров и/или однотипных (в отношении данного типа химических превращений) молекул.
4. Критерий подобия заключается в объединении реакций одного класса химических соединений или выбор для них одинаковых кинетических параметров;
5. Критерий утилитарности предполагает отбор реакций, наиболее важных для описания какой-либо конкретной черты процесса или кинетики образования/превращения конкретного соединения.

Любой принцип редуцирования содержит множество подводных камней. Так, при редуцировании кинетического описания на основе анализа чувствительности (критерий важности) часто упускают из вида, что реакции, не вносящие существенного вклада в суммарную скорость процесса и/или образование отдельных продуктов при одних условиях, могут становиться ключевыми при других. Если два или более вещества связаны между собой быстрыми химическими реакциями, в которых изменение их концентраций значительно превышает скорость превращения в другие компоненты, то они формируют квазистационарную подсистему, и соотношение концентраций обсуждаемых реагентов определяется константами скорости взаимного превращения. В случае двух быстро взаимно превращающихся веществ их соотношение определяется только константой равновесия прямой и обратной реакции и текущими концентрациями реагентов, участвующих в этих реакциях. Конкретные значения констант скорости влияют только на время выхода на квазистационарные значения концентраций, а другие реакции с

участием данных веществ мало искажают это соотношение. В этом случае применение критерия частичного равновесия вполне оправдано.

Требует осторожности при использовании и критерий минимизации [10]. Особенно важными могут оказаться различия в превращениях изомерных частиц, когда они приводят к разным продуктам (например, как в случае химически и кинетически близких радикалов $n\text{-C}_3\text{H}_7$ и $\text{изо-C}_3\text{H}_7$). С другой стороны, даже при значительных различиях в химическом строении кислород содержащих частиц, не входящих в основную цепочку превращений и не приводящих к ключевым разветвляющим цепь интермедиатам, при рассмотрении процессов селективного парциального окисления с допустимой погрешностью можно рассматривать их образование просто как увод соответствующей доли реагента из процесса.

Редуцирование модели путем унификации принципов генерации блоков однотипных реакций (критерий подобия) приобретает принципиальное значение при моделировании тяжелых УВ или таких процессов, связанных с постоянным образованием все более сложных компонентов, как сажеобразование. Тем не менее, уже при переходе от описания превращений $\text{C}_1\text{--C}_2\text{--УВ}$ к моделированию окисления пропана и бутана эта проблема может оказаться достаточно актуальной.

Критерий утилитарности тоже может быть полезным средством "рационализации". Выделение совокупности стадий, в которых образуется и превращается данное соединение (целевой продукт, наиболее активный радикал или ключевой разветвляющий интермедиат), часто позволяет осмыслить особенности протекания процесса при разных условиях или на разных стадиях, когда изменяется соотношение скоростей отдельных стадий.

При применении любого из этих подходов или их комбинации важно сохранять понимание того, что полученное "редуцированное" описание является лишь иллюстрацией, позволяющей осознать химическое существо обсуждаемого явления или эффекта, но ни в коей мере не может заменить

"полноценное" моделирование. Более того, моделирование по полной схеме становится особенно важным для контроля обоснованности сделанных на основе такого рода "рационализации" качественных выводов.

Такие методы редуцирования кинетических моделей, как принцип подобия, анализ чувствительности и частичного равновесия при наличии достаточной кинетической информации о системе применимы для линейных реакционных систем. Однако эти методы не были в достаточной степени развиты для нелинейных систем [59].

Принципы корректировки моделей частично были рассмотрены выше. При формировании кинетического механизма GRI-Mech при сопоставлении с многочисленными экспериментами на основе анализа «чувствительности» определялось, какие параметры следует изменить для минимизации расхождений. Это изменение осуществлялось самой программой при условии сохранения значений кинетических параметров в пределах их первоначальной неопределенности.

Другой принцип, в какой-то мере противоположный, использовался при построении и отладке модели [22]. При несовпадении результатов моделирования с наблюдаемым в эксперименте кинетическим поведением реагирующей системы, в кинетическую схему вводились дополнительные реакции или их блоки. При этом кинетические параметры отдельных стадий становились «неприкосновенными» после того, как их величины (полученные экспериментально или на основании тех или иных теоретических оценок) "канонизировались". Надо признать, что и в этом случае в модели сохранялись стадии (например, гетерогенная гибель некоторых радикалов), кинетические параметры которых выбирались достаточно произвольно. Однако сам принцип фиксации кинетических параметров и стремление избежать их "подгонки" как способ корректировки модели заслуживает внимания.

Существует достаточно большое число алгоритмов для упрощения кинетических схем. По реализуемому подходу их можно разделить на 3 типа

[66]. Первый тип основан на анализе чувствительности веществ к константам скоростей элементарных реакций. К нему можно отнести Direct Sensitivity Analysis – прямой анализ чувствительности, Principal Components Analysis – анализ принципиальных компонент матрицы чувствительности. Второй тип представляет собой анализ скоростей образования продуктов. К нему можно отнести, например, метод ROP или метод анализа графа прямых связей DRG. Третий тип заключается в анализе характерных времен превращения. К данному методу можно отнести метод вычислительных сингулярных возмущений и метод внутреннего низкоразмерного многообразия. Существуют и другие способы упрощения кинетической схемы, например, замена изомеров какого-либо вещества только на один и, соответственно, реакций, в которых они участвуют на реакции только с одним изомером (лампинг). Разнообразие способов упрощения и возможность их комбинации сильно упрощают расчеты, если нужно описать какую-то конкретную задачу.

1.8 Частицы, учитываемые в кинетической схеме

Исходя из поставленной цели – максимально полного описания процессов окисления низших алканов при сохранении работоспособности стадийной схемы, приходим к необходимости в первую очередь определить круг частиц, реакции которых будут включены в схему. Задача не тривиальна даже в случае простейших УВ. Действительно, имеются, казалось бы, очевидные участники процесса – исходные соединения (УВ, кислород), продукты глубокого окисления (вода, CO_2), промежуточные соединения (как целевые продукты, так и побочные). Но уже здесь автор [54] сталкивается с проблемой: чем больше веществ, состав и строение которых не противоречат правилам химии и которые могут в принципе присутствовать в реакционной смеси, тем менее определенной становится имеющаяся в литературе информация о кинетике их превращений. Дальнейшее продвижение приводит к еще большему числу вопросов, т.к. при определении того, реакции каких радикальных частиц следует включать в стадийную схему, могут возникнуть

серьезные сомнения в достоверности даже термодинамических параметров некоторых частиц.

Частицы, которые должны быть включены в схему превращения, например, метана. Это:

1. Исходные реагенты: метан и кислород.
2. Конечные продукты глубокого окисления (CO_2 , вода).
3. Продукты неполного окисления: метанол, формальдегид, муравьиная кислота, CO , H_2 .
4. Молекулярные продукты радикальных превращений: высшие УВ (этан и этилен), молекулярные пероксиды (H_2O_2 , CH_3OOH).
5. Свободные радикалы – продукты отрыва атома водорода от вышеперечисленных молекул: CH_3 , H , HO_2 , OH , CH_3OO , CH_2OH , CH_3O , CHO , COOH , C_2H_5 , C_2H_3 .

В подавляющем большинстве случаев в области относительно низких температур и высоких, не ниже атмосферного, давлений, за исключением реакций, скорость которых зависит от давления, реакции возбужденных частиц можно не принимать во внимание.

При дальнейшем рассмотрении начинают возникать вопросы [10]: включать ли в схему, например, продукты более глубокого дегидрирования молекул метана и этана (молекулы ацетилена, радикалы CH_2 , CH , C_2H), продукты дегидрирования радикалов CH_3OO , CH_3O и CH_2OH . Далеко не на все эти вопросы можно ответить до начала непосредственной работы с моделью. Некоторые частицы приходится иметь в виду, и вводить их реакции в схему по мере работы над ней. Нельзя исключить и обратного, т.е. того, что весь блок реакций частицы, включенной на ранней стадии моделирования в стадийную схему, потом можно будет полностью из нее изъять.

1.9 Элементарные стадии

В настоящее время не существует общепринятых стандартов по отбору, обработке и представлению полученных тем или иным путем кинетических

данных, используемых при моделировании. Нет также и единого центра, который бы занимался анализом и оценкой полученных экспериментальным или расчетным путем кинетических данных и подготовкой баз данных «рекомендованных» констант скорости для кинетического моделирования. На множестве различных сайтов и в многочисленных публикациях для принятого набора элементарных реакций на основании определенных соображений или принципов рекомендованы или приняты те или иные значения констант скорости. Отсутствие общепринятых рекомендованных значений констант или методов выбора их значений существенно осложняет моделирование и особенно возможность сравнения различных моделей, которые даже при одинаковом наборе элементарных стадий могут давать сильно различающиеся результаты.

Самой популярной среди исследователей в настоящее время является кинетическая база NIST [67], которая представляет собой наиболее полное собрание представленных экспериментальных и расчетных результатов без их систематической оценки. Широко известные базы и справочники рекомендованных кинетических параметров [33–39], к сожалению, страдают неполнотой.

Серьезной проблемой, которую необходимо постоянно иметь в виду, является сугубо макроскопический характер самого параметра, называемого константой скорости химической реакции. Также как и температура, он является статистической величиной, и в основном применим для равновесных условий [68], поэтому в случае быстрых реакций им нужно пользоваться осторожно. Использование более строгого понятия сечения взаимодействия химических частиц в практической химии нереально как из-за отсутствия соответствующих данных, так и необъятной величине их массива, необходимого для практического моделирования.

В зависимости от температуры (и в общем случае давления) имеется некое начальное распределение частиц системы по энергетическим уровням,

приводящее к зависимости сечений процессов, активационных барьеров и т.д. от указанных макропараметров. Всякий параметр или величина, используемая при описании моделируемой системы, помимо точности своего измерения имеет еще и структурную точность. Эта величина или параметр применимы до тех пор, пока изменяющиеся условия «существования» системы не затронут следующий, более фундаментальный уровень процессов и взаимодействий, что приведет к структурным изменениям величин, параметров и даже понятий текущего уровня детализации.

Наиболее последовательный принцип построения теоретической кинетической модели мог бы заключаться в использовании для всех элементарных стадий значений кинетических параметров, полученных только путем теоретических расчетов *ab initio* [10]. Только такая модель имеет полное право называться теоретической моделью химического процесса. Все коррективы в значения кинетических параметров при этом должны вноситься только на основании более точных расчетов, и никак не зависеть от каких бы то ни было конкретных экспериментов. В случае несовпадения каких-либо рассчитанных кинетических параметров с их экспериментально определенными значениями должны возникать вопросы о методике конкретного расчета кинетических параметров или методике проведения данного эксперимента, однако выяснение этого частного вопроса не должно затрагивать саму модель. К сожалению, пока трудно представить себе последовательную практическую реализацию такой модели даже для чисто гомогенных стадий. Что касается процессов взаимодействия частиц из газовой фазы с поверхностью, то возможность последовательной реализации такого подхода пока даже не просматривается.

По этой причине в рамках одной модели приходится использовать кинетические параметры, полученные самыми разными способами: измеренные в прямых экспериментах, вычисленные при использовании определенных допущений на основании анализа закономерностей сложных

реакций (решения обратных задач), определенные путем теоретических расчетов разного уровня (на основании статистических теорий типа Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РПКМ) [69], с использованием термодимических корреляций, квантово-химическими методами и пр.). Однако и здесь необходимо соблюдение определенных условий. Несмотря на различие в происхождении величин кинетических параметров, они должны быть некоторым образом согласованы – не в результате проведения "подгоночных" расчетов, а в ходе отбора используемых величин из всего множества, имеющихся в литературе.

Таким образом, можно утверждать, что для надежной верификации кинетической модели требуются специально поставленные эксперименты. К сожалению, имеющиеся в литературе экспериментальные данные лишь в редких случаях отвечают необходимым требованиям, и для достижения заявленной в работе цели по определению влияния роли давления и гетерогенных факторов в процессе окислительного крекинга ЛА было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести комплекс экспериментальных исследований пиролиза и окислительного крекинга ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм).
2. Среди существующих кинетических механизмов, используемых для описания окислительной конверсии ЛА, выбрать оптимальный, позволяющий корректно интерпретировать полученные экспериментальные данные.
3. На основе кинетического моделирования установить и проанализировать основные закономерности окислительного крекинга ЛА.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Окислительный крекинг легких алканов

2.1.1 Лабораторная установка

Эксперименты по исследованию кинетических закономерностей окислительного крекинга ЛА проводились на лабораторной установке проточного типа, схема которой представлена на рисунке 2.

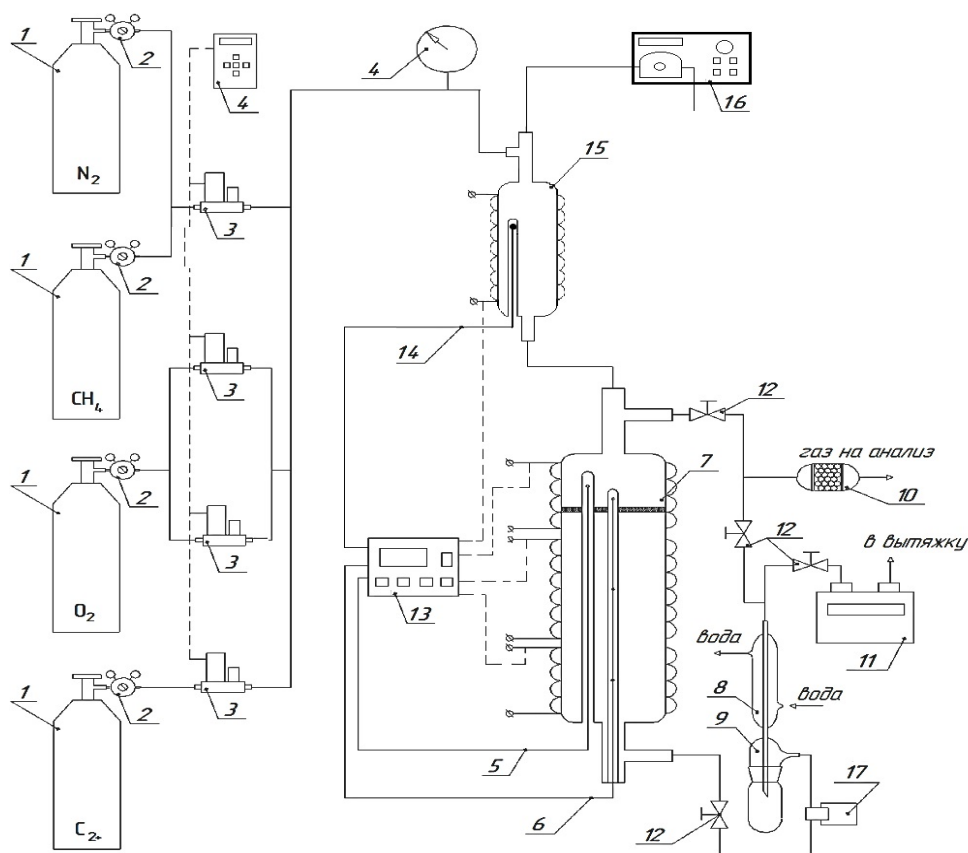


Рисунок 2. Схема лабораторной установки [1]: 1 – баллон с реакционным газом; 2 – редуктор газовый; 3 – регулятор расхода газов; 4 – манометр; 5 – термопара хромель – алюмель тип К (КТХА); 6 – трехзонная термопара типа КТХА; 7 – кварцевый реактор; 8 – водяной холодильник; 9 – сепаратор; 10 – осушитель; 11 – газовый счетчик; 12 – кран шаровой; 13 – пропорционально-интегрально-дифференцирующий регулятор температуры (ПИД-регулятор); 14 – термопара типа КТХА; 15 – испаритель; 16 – перистальтический насос; 17 – регулятор давления «до себя» (регулирует давление до себя, по ходу движения потока)

Для проведения процесса используется кварцевый реактор 7 с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм. Нагрев реактора осуществляется с помощью трех независимых электронагревателей, что позволяет поддерживать достаточно равномерный температурный профиль в высокотемпературной зоне, длина которой составляет приблизительно 200 мм (см. рисунок 3). Для измерения температуры в зоне действия каждого нагревателя используется трехзонная термопара 6, состоящая из трех термопар типа КТХА диаметром 1 мм каждая, установленная в кварцевом кармане диаметром 5 мм, расположенном на оси реактора. Термопара 5 диаметром 1 мм, перемещаемая в отдельном кварцевом кармане диаметром 3 мм, позволяет определять продольный температурный профиль в реакторе. Мощность электронагревателей изменяется с помощью регулятора температуры «Термодат-13КТ5» 13 на основании сигнала термопары, расположенной в зоне соответствующего нагревателя.

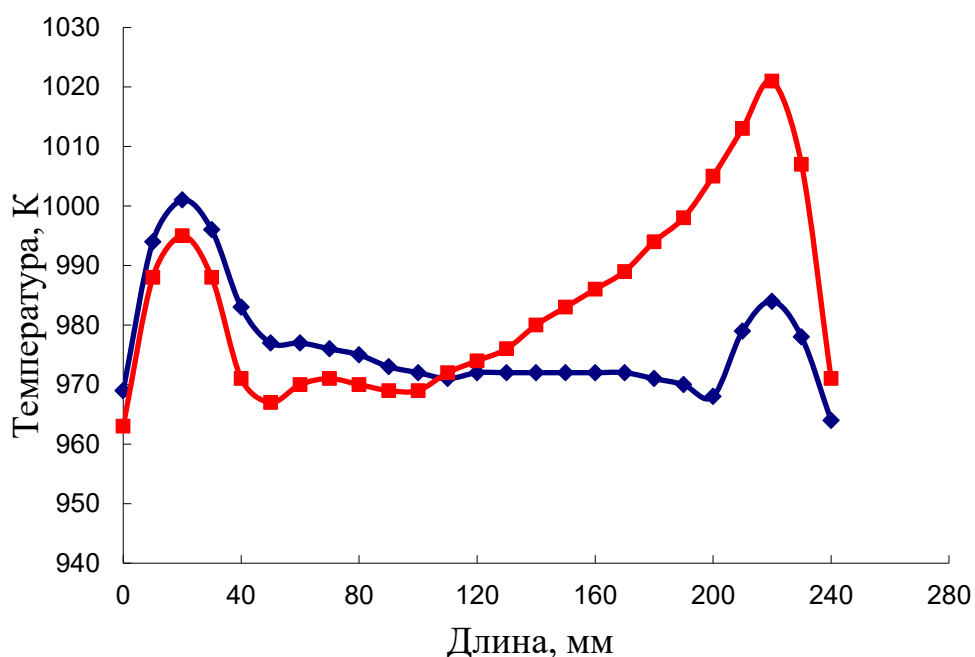


Рисунок 3. Температурный профиль по длине кварцевого реактора проточного типа при различных расходах газа [1]: синие символы – расход 5 мл/с, красные – 20 мл/с. Газ – смесь алкан/кислород/азот в мольном соотношении 5/2.5/92.5

Отношение поверхности к объему для данного реактора с учетом поверхности кварцевых карманов для термопар составляло 5.4 см^{-1} . Для экспериментов используются баллонные газы компаний ООО «НИИ КМ» и ОАО «Линде Газ Рус» следующей чистоты: азот особой чистоты первого сорта (99.999%), гелий марки «А» (99.995%), кислород повышенной чистоты (99.7%), метан чистый (99.99%), этан чистый (99.99%), пропан чистый (99.99%). Расход газов измеряется и регулируется при помощи регуляторов расхода 3 компании «Bronkhorst High-Tech» серии EL-FLOW Select.

Исследование окислительного крекинга индивидуальных УВ C_2-C_4 проведено в области температур 773–1023 К и давлении от 1 до 2 атм. Время пребывания реагентов в изотермической части реактора t_p изменяется в диапазоне от 0.3 с до 5.3 с. Время пребывания рассчитывается с учетом температуры и давления в реакторе, то есть является одновременно и временем реакции. Давление в системе задается редуктором, расположенным после реактора 17. Концентрация УВ в смеси в большинстве экспериментов составляет 5%_{об}, а концентрация кислорода варьируется от 0 до 10%_{об}. В качестве газа-разбавителя или газовой среды в большинстве экспериментов используется азот. Для исследования влияния большой концентрации метана, который является основным компонентом природных газов, окислительный крекинг алканов C_2-C_4 проводится также в среде метана. Так как в экспериментах используются сильно разбавленные смеси УВ и кислорода, условия в реакторе можно считать близкими к изотермическим.

Газ на входе и выходе из реактора в установившемся режиме (постоянный расход газа и температура в реакторе) при помощи вентилей 12 отбирается на хроматографический анализ. Состав исходной газовой смеси анализируется один раз перед каждой серией экспериментов. Расхождение между расчетной и измеренной концентрациями, как правило, не превышает 2–3% (относительных) в исследуемых интервалах расходов. Состав газа на выходе из реактора анализируется при увеличении температуры на каждые

25 К в исследуемой области температур при заданном времени пребывания. Линии отбора газа, которые представляют собой металлические капилляры диаметром 3 мм, соединены непосредственно с хроматографом.

2.1.2 Анализ продуктов

Состав газа анализируется на газовом хроматографе марки «Кристалл 5000», который имеет три параллельных аналитических канала, что позволяет одновременно исследовать все компоненты газа. Хроматограф оснащен тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным (ПИД) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП). Газовая схема хроматографа представлена на рисунке 4.

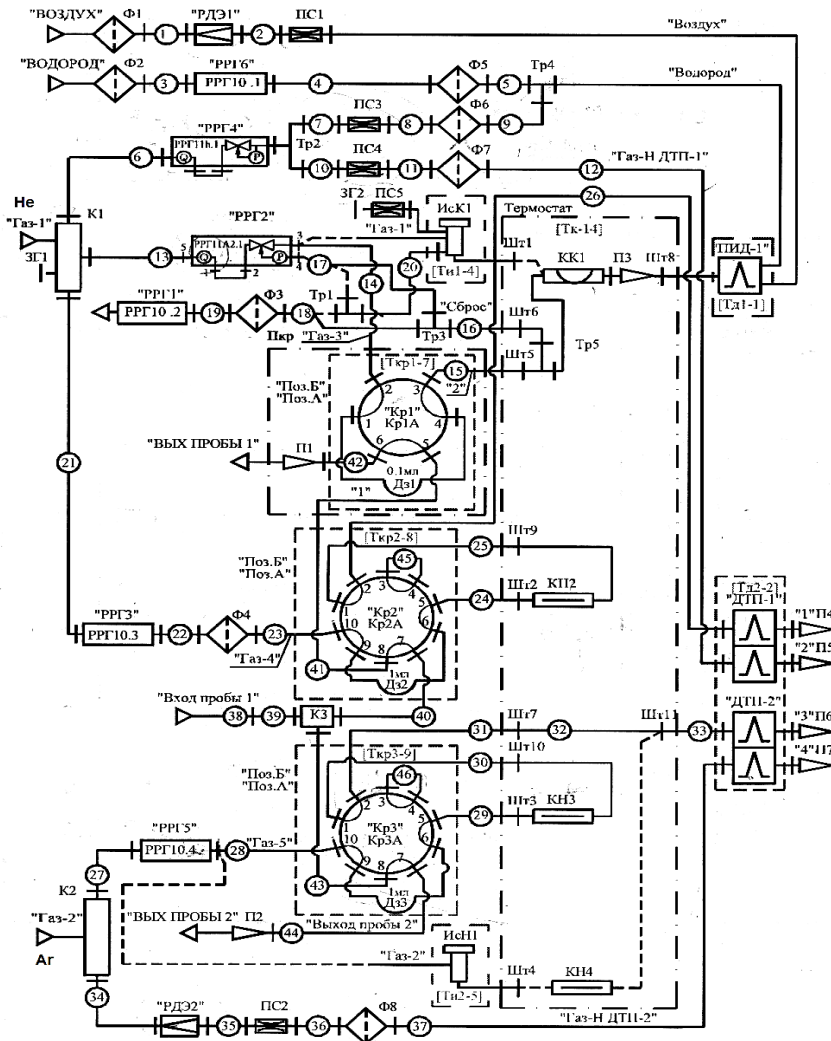


Рисунок 4. Газовая схема хроматографа

Для ввода пробы на канале ПИД используется 6-портовый кран-дозатор Кр1 с петлей объемом 0.1 мл, на каналах ДТП – 10-портовые краны Кр2 и Кр3 с объемом петли 1 мл. На канале ДТП 1 определяются H_2 , O_2 , N_2 и CO , для разделения которых используется набивная колонка с молекулярными ситами КНЗ, в качестве газа-носителя используется аргон. На канале ДТП 2 определяется CO_2 , который отделяется на набивной колонке с Porapak Q (КН2) при использовании гелия в качестве газа-носителя. На канале ПИД анализируются УВ C_1-C_5 , для разделения которых используется капиллярная колонка HP-PLOT Al_2O_3/KCl (КК1), в качестве газа-носителя используется гелий. Типичные условия, используемые для определения и разделения компонентов газовой смеси на каждом канале, представлены в таблице 2. Калибровка хроматографа проводилась с использованием поверочных газовых смесей (ПГС) согласно указаниям в паспорте ПГС, поставленных компанией ОАО «Линде Газ Рус». Состав ПГС представлен в таблице 3. Хроматограммы, получаемые при анализе компонентов ПГС на канале каждого детектора, представлены на рисунке 5.

2.1.3 Расчет основных показателей процесса

На основании анализа газа на входе и выходе из реактора рассчитаны следующие показатели:

1. Конверсия реагентов

$$X_i = \frac{C_i^0 - C_i \cdot K_N}{C_i^0} \cdot 100\%. \quad (33)$$

2. Селективность по углероду

а) при окислении индивидуальных УВ

$$S_i^C = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^C \cdot K_N}{x \cdot (C_{C_xH_y}^0 - C_{C_xH_y} \cdot K_N)} \cdot 100\%, \quad (34)$$

б) при окислении смеси УВ

Таблица 2. Условия, используемые для анализа разделяемых компонентов

Термостат	
Температурная программа	353 К в течение 10 мин, нагрев до 423 К со скоростью 10 К/мин
Канал ПИД	
Инжектор	Температура 373 К, деление потока 20:1
Колонка (кварц)	HP-PLOT Al ₂ O ₃ /KCl 50 м · 0.53 мм
Расход через колонку (гелий)	5.6 мл/мин (0.5 атм при 353 К)
Температура детектора	473 К
Расход водорода	30 мл/мин
Расход воздуха	300 мл/мин
Канал ДТП 1	
Колонка (металл)	Молекулярные сита СаА 2 м · 3 мм, фракция 0.25–0.50 мм
Расход через колонку (аргон)	30 мл/мин
Температура детектора	423 К
Ток моста	80 мА
Канал ДТП 2	
Колонка (металл)	Porapak Q 3м·3мм, фракция 80 / 100 меш
Расход через колонку (гелий)	20 мл/мин
Температура детектора	423 К
Ток моста	160 мА

Таблица 3. Концентрации компонентов в ПГС

ПГС 1			ПГС 2		
Определяемый компонент	Молярная доля компонента, %	Абсолютная погрешность, $\pm \Delta\%$	Определяемый компонент	Молярная доля компонента, %	Абсолютная погрешность, $\pm \Delta\%$
C_2H_6	4.9	0.2	H_2	2.1	0.1
C_3H_8	5.1	0.2	O_2	2.1	0.1
<i>i</i> - C_4H_{10}	1.93	0.08	CO_2	0.50	0.03
<i>n</i> - C_4H_{10}	2.85	0.09	CO	2.1	0.1
<i>i</i> - C_5H_{12}	0.50	0.03	CH_4	4.9	0.1
<i>n</i> - C_5H_{12}	0.95	0.05	N_2	остальное	-
<i>n</i> - C_6H_{14}	0.20	0.01	-	-	-
Транс- C_4H_8-2	0.42	0.03	-	-	-
1,3-бутадиен	0.52	0.03	-	-	-
Изобутилен	0.52	0.03	-	-	-
Цис- C_4H_8-2	0.64	0.03	-	-	-
C_4H_8-1	0.82	0.04	-	-	-
C_2H_4	2.86	0.09	-	-	-
C_3H_6	3.02	0.09	-	-	-
CH_4	5.1	0.2	-	-	-
N_2	остальное	-	-	-	-

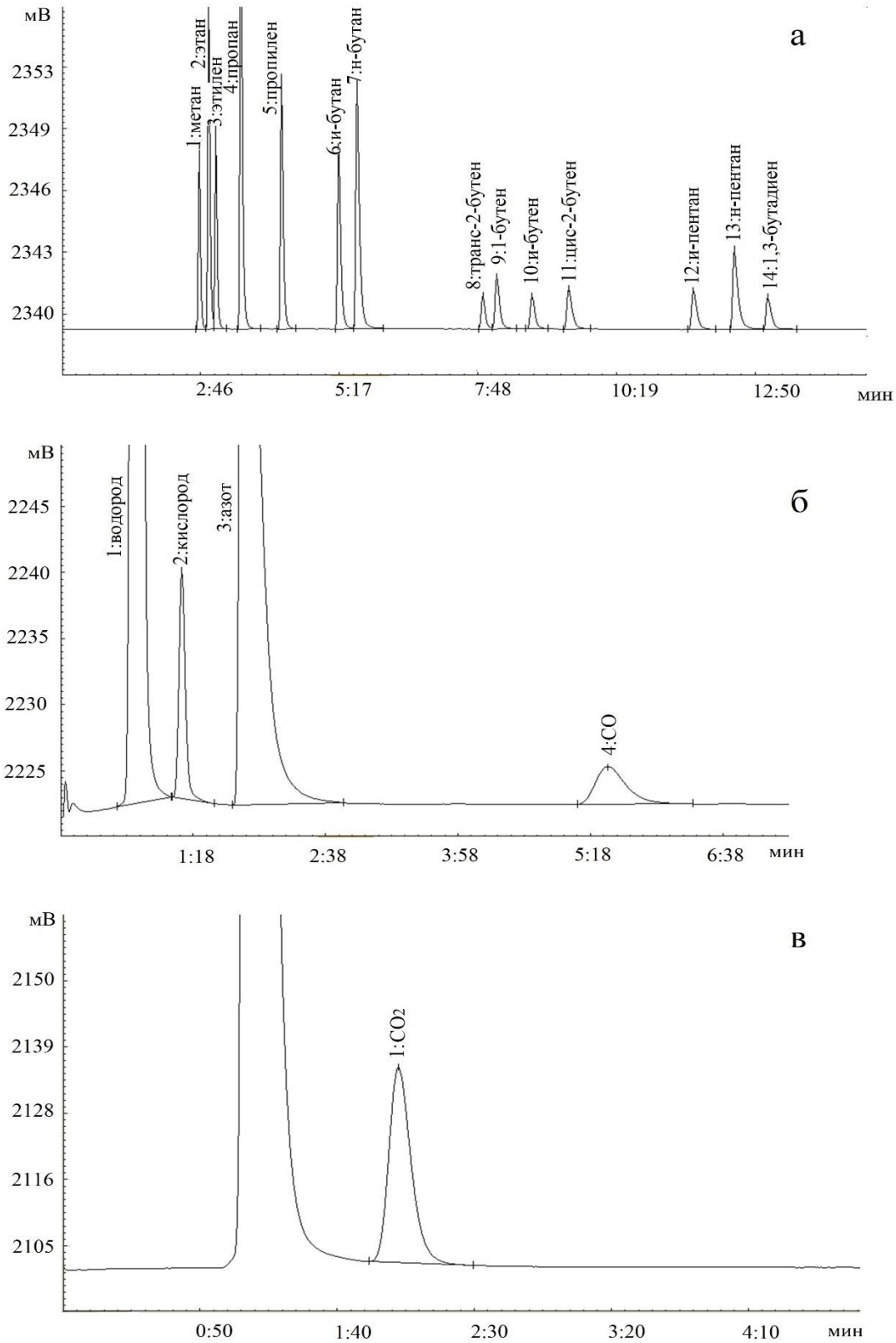


Рисунок 5. Хроматограммы анализа ПГС на каналах детекторов: а – канал ПИД; б – канал ДТП 1; в – канал ДТП 2. Концентрация каждого компонента представлена в таблице 3

$$S_i^C = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^C}{\sum_i C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^C} \cdot 100\%. \quad (35)$$

3. Селективность по кислороду

$$S_i^O = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^O \cdot K_N}{2 \cdot (C_{O_2}^0 - C_{O_2} \cdot K_N)} \cdot 100\%. \quad (36)$$

4. Концентрация паров воды

$$C_{H_2O} = \frac{2S_{H_2O}^O \cdot (C_{O_2}^0 - C_{O_2} \cdot K_N)}{K_N \cdot 100\%}, \quad (37)$$

где

$$S_{H_2O}^O = 100 - \sum_i S_i^O. \quad (38)$$

5. Селективность по водороду

а) при окислении индивидуальных УВ

$$S_i^H = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^H \cdot K_N}{y \cdot (C_{C_xH_y}^0 - C_{C_xH_y} \cdot K_N)} \cdot 100\%, \quad (39)$$

б) при окислении смеси УВ

$$S_i^H = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^H}{\sum_i C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^H} \cdot 100\%. \quad (40)$$

6. Выход продуктов при окислении индивидуальных УВ

$$N_i^{C(H)} = \frac{C_i^{\text{прод}} \cdot n_i^{C(H)} \cdot K_N}{x(y) \cdot C_{C_xH_y}^0} \cdot 100\%. \quad (41)$$

Здесь C_i^0 – начальная концентрация i -го реагента в %_{об}, C_i – концентрация i -го реагента в газе на выходе из реактора в %_{об}, $C_i^{\text{прод}}$ – концентрация i -го продукта в газе на выходе из реактора в %_{об}, n_i^C – число атомов углерода в молекуле продукта, n_i^H – число атомов водорода в молекуле продукта, n_i^O – число атомов кислорода в молекуле продукта, x – число атомов углерода в молекуле исходного алкана, y – число атомов водорода в молекуле исходного

алкана, K_N – коэффициент, учитывающий изменение общего числа молей в ходе реакции.

Баланс по углероду при окислительном крекинге УВ C_2 – C_4 в исследуемых условиях сводился с точностью $\pm 5\%$. Концентрация паров воды рассчитывается, исходя из дисбаланса по кислороду (см. уравнение 23). Баланс по водороду с учетом рассчитанной концентрации паров воды сводился с точностью $\pm 4\%$.

2.2 Детальное моделирование процессов окисления метан-этан-пропановых смесей

В качестве расчетного реактора использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения с постоянным давлением внутри. С использованием пакета Chemical Workbench [70] проведены расчеты для условий, примерно соответствующих экспериментам в реакторе идеального вытеснения. Длина реактора принималась равной 20 см, а площадь сечения – 127.17 мм². Алкановоздушная смесь подается в реактор при начальном соотношении $[O_2]_0/[C_nH_{2n+2}]_0=0.5 - 1.0$ и температуре 773 – 1023 К. Давление внутри реактора 1–15 атм. Скорость расхода алкановоздушной смеси составляла $5 \cdot 10^{-6}$ нм³/с.

2.2.1 Пакет Chemical Workbench

Данный программный пакет позволяет моделировать различные физические, химические и плазмохимические процессы в различных типах реакторов, например, в реакторе идеального смешивания, реакторе теплового взрыва или, как в использовавшимся в данной работе, реакторе идеального вытеснения, который показывает распределение параметров потока вдоль его оси. Всего 26 доступных моделей реакторов, с подтипами. С помощью Chemical Workbench можно анализировать используемые модели, сравнивать их по числу частиц, реакций и параметров. В пакет заложены алгоритмы современных методов редуцирования, например: CSP (граф вычислительных

сингулярных возмущений); DRG (метод анализа графа прямых связей); DSA (метод прямого анализа чувствительности). Возможно комбинирование данных методов при последовательном упрощении механизма. В Chemical Workbench можно выполнять расчеты, задавая начальные условия, концентрации реагентов и их суммарный поток (см. рисунок 6). Результаты представляются в виде таблицы концентраций (см. рисунок 7).

2.2.2 Кинетические модели

Для моделирования используются механизмы, наиболее пригодные для описания окисления ЛА. Например: UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism [71], Methane/Propane oxidation mechanism [72] и NuigMech 1.1 [73], которые более подробно рассмотрены ниже.

2.2.2.1 UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism

В качестве базового механизма использовался GRI-Mech (версия 1.2) с добавлением реакций образования метилпероксидных, этилпероксидных и пропилпероксидных соединений. За основу информации по данному механизму

The screenshot displays the Chemical Workbench software interface. The 'Project Explorer' on the left shows a tree view with 'Input Stream' selected. The main window is divided into two panes: 'Stream properties' and 'Substances fractions'.

Stream properties

Property	Value
Stream name	PROPANE
Comment	
Flow Rate	5e-06, Nm ³ /s
Temperature	650, C
Fraction units	Mole

Substances fractions

Substance	Fraction
1 O ₂	1.91
2 N ₂	92.3
3 C ₃ H ₈	5.64

Рисунок 6. Задание начальных условий в пакете Chemical Workbench [70]

была взята работа [74], подмеханизм для C_2 – из работы [75], а для C_3 – из работы [76]. Полученные авторами механизма результаты по моделированию воспламенения метан-этан-пропановых смесей указывают на сложное влияние этана и пропана на воспламенение метана. Однако общей тенденцией является увеличение промотирующего эффекта этана и пропана при температурах ниже 1100 К. Для смесей с этаном снижение задержки воспламенения достигает минимума при 1100 К. В случае пропана промотирующий эффект при низких температурах более заметен.

Установлено, что реакции между этаном/пропаном и радикалом CH_3O_2 в начальной фазе зажигания приводят к интенсивному образованию радикалов OH . С использованием квазистационарного приближения к промежуточным продуктам основного пути превращения авторами [74] получено аналитическое описание процесса горения при температурах 550-1700 К. Предсказанное время задержки на основании предложенного механизма хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Кинетическое исследование показало изменение в механизме, описывающем промотирование горения в присутствии этана/пропана, с изменением температуры. При низких температурах промотирующий эффект связывают с увеличивающимся вкладом превращений метилгидропероксида.

	2896	2897	2898	2899	2900	2901	2902
x (cm)	61e-12	6.22025e-12	5.89963e-12	5.5949e-12	5.30522e-12	5.02895e-12	4.76804e-12
N2	897e+11	-4.26175e+11	-4.13823e+11	-4.01828e+11	-3.90175e+11	-3.78851e+11	-3.67843e+11
Ar	367e+09	-1.63261e+09	-1.62124e+09	-1.60957e+09	-1.59763e+09	-1.58542e+09	-1.57296e+09
He	541e+12	-8.70405e+12	-8.33038e+12	-7.97348e+12	-7.63246e+12	-7.30652e+12	-6.99487e+12
H	947e+13	-1.92923e+13	-1.88026e+13	-1.8325e+13	-1.78592e+13	-1.74046e+13	-1.69608e+13
O2	936e+11	-1.34522e+11	-1.34076e+11	-1.336e+11	-1.33096e+11	-1.32563e+11	-1.32004e+11
OH	87e-14	-2.42874e-14	-2.33297e-14	-2.24118e-14	-2.15318e-14	-2.06877e-14	-1.98779e-14
O	014e+06	-5.01608e+06	-4.65178e+06	-4.31481e+06	-4.00294e+06	-3.71415e+06	-3.44659e+06
H2	168	-16200	-154489	-146510	-138938	-131752	-124929
H2O	728e+08	-2.48287e+08	-2.26944e+08	-2.07497e+08	-1.89768e+08	-1.73595e+08	-1.58833e+08
H2O2	19e+12	-2.50116e+12	-2.47045e+12	-2.43977e+12	-2.40911e+12	-2.37849e+12	-2.3479e+12
HCO	629e+10	-3.14895e+10	-3.18075e+10	-3.2117e+10	-3.24179e+10	-3.27105e+10	-3.29947e+10
CO	149e+13	-2.52286e+13	-2.45597e+13	-2.39077e+13	-2.3272e+13	-2.26521e+13	-2.20475e+13
CO2	225e+09	-1.54437e+09	-1.46135e+09	-1.3829e+09	-1.30873e+09	-1.23859e+09	-1.17224e+09
HCO	773e+10	-5.61283e+10	-5.19367e+10	-4.8072e+10	-4.45062e+10	-4.12142e+10	-3.81731e+10
CH2O	054e+11	-9.85126e+10	-8.98499e+10	-8.19794e+10	-7.48238e+10	-6.83137e+10	-6.2387e+10
CH4	439e+17	-1.67918e+17	-1.62581e+17	-1.5742e+17	-1.52426e+17	-1.47593e+17	-1.42914e+17
CH3	146	-156619	-143196	-130954	-119783	-109584	-100267
T-CH2	058e+11	-7.65195e+11	-7.42018e+11	-7.19502e+11	-6.97625e+11	-6.76366e+11	-6.55704e+11
S-CH2	727e+13	-9.11542e+13	-8.92698e+13	-8.74187e+13	-8.55997e+13	-8.38112e+13	-8.20547e+13
C2H4	684e+07	-2.15142e+07	-2.04152e+07	-1.93688e+07	-1.83734e+07	-1.74236e+07	-1.65202e+07
CH3O	864e+08	-5.21197e+08	-5.21405e+08	-5.21494e+08	-5.21467e+08	-5.21325e+08	-5.21074e+08
C2H5	808e+07	-1.81738e+07	-1.73117e+07	-1.6492e+07	-1.57122e+07	-1.49703e+07	-1.42641e+07
C2H6	108	-6901.21	-7005.74	-7108.33	-7209.06	-7307.88	-7404.77

Рисунок 7. Представление результатов вычислений в пакете Chemical Workbench [70]

Аналитическое решение путем редуцирования полной схемы получено из анализа протекания реакции в условиях квазистационарности. Полученные результаты показывают, что введение этана/пропана не меняет основной путь превращений в метановой системе. Промотирование воспламенения предположительно происходит путем ускорения инициирования в период индукции. По описанию авторов, конечный механизм, содержащий 55 веществ и 278 элементарных реакций, подходит для описания самовоспламенения УВ/воздушных смесей при умеренных ($T < 1400\text{K}$) температурах, однако мало подходит для моделирования окисления чистого топлива.

2.2.2.2 *Methane/Propane oxidation mechanism*

Данный механизм основан на GRI-Mech 3.0, его дальнейшее построение выполнено по иерархическому принципу, описанному в [77]. Авторы указывают на необходимость включения алкилпероксирадикалов и реакции их образования и расходования в кинетическую схему данного процесса. Также они отмечают, что значения констант скорости реакций, используемых для учета образования и расходования алкилпероксирадикалов, заметно отличаются в разных работах [78, 79]. В качестве «истинных» значений констант принимаются средние значения между величинами, указанными в работах [77–81]. Подмеханизм C_3 основан на работах [80, 81], где исследуется кинетика окисления метан-пропановых смесей с расчетом времен задержки воспламенения для смесей с соотношением реагентов от 90/10 до 60/40. Предложен механизм для симуляции экспериментальных результатов. Показана важность реакций радикалов CH_3O , CH_3O_2 и взаимодействия $\text{CH}_3 + \text{O}_2 / \text{HO}_2$ для получения правильных результатов моделирования. Кинетику системы изучали, опираясь на иерархическую структуру реакционной системы. Модификации, введенные в работе, касались химии метана и включали введение реакции ассоциации с образованием радикалов CH_3O_2 . Предложенная в данной работе модель хорошо согласуется с

экспериментальными данными в области давлений 5.3–31.4 атм при температуре 1042 К. Конечный механизм содержит 118 частиц и 663 элементарные стадии и подходит для описания окисления метана и пропана в широком диапазоне условий.

2.2.2.3 NuigMech 1.1

В основе NuigMech 1.1 лежит механизм группы специалистов, создавших Aramco 3.0. Однако из-за недостаточно точной предсказательной способности в низкотемпературном режиме окисления этана и пропана он был модифицирован. Механизм включает в себя 2746 частиц и 11270 элементарных реакций и в настоящий момент подтвержден на большом массиве экспериментальных результатов [82 – 91].

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Моделирование кинетических закономерностей окисления метана как основа анализа процессов окисления его гомологов

По числу представленных в литературе кинетических механизмов его окисления метан является лидером среди остальных алканов. Любой кинетический механизм, предназначенный для моделирования окисления ЛА, всегда включает в себя блок окисления метана. Однако задача большинства механизмов – описание высокотемпературных процессов с его участием, что делает их малопригодными для описания низкотемпературных процессов. Наиболее известным процессом низкотемпературного окисления метана является его прямое парциальное окисление в метанол (ПОММ). По этому процессу имеется большое количество экспериментальных данных, поэтому именно он был выбран как база для отбора моделей для описания кинетики при низких температурах.

Достаточно много моделей окисления метана, например [30, 92, 93] и др., которые включают в себя блок образования метанола, поэтому в той или иной степени могут претендовать на роль описания кинетики низкотемпературного окисления метана. Однако данные модели в большинстве своем не учитывают специфику условий, способствующих образованию метанола: низкую концентрацию кислорода (ниже 10%) и повышенное (более 20 атм) давление. Также они недостаточно описывают пути расходования метанола, в связи с чем малопригодны для описания данного процесса.

В таблице 4 представлены механизмы, претендующие на описание парциального окисления метана в метанол. Данные механизмы были отобраны по первичному признаку – наличию блока образования метанола, позволяющему в первом приближении провести сравнение с экспериментальными результатами. После этого были отобраны 6 механизмов, которые более правдоподобно, по сравнению с остальными,

Таблица 4. Детальные кинетические механизмы, описывающие парциальное окисление метана в метанол [94]

Название механизма	Максимальная концентрация метанола, %мол	Концентрация метанола на выходе, %мол	Соответствие с экспериментом	Второй отбор
Экспериментальные данные				
Lodeng et al. (1995) [92]	0.445	0	+	+
Веденеев и др. (1996) [30]	1.15	1.10	+	+
Marinov et al. (1999) [93]	0	0	-	-
GRI-Mech 3.0 [51]	0.0001	0.0001	-	-
Lindstedt and Meyer (2002) [95]	0.0066	0.001	-	-
San Diego (2005) [96]	0.00014	0.00014	-	-
NUI Galway Natural gas (2006/07) [97]	0.47	0.13	+	+
Konnov et al. (2007) [98]	0.076	0	-	-
Rasmussen et al. (2008) [99]	0.76	0.45	+	+
NUI Galway Natural gas III (2010) [100]	0.44	0.06	+	-
Battin-Leclerc et al. (2011) [101]	0.21	0.01	+	+
Ranzi et al. (2012) [102]	1.9	0.6	+	+
NUI Galway Methanol (2016) [103]	0.93	0.57	+	-
Huang and Bushe (2006) [71]	0.94	0	-	-

описывают процесс парциального окисления метана в метанол. Как видно из таблицы 4, достаточно полный метанольный блок, который позволяет получать концентрацию метанола, хотя бы грубо сопоставимую с экспериментальными значениями, содержат не все механизмы. Для более детального кинетического анализа были отобраны 6 кинетических механизмов, для которых проводились дальнейшие расчеты: механизмы Веденеева, Ranzi, NUI Galway, Battin-Leclerc, Rasmussen и Lodeng. Полученные результаты моделирования сравнивались с экспериментальными данными, представленными в работе [56].

3.1.1 Период задержки воспламенения

Важнейшими характеристиками любого экзотермического разветленно-цепного процесса являются индукционный период (период задержки воспламенения) и максимальный разогрев реагирующей смеси. На рисунке 8 приведен рассчитанный по отобранным механизмам разогрев реагирующей смеси по длине реактора без учета теплотерь за счет теплоотвода в стенку реактора. Наблюдаемые отклонения по температуре связаны с заметным различием в составе конечных продуктов и, как следствие – в расчетном тепловом эффекте реакции. Более существенным является разброс в полученных значениях периода индукции. По этому параметру модели Rasmussen и Lodeng практически выпадают из общего тренда, что указывает на их серьезные изъяны. Можно лишь предположить, что в Lodeng недостаточно отражен квадратичный обрыв цепей, играющий принципиальную роль в этом процессе, а в Rasmussen он переоценен. Таким образом, оба эти механизма разработанные специально для анализа ПОММ, следует применять с большой осторожностью.

3.1.2 Распределение концентрации метанола по длине реактора

Следующая группа сопоставительных расчетов, представленная на рисунке 9, описывает распределение концентрации метанола по длине реактора. Поскольку эти механизмы уже были предварительно отобраны по

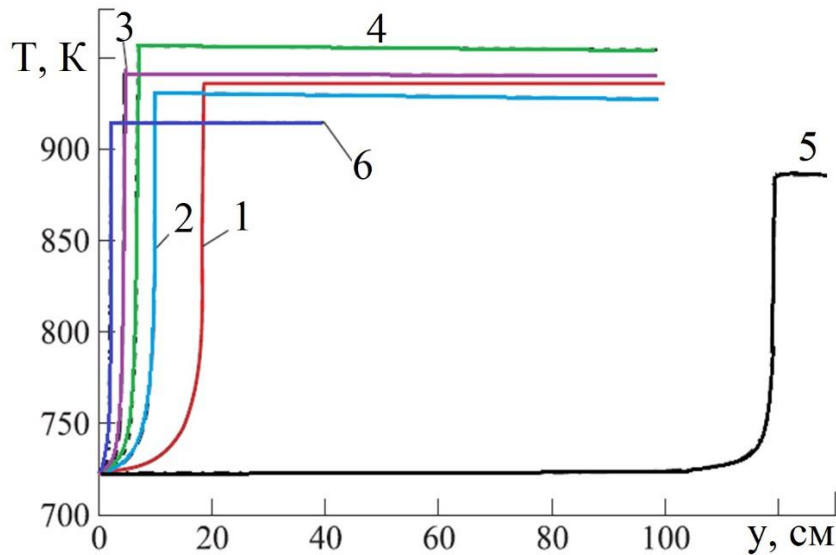


Рисунок 8. Расчет распределения температуры T по длине реактора y при использовании различных кинетических механизмов [94]: 1 – [30]; 2 – [102]; 3 – [100]; 4 – [101]; 5 – [99]; 6 – [92]. Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$, $P = 80$ атм и начальной температурой $T = 723$ К

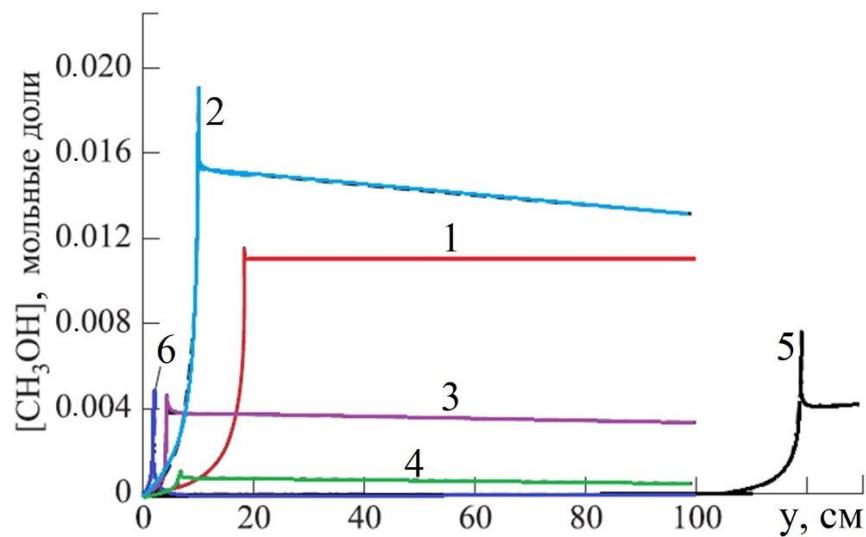


Рисунок 9. Расчет распределения концентрации метанола $[CH_3OH]$ по длине реактора y при использовании различных кинетических механизмов [94]: 1 – [30]; 2 – [102]; 3 – [100]; 4 – [101]; 5 – [99]; 6 – [92]. Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$, $P = 80$ атм начальной температурой 723 К

максимальному выходу метанола (см. таблицу 4), по этому параметру они сопоставимы. Все механизмы показывают выход концентрации метанола на максимальное значение, после которого наблюдается спад. Причиной этого спада является образование в процессе окисления пероксида водорода, последующий распад которого после окончания разветвленно-цепного процесса приводит к появлению гидроксильных радикалов, взаимодействие с которыми снижает концентрацию стабильных продуктов. По кинетике образования метанола из рассматриваемой группы механизмов опять выпадает механизм Lodeng, согласно которому концентрация метанола практически сразу падает до нуля, что не соответствует действительности. Также не проходит и механизм Battin-Leclerc, дающий заниженное значение концентрации метанола. Видимо, по данному параметру наиболее корректными можно считать механизмы Веденева и Ranzi, результаты расчета по которым наиболее близки к экспериментальным значениям.

3.1.3 Распределение формальдегида по длине реактора

Расчет распределения концентрации формальдегида по длине реактора (см. рисунок 10) также показал существенное расхождение между механизмами.

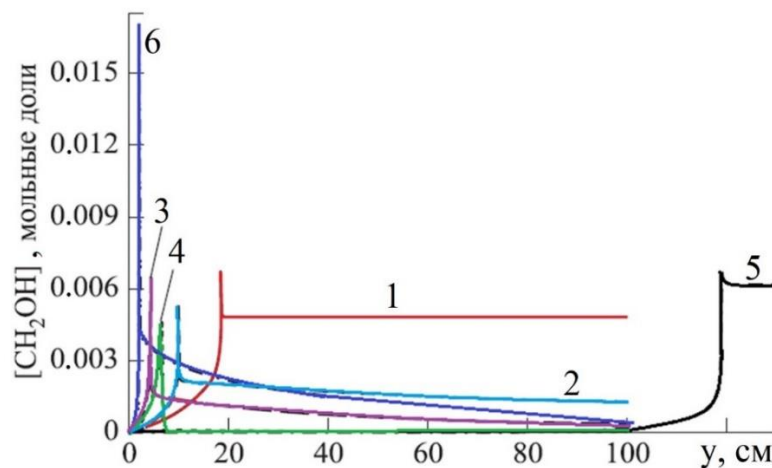


Рисунок 10. Расчетное распределение концентрации формальдегида $[CH_2OH]$ по длине реактора y при использовании различных кинетических механизмов [94]: 1 – [30]; 2 – [102]; 3 – [100]; 4 – [101]; 5 – [99]; 6 – [92]. Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0.05$, $P = 80$ атм и начальной температурой $T_0 = 723$ К

Наиболее близкие к экспериментальным значениям [56] результаты опять показали механизмы Веденеева и Ranzi. Однако если концентрация метанола по Ranzi была заметно выше, чем по Веденееву, то для формальдегида это соотношение противоположное. Можно предположить несбалансированность каналов образования этих продуктов в одном из указанных механизмов, причем, по результатам сравнения с экспериментальными данными, скорее у Ranzi. В Battin-Leclerc концентрация формальдегида падает практически до нуля, а в Rasmussen и Lodeng она почти такая же или выше, чем у метанола, что также не соответствует экспериментальным данным.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно сделать вывод, что кинетические особенности окисления метана в области умеренных ($T < 1400\text{K}$) температур наиболее адекватно описываются механизмами Веденеева и Ranzi. В то же время механизм Веденеева предназначен только для анализа окисления метана и в принципе не может использоваться при исследовании более тяжелых УВ.

3.2 Исследование кинетических закономерностей окислительного крекинга этана

3.2.1 Пиролиз этана

Прежде, чем приступить к анализу особенностей пиролиза этана, необходимо отметить следующее. На основе экспериментально установленного влияния давления на окислительный крекинг этана в работе [1] было сделано предположение, что влияние давления связано в основном с окислительными стадиями, при слабом влиянии на его термические процессы. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по пиролизу этана с последующим моделированием, которое проводилось на основе механизма NuigMech 1.1 [73], который на данный момент является наиболее полным и верифицированным.

На рисунке 11 представлены результаты экспериментов по термическому пиролизу этана в проточном реакторе в области температур 825 – 1025 К при давлениях 1 – 3 атм. Видно, что они хорошо согласуются с представленными на этом же рисунке результатами кинетического моделирования по механизму [73]. Аналогичные зависимости получены и для продуктов термического пиролиза этана (см. рисунок 12). Из рисунков 11 и 12 следует, что увеличение давления не оказывает существенно влияния на концентрацию как реагентов, так и продуктов. Однако, следует отметить, что с ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов.

Полученное согласие экспериментальных данных с результатами кинетического моделирования позволяет расширить диапазон исследуемых давлений за пределы экспериментальных возможностей используемого

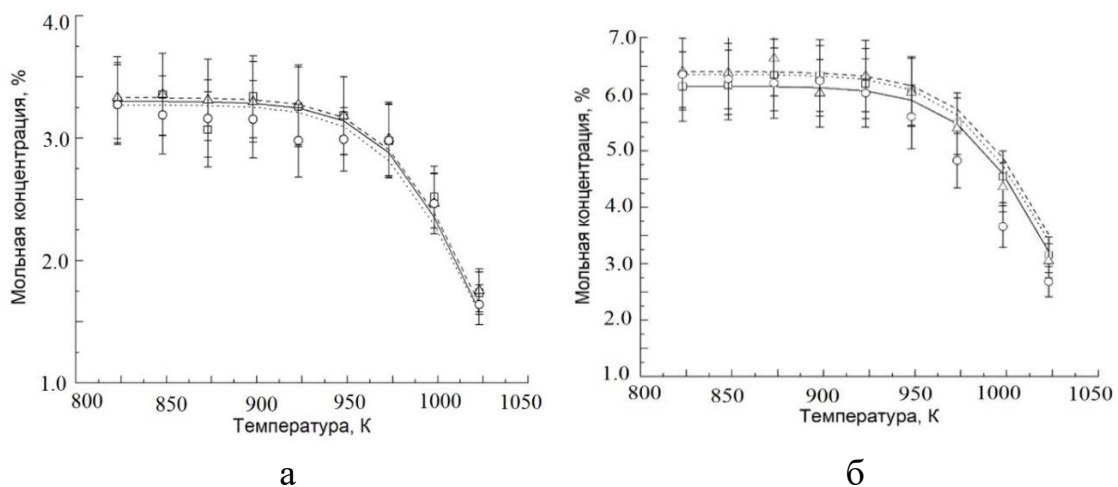


Рисунок 11. Температурная зависимость концентрации этана от условий проведения пиролиза [104]: а – $[C_2H_6]_0 = 3.3\%$ мольн., остальное – азот; б – $[C_2H_6]_0 = 6.1\text{--}6.4\%$ мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: □ – $P = 1$ атм; Δ – $P = 2$ атм; ○ – $P = 3$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная – $P = 1$ атм; штриховая – $P = 2$ атм; пунктирная – $P = 3$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

оборудования. Так, кинетический расчет был проведен при значительно более высоких давлениях 10 атм и 15 атм (см. рисунки 13 и 14). Видно, что изменение давления в диапазоне 1–15 атм не оказывает существенного влияния на мольные концентрации реагентов и продуктов при термическом пиролизе этана. Аналогичные результаты были получены и при увеличении начальной концентрации этана в 2 раза. Это является серьезным аргументом в пользу сделанного в [1] предположения о влиянии давления в основном на окислительные стадии процесса окислительного пиролиза (окислительного крекинга) этана.

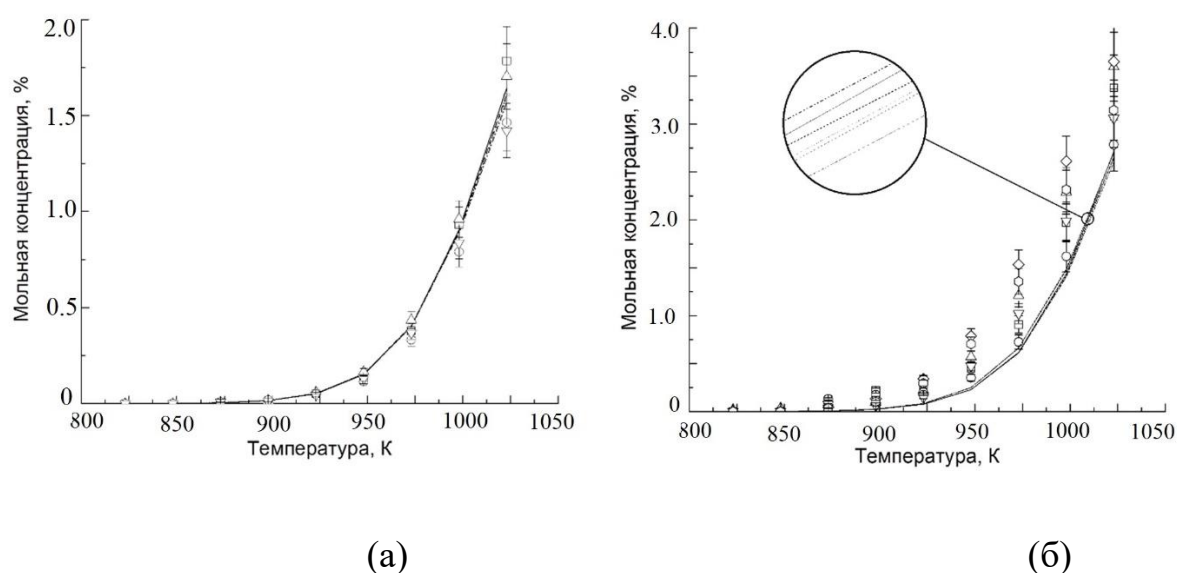


Рисунок 12. Температурная зависимость образования основных продуктов пиролиза этана – этилена и водорода от условий проведения пиролиза [104]: а – $[C_2H_6]_0 = 2.78$ % мольн., остальное – азот; б – $[C_2H_6]_0 = 6.4$ % мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: \square – H_2 , $P = 1$ атм; Δ – H_2 , $P = 2$ атм; \diamond – H_2 , $P = 3$ атм; \circ – C_2H_4 , $P = 1$ атм; ∇ – C_2H_4 , $P = 2$ атм; \ominus – C_2H_4 , $P = 3$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная линия – H_2 , $P = 1$ атм; штриховая линия – H_2 , $P = 2$ атм; штрихпунктирная линия с двумя точками – H_2 , $P = 3$ атм; пунктирная линия – C_2H_4 , $P = 1$ атм; штрихпунктирная линия – C_2H_4 , $P = 2$ атм; штриховая линия с короткими штрихами – C_2H_4 , $P = 3$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

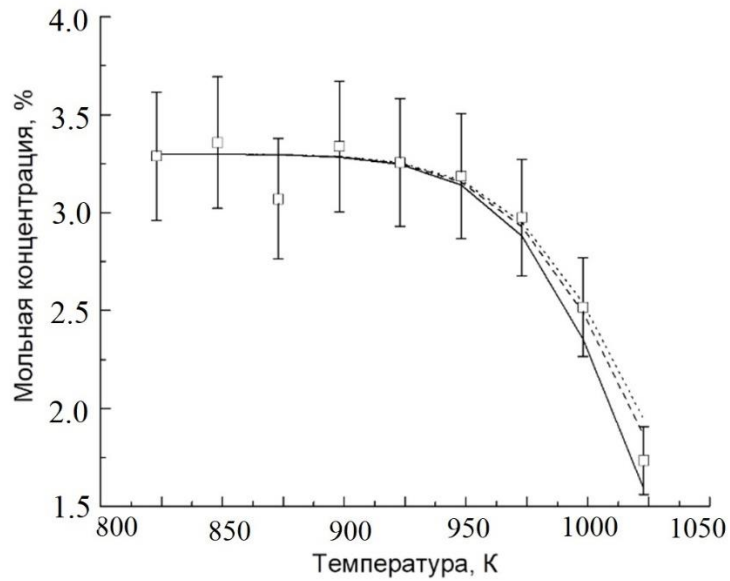


Рисунок 13. Расчетная температурная зависимость концентрации этана от условий проведения пиролиза [104]: $[C_2H_6]_0 = 3.29\%$ мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: \square – C_2H_6 , $P = 1$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная линия – $P = 1$ атм, штриховая линия – $P = 10$ атм, пунктирная линия – $P = 15$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

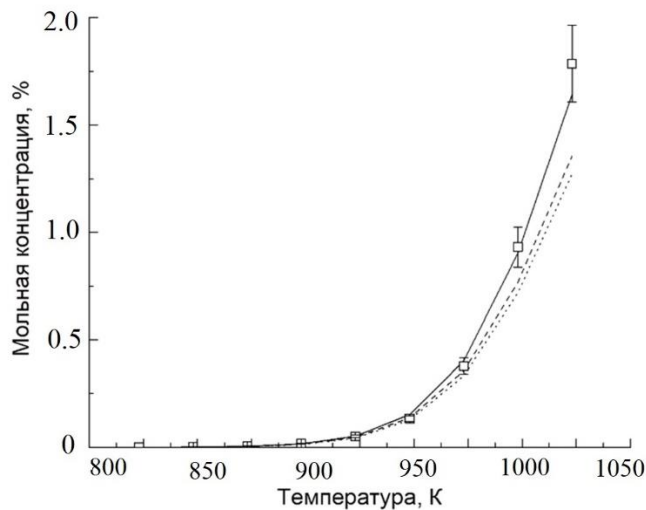


Рисунок 14. Расчетная температурная зависимость образования водорода от условий проведения пиролиза [104]: $[C_2H_6]_0 = 3.29\%$ мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: \square – H_2 , $P = 1$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная линия – $P = 1$ атм, штриховая линия – $P = 10$ атм, пунктирная линия – $P = 15$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

3.2.2 Окислительный крекинг этана в среде азота

Для исследования окислительного крекинга этана были проведены эксперименты на описанной в главе 2 проточной установке в диапазоне температур 848–1023 К и давлений 1–2 атм. В литературе существует достаточно много механизмов, разработанных для окисления этана. Большинство из них описывают процессы, которые протекают при высоких температурах, и не подходят для описания окислительного крекинга. Предварительно проанализированы семь наиболее известных моделей, претендующих на описание процессов окислительной конверсии этана в области умеренных ($T < 1400\text{K}$) температур (см. таблицу 5).

Таблица 5. Кинетические механизмы окисления этана

Механизм	Источник	Примечание
UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism.	[71]	Температура 900–1400 К, давление 16–40 бар
<i>C₁–C₂ detailed mechanism with Methanol and NO_x</i>	[105]	
Ranzi	[102]	Температура 300–2200 К, давление 1–20 атм
BUTAN NUI	[106–110]	Температура 630–1550 К, давление 8–30 бар, эквивалентное соотношение 0.5, 1.0 и 2.0 в воздухе
Methane/Propane oxidation mechanism	[72]	Температура 740–1550 К, давление 10, 20 и 30 атм
C ₁ –C ₃ San Diego Mechanism	[111]	Горение, детонация
NuigMech 1.1.	[73]	Результаты в главе 3.2.4

3.2.2.1 Зависимость конверсии реагентов от температуры

Первая группа расчетов посвящена зависимости конверсии реагентов от температуры. Данные моделирования сравнивались с экспериментальными, при атмосферном давлении, начальной концентрации этана $[C_2H_6]_0 = 5.03\%$, кислорода $[O_2]_0 = 2.48\%$, остальное – азот. Наблюдается быстрый рост конверсии реагентов, когда температура достигает величины около 930 К, а конверсия кислорода выходит на уровень 100% при 960 К. Определение задержек самовоспламенения было выполнено ранее, в работе [112].

На рисунке 15а представлены результаты кинетического моделирования с использованием модели UBC. Как видно из графика, результаты моделирования не согласуются с экспериментальными данными: при температурах, когда реакция еще не началась, моделирование показывает 100%-ю конверсию реагентов.

Механизм C_1-C_2 detailed mechanism with Methanol and NO_x (рисунок 15б) показал удовлетворительный качественный результат для описания

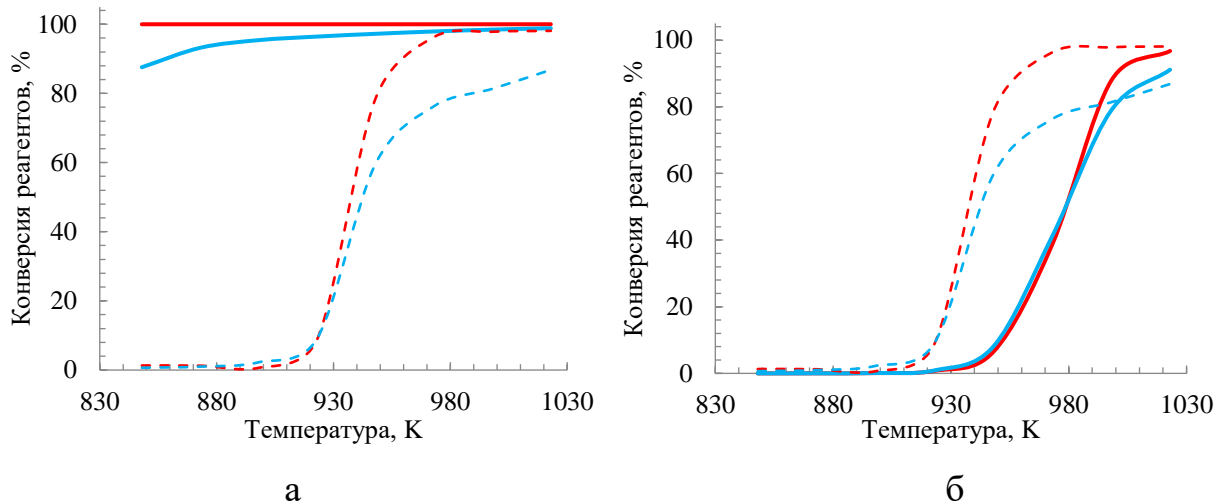


Рисунок 15. Температурные зависимости конверсии этана (голубые кривые) и кислорода (красные кривые) при оксикрекинге этана [113]: пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование. Кинетическое моделирование проводилось по механизмам: а – [71]; б – [105]. $P = 1$ атм

конверсии УВ. Однако температура начала быстрого роста конверсии реагентов ниже на 50 К, чем температура, зафиксированная в эксперименте.

Механизмы Ranzi (см. рисунок 16а) и Butane NUI (см. рисунок 16б), как и модель C_1-C_2 detailed mechanism with Methanol and NO_x , занижают температуру начала быстрого роста конверсии реагентов. В случае механизма Butane NUI моделирование показывает слишком быстрый выход конверсии кислорода на 100%-й уровень, что не соответствует экспериментальным значениям.

Результаты кинетического моделирования с использованием механизмов Methane/Propane (см. рисунок 17а) и San Diego (см. рисунок 17б) в целом схожи между собой. Оба механизма показывают характерный S-образный вид кинетической кривой с выходом на 100%-ую конверсию реагентов на 50 К раньше, чем это наблюдалось в эксперименте.

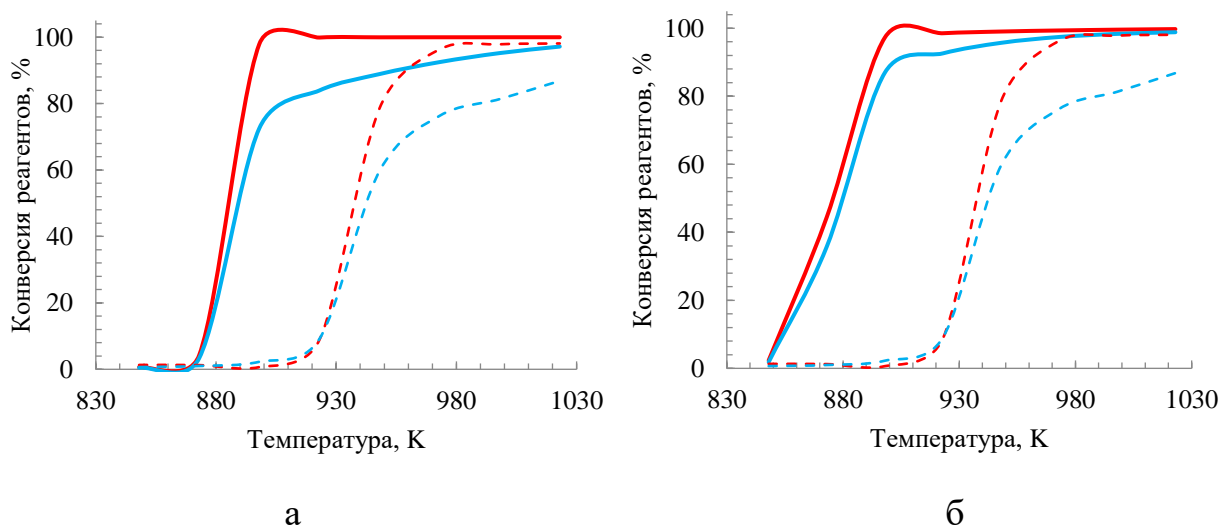


Рисунок 16. Температурные зависимости конверсии этана (голубые кривые) и кислорода (красные кривые) при оксикрекинге этана [113]: пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование. Кинетическое моделирование проводилось по механизмам: а – [102]; б – [106]. $P = 1$ атм

3.2.2.2 Зависимость концентрации этилена от температуры

Следующая группа расчетов была проведена для оценки концентрации этилена в зависимости от температуры процесса. На рисунке 18 представлены

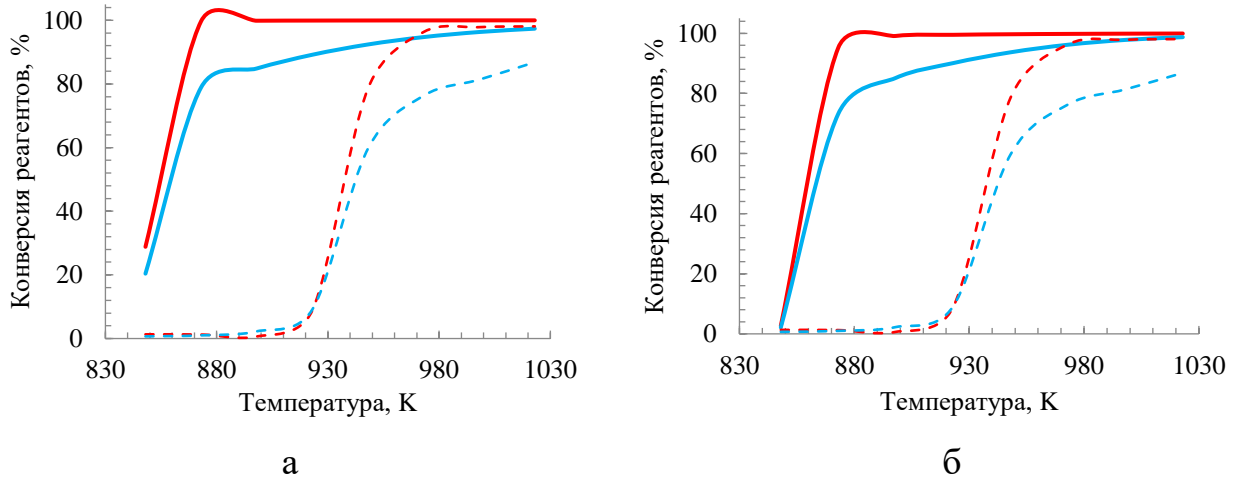


Рисунок 17. Температурные зависимости конверсии этана (голубые кривые) и кислорода (красные кривые) при оксикрекинге этана [113]: пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование. Кинетическое моделирование проводилось по механизмам: а – [72]; б – [111]. Р = 1 атм

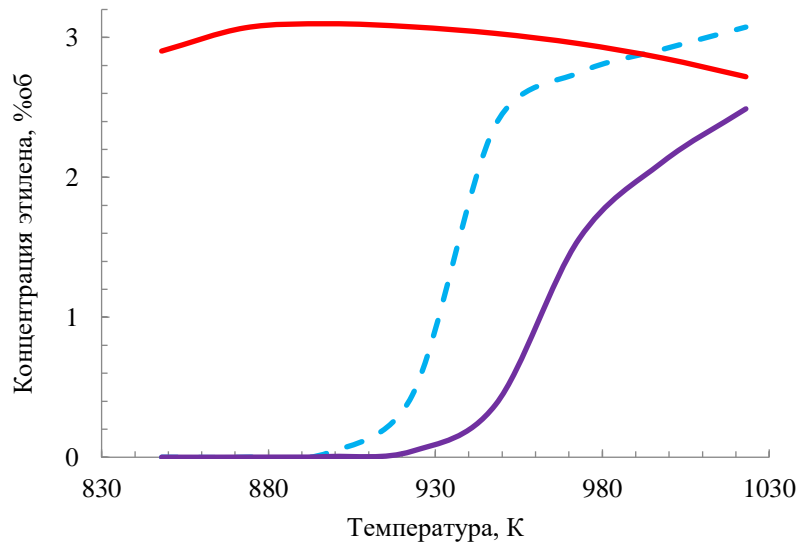


Рисунок 18. Температурные зависимости конверсии концентрации этилена при оксикрекинге этана [113]: пунктирная линия – эксперимент; сплошные линии – моделирование. Кинетическое моделирование проводилось по механизмам: красная кривая – [71]; фиолетовая – [105]. Р = 1 атм

результаты сравнения кинетического моделирования с использованием кинетических механизмов C₁–C₂ detailed mechanism with Methanol and NO_x и UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism с экспериментальными данными. Результаты моделирования по механизму UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism явно выпадают из общего тренда. Второй механизм показал себя лучше, причем стоит отметить, что температура начала роста концентрации этилена оказалась немного выше экспериментальной, в то время как ранее наблюдалось обратное явление. Данный результат указывает на необходимость проведения анализа чувствительности образования этилена, что будет сделано в следующем разделе.

На рисунке 19а представлены результаты моделирования с использованием механизмов Ranzi и C₁–C₃ San Diego Mechanism 2005/12/01. Оба механизма занижают температуру начала быстрого роста концентрации этилена, как и механизмы Butane NUI и Methane/Propane oxidation mechanism, результаты расчетов по которым представлены на рисунке 19б. Модели Ranzi

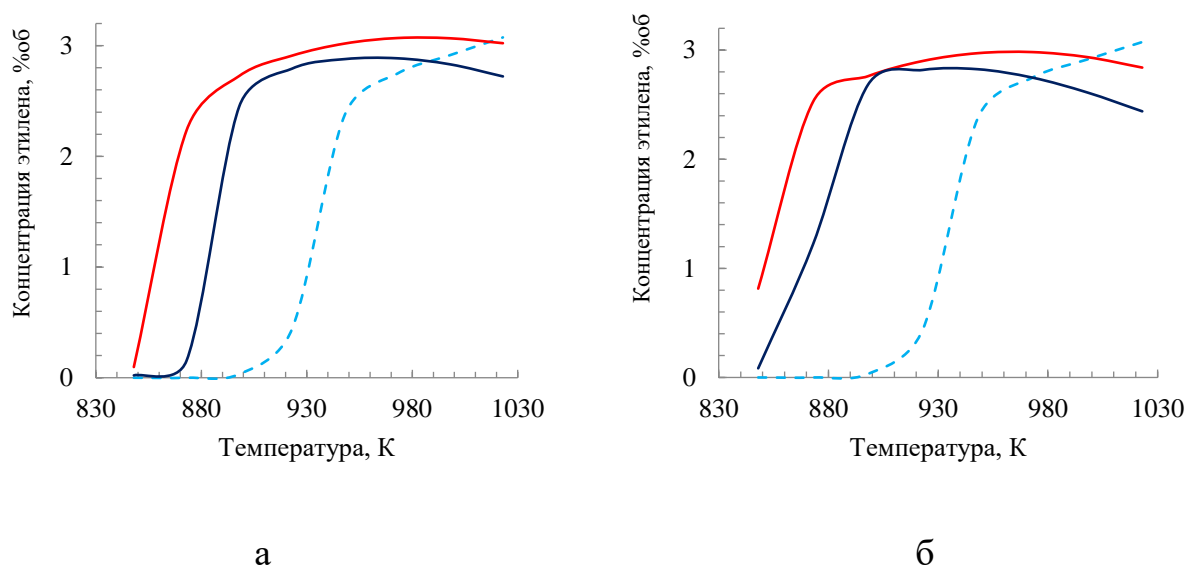


Рисунок 19. Температурные зависимости концентрации этилена при оксикрекинге этана [113]: пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование. Кинетическое моделирование проводилось по механизмам: а – красная [111], синяя [102]; б – красная [72], синяя [106]. P = 1 атм

и группы из института Galway показали схожие результаты. Модель [71] выпадает из общего тренда, а все остальные описанные выше механизмы занижают температуру начала быстрого роста конверсии реагентов. Такое систематическое отклонение требует специального анализа данных процессов для выяснения его причин.

3.2.3 Анализ чувствительности образования этилена

Одним из этапов кинетического исследования является анализ чувствительности образования продуктов окискрекинга этана, например этилена. Результаты анализа чувствительности образования C_2H_4 в [71] представлены на рисунке 20. Из рисунка видно, что основными стадиями накопления C_2H_4 являются реакции между CH_2 и CH_3 радикалами. В то время как модель Methane/Propane Oxidation Mechanism (см. рисунок 21) показывает, что основной стадией накопления этилена является реакция



где $C_2H_4O_{1-2}$ окись этилена. Реакции



вовсе не представлены в механизме.

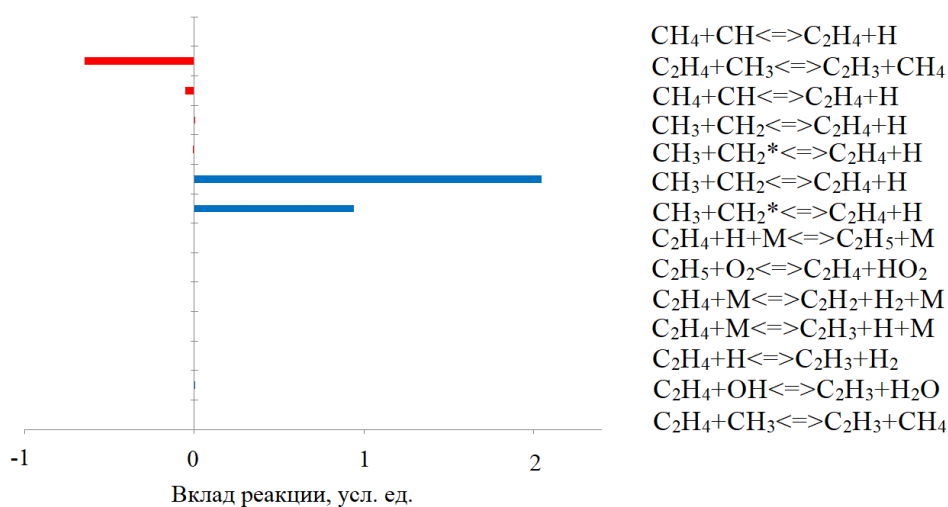


Рисунок 20. Анализ чувствительности образования этилена при окискрекинге этана. Расчет по механизму [71]. $T = 973 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$

Таким образом, модели, в которых не учитывается образование частиц $C_2H_5O_2$ не следует включать в дальнейшее рассмотрение без соответствующей доработки.

3.2.4 Гетерогенные реакции при окислительном крекинге легких алканов

Проведенное сопоставление данных эксперимента и результатов кинетического моделирования процесса газофазного окисления этана на базе известных литературных моделей показало, что практически все они занижают температуру начала быстрого роста конверсии реагентов. Это связано с тем, что указанные механизмы не учитывают вклад гетерогенных реакций на поверхности кварцевого реактора, в результате которых пероксидные радикалы HO_2 и пероксид водорода H_2O_2 частично переходят в воду H_2O и кислород O_2 , которые затем в результате десорбции возвращаются обратно в газовую фазу, что приводит к снижению температуры начала быстрого роста конверсии реагентов при окислительном крекинге ЛА. Для проверки данного предположения в механизмы Nuigmech 1.1 и Ranzi были добавлены

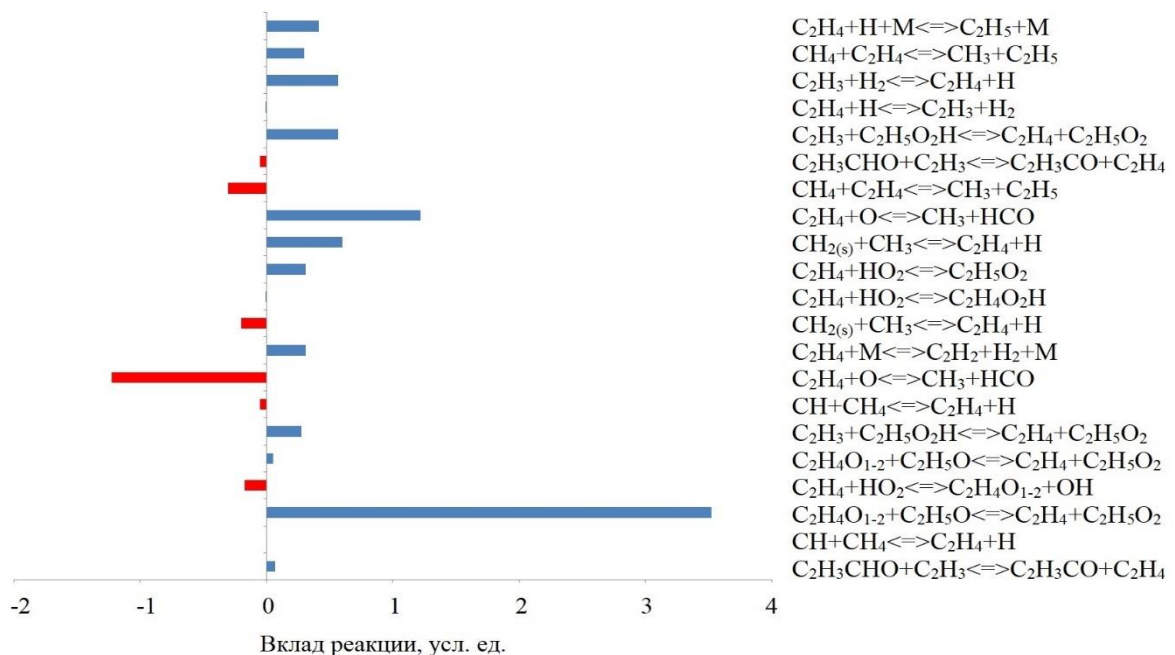


Рисунок 21. Анализ чувствительности образования этилена при окислительном крекинге этана. Расчет по механизму [72]. $T = 973 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$

гетерогенные реакции (8)–(16), способствующие превращению на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в воду и кислород, а также CO в CO₂. Также добавлены частицы ≡Si·, ≡SiO·, ≡SiOO·, ≡SiOH и ≡SiOOH, термодинамические характеристики которых представлены в таблице 6. Расчет термодинамических характеристик указанных частиц проводился на основе данных, представленных в работах [114, 115].

Для оценки зависимости $k_{\text{гетер}}$ от температуры при постоянном давлении используется метод сложения сопротивлений, описанный в [43]. В случае реакций первого порядка данный метод очень удобен, так как диффузионное сопротивление постоянно, и при этом данный метод полностью согласуется с методом равнодоступной поверхности. Тогда

$$\frac{1}{k_{\text{гетер}}} = \frac{1}{k_{\text{кинет}}} + \frac{1}{k_{\text{диффуз}}}, \quad (45)$$

где $k_{\text{кинет}}$ и $k_{\text{диффуз}}$ – кинетическая и диффузионная константы скорости соответственно.

Для определения зависимости диффузионной константы $k_{\text{диффуз}}$ от температуры и давления был произведен численный расчет, при котором была учтена геометрия горячей зоны реактора. Так как реактор представляет собой цилиндрическую систему с двумя цилиндрами внутри, то величину действующего или эффективного радиуса можно рассчитать, как отношение

Таблица 6. Термодинамические характеристики частиц ≡Si·, ≡SiO·, ≡SiOO·, ≡SiOH и ≡SiOOH

	ΔH^0_{298} , ккал/моль	S^0_{298} , кал/(моль·К)	C_p/R
≡Si·	46.431	37.811	2.514
≡SiO·	-22.415	47.27	3.504
≡SiOO·	-26.418	51.127	3.888
≡SiOH	-74.35	53.636	8.074
≡SiOOH	-62.142	54.79	8.465

наибольшего расстояния от частицы до стенки

$$R_{\text{эфф}} = R_1 - R_2 \approx 0.45 \text{ см}, \quad (46)$$

где R_1 – расстояние от оси реактора до внутренней стенки реактора, R_2 – расстояние от оси реактора до внешней стенки кармана с термопарами. Если подставить данную величину в формулу для определения характерного времени диффузии [116]:

$$t_R \sim \frac{R_{\text{эфф}}^2}{D}, \quad (47)$$

где D – коэффициент диффузии, t_R – характерное время диффузионного перемешивания, получим, что характерное время диффузионного перемешивания практически на порядок меньше характерного времени пребывания исходной смеси в реакторе, что свидетельствует о том, что диффузия не вносит существенного вклада в константу гетерогенной гибели частиц, и реакции на поверхности реактора протекают в кинетическом режиме.

Расчет параметров модифицированных трехпараметрических зависимостей Аррениуса

$$k_{\text{гетер},i}(T) = A_i T_i^{n_i} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad (48)$$

проводился следующим образом [117]. По правилу Поляни-Семенова

$$E_i = a + b|\Delta H|, \quad (49)$$

где a и b константы. Из данных о стандартных энтальпиях образования веществ находится ΔH для каждой из реакций (8)-(16). Значение a принималось равным $a = 7.1654$ ккал/моль для реакции (8), для остальных – $a = 0$; $b = 1$, для реакции (9), для остальных – $b = 0.27$.

Множитель

$$A_i = Z\sigma\zeta, \quad (50)$$

где Z – число ударов о поверхность за единицу времени, σ – поверхностная концентрация активных центров, ζ – сферический коэффициент.

Чтобы произошла элементарная реакция между частицей, которая находится в газовой фазе, и твердой поверхностью необходимо, прежде всего, соударение с этой твердой поверхностью. Рассмотрим время dt , за которое все частицы с нормальной к поверхности составляющей скорости u_n , которые находятся на расстоянии $u_n dt$ от поверхности и обладают скоростями, лежащими в интервале от u_n до $u_n + du_n$, ударятся о поверхность. Тогда число частиц в интервале от u_n до $u_n + du_n$ равно [118]:

$$dn_u = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot n \cdot e^{-\frac{mu_n^2}{2k_B T}} du_n, \quad (51)$$

где n – полное число частиц в единице объема, m – масса частицы, k_B – константа Больцмана. Для этих частиц число ударов о единицу поверхности за время dt будет выражаться следующим образом:

$$dZ_s = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot n \cdot u_n \cdot e^{-\frac{mu_n^2}{2k_B T}} du_n dt. \quad (52)$$

Проинтегрируем данное выражение по du_n . О стенку ударяются только те частицы, которые движутся по направлению к ней, это направление принимается за положительное и тогда пределы интегрирования лежат в области от 0 до $+\infty$. После соотношения числа ударов к единице времени получается выражение для числа ударов частиц о единицу поверхности за единицу времени

$$Z_s = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \cdot n. \quad (53)$$

Подставим в данную формулу

$$u_{cp} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (54)$$

получим

$$Z_s = \frac{u_{cp} \cdot n}{4}. \quad (55)$$

Необходимо учесть, что не всякое столкновение приводит к реакции. Для этого введем коэффициент аккомодации γ – вероятность гетерогенной реакции при столкновении частицы с поверхностью. Значение коэффициента

аккомодации зависит от многих факторов: площади участка с активными центрами, их числа на единицу поверхности, ориентации частицы во время столкновения, наличия у частицы энергии, превосходящей значение потенциального барьера и т.д. С учетом наличия γ ,

$$Z = Z_s \cdot \gamma \quad (56)$$

Для оценки концентрации активных центров воспользуемся следующими допущениями. Площадь одного поверхностного активного центра составляет примерно

$$S_0 = 10^{-19} \text{ м}^2, \quad (57)$$

тогда

$$\sigma = 10^{19} \frac{\text{частиц}}{\text{м}^2}, \quad (58)$$

где σ – поверхностная концентрация активных центров. В данной работе отношение

$$\frac{S}{V} = 5.43 \frac{1}{\text{см}}, \quad (59)$$

значит, максимальная концентрация активных центров на поверхности реактора составляет

$$C_{\text{макс}} = \sigma \cdot \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{N_a} \approx 9 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \quad (60)$$

где N_a – постоянная Авогадро. Стоит отметить, что в процессе участвует только часть поверхности, таким образом, концентрация активных центров лежит в интервале $0 - 9 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

На основании вышенаписанного получается таблица 7 для констант прямых реакций, вводимых в модель. Величины констант обратных реакций программный пакет рассчитывает самостоятельно на основе термодинамических данных из таблицы 6. Стоит отметить, что подобный подход к моделированию позволяет описывать процесс, не прибегая к применению подгоночных параметров для описания взаимодействия частиц на поверхности реактора.

3.2.5 Результаты моделирования окислительного крекинга этана с использованием дополненного кинетического механизма

На рисунках 22, 23 наряду с полученными экспериментальными результатами представлены температурные зависимости концентраций реагентов и основных продуктов при окискрекинге этана, полученная моделированием по механизмам Nuigmach 1.1 (см. рисунок 22) и Ranzi (см. рисунок 23), дополненным указанными гетерогенными стадиями. Давление $P = 1$ атм, состав смеси на входе в реактор

$$C_2H_6 / O_2 / N_2 = 0.0943 / 0.0216 / 0.8841, \quad (61)$$

время пребывания $t = 1.8$ с.

Следующая группа расчетов (см. рисунки 24, 25) выполнена при атмосферном давлении для смеси, состав которой на входе в реактор был

$$C_2H_6 / O_2 / N_2 = 0.0503 / 0.0248 / 0.9249, \quad (62)$$

время пребывания $t = 2.1$ с.

Таблица 7. Реакции, вводимые в модель

Реакция	A_i , моль/л·сек	n	E_i , ккал/моль
$HO_2 + \{ \equiv SiO \cdot \} \rightarrow O_2 + \{ \equiv SiOH \},$	1.2E+06	0	5.54
$HO_2 + \{ \equiv SiOH \} \rightarrow H_2O_2 + \{ \equiv SiO \cdot \}$	8.4E+05	0	4.266
$HO_2 + \{ \equiv SiOO \cdot \} \rightarrow O_2 + \{ \equiv SiOOH \}$	8.4E+06	0	10.584
$H_2O_2 + \{ \equiv SiOO \cdot \} \rightarrow HO_2 + \{ \equiv SiOOH \}$	7.76E+14	0	0.108
$HO_2 + \{ \equiv Si \cdot \} \rightarrow OH + \{ \equiv SiO \cdot \}$	1.03E+09	0	0
$OH \cdot + \{ \equiv SiOH \} \rightarrow H_2O + \{ \equiv SiO \cdot \}$	1.2E+08	0	4.131
$OH + \{ \equiv SiOOH \} \rightarrow H_2O + \{ \equiv SiOO \cdot \}$	7E+05	0	8.505
$CO + \{ \equiv SiOO \cdot \} \rightarrow CO_2 + \{ \equiv SiO \cdot \}$	7E+05	0	0
$CO + \{ \equiv SiO \cdot \} \rightarrow CO_2 + \{ \equiv Si \cdot \}$	1.2E+07	0	0

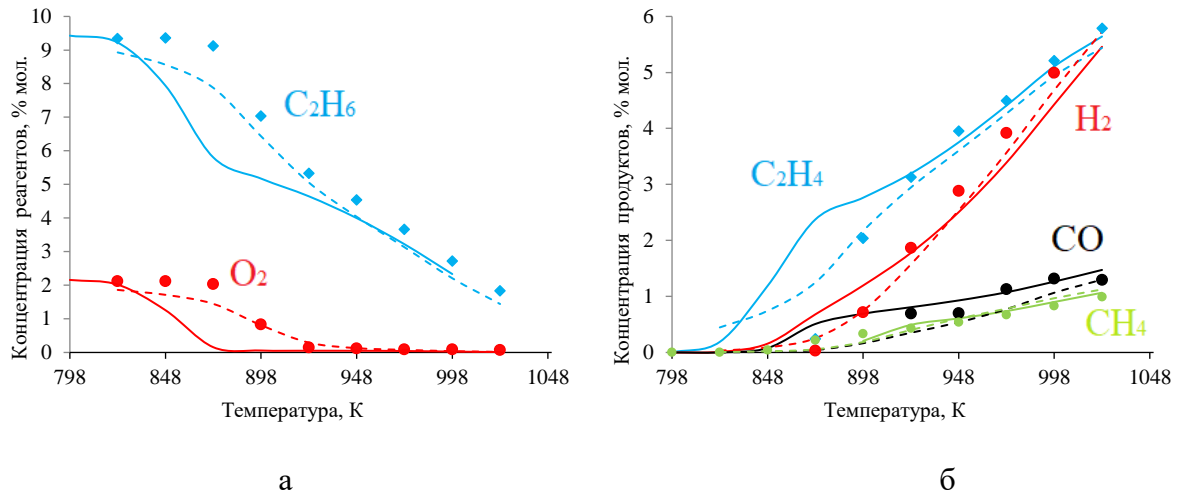


Рисунок 22. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Сплошные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [73] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 1$ атм, состав смеси на входе в реактор (61), время пребывания $t = 1.8$ с

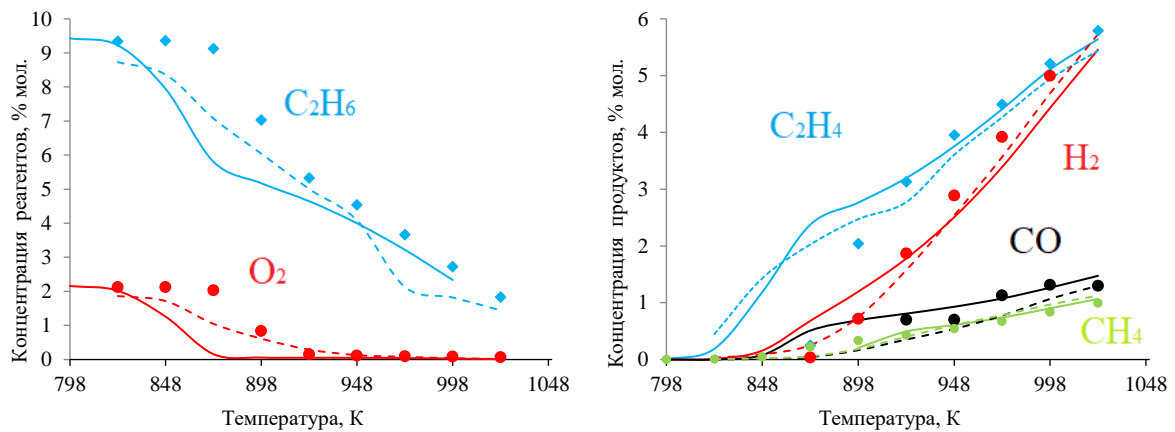


Рисунок 23. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Пунктирные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [102] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 1$ атм, состав смеси на входе в реактор (61), время пребывания $t = 1.8$ с

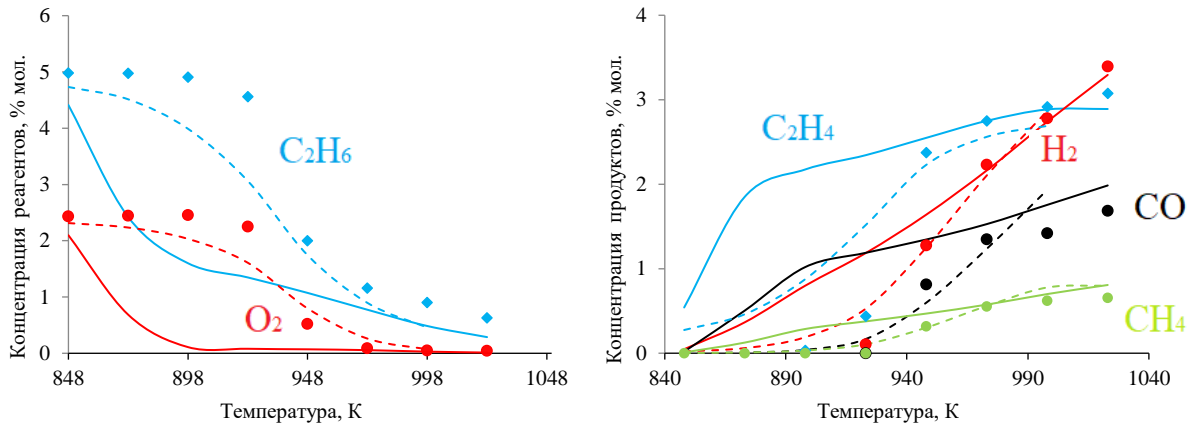


Рисунок 24. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Сплошные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [73] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 1$ атм, состав смеси на входе в реактор (62), время пребывания $t = 2.1$ с

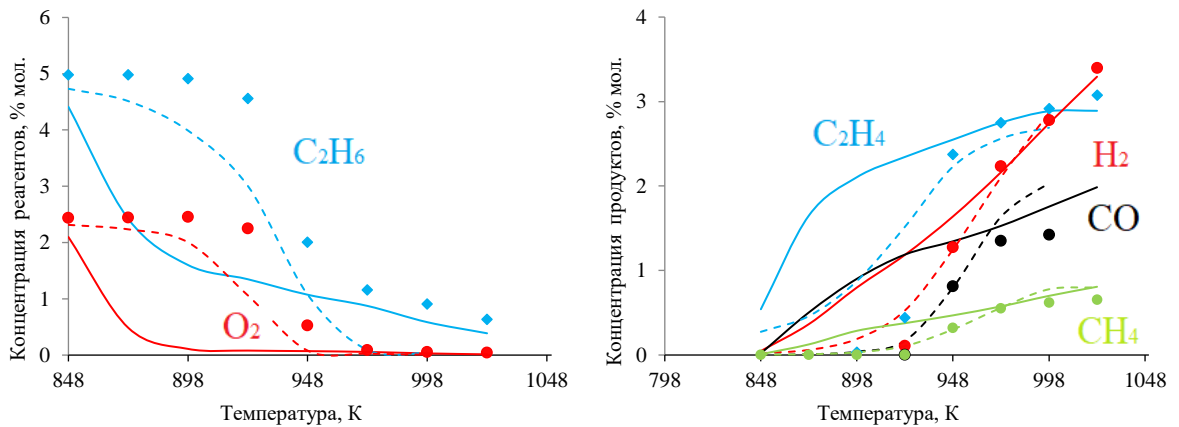


Рисунок 25. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Пунктирные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [102] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 1$ атм, состав смеси на входе в реактор (62), время пребывания $t = 2.1$ с

Из представленных на рисунках 22–25 результатов видно, что при атмосферном давлении механизм Nuigmech 1.1, дополненный гетерогенными реакциями, может претендовать не только на качественное, но и на количественное описание процесса оксикрекинга этана в проточном реакторе лабораторного масштаба. Модель Ranzi описывает данный процесс несколько хуже: результаты моделирования не всегда укладываются в пределы экспериментальной погрешности.

Эксперименты по оксикрекингу этана были проведены также при повышенном давлении. На рисунках 26, 27 представлены температурные зависимости концентраций реагентов и основных продуктов при оксикрекинге этана: экспериментальные значения, результаты кинетического моделирования по механизму Nuigmech 1.1 (см. рисунок 26), Ranzi (см. рисунок 27) и по ним же, дополненным гетерогенными стадиями при давлении $P = 2$ атм. Состав смеси на входе в реактор

$$C_2H_6 / O_2 / N_2 = 0.050 / 0.025 / 0.925, \quad (63)$$

время пребывания $t = 2.4$ с. При повышении давления обе модели, дополненные гетерогенными реакциями, показывают хорошее согласие данных экспериментов с результатами моделирования. В случае использования модели Nuigmech 1.1 результаты точнее, в связи с чем, для дальнейших расчетов использовалась именно эта модель. Таким образом, получилась хорошая сходимость результатов моделирования с экспериментами. А это значит, что введение гетерогенных реакций позволяет описывать количественно процесс окислительного крекинга этана.

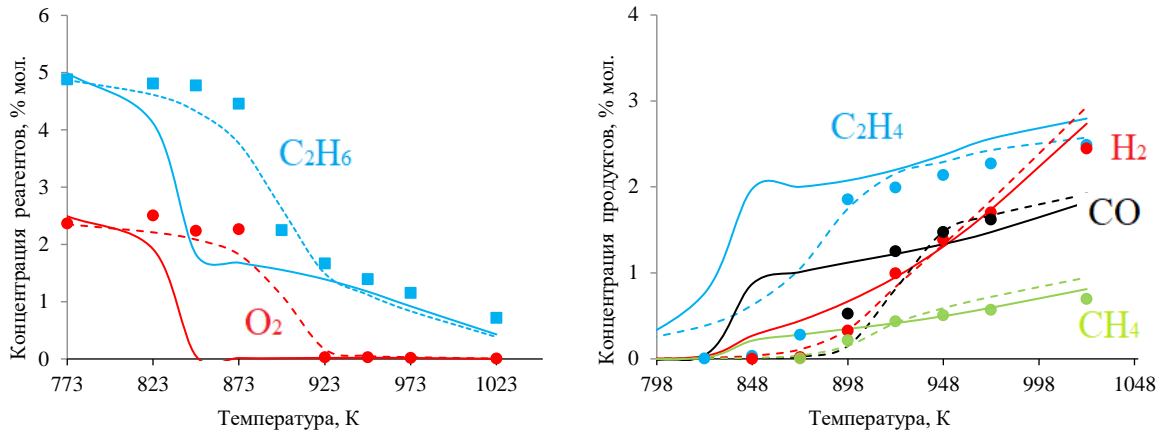


Рисунок 26. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов. Символы – результаты эксперимента. Сплошные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [73] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 2$ атм, состав смеси на входе в реактор (63), время пребывания $t = 2.4$ с

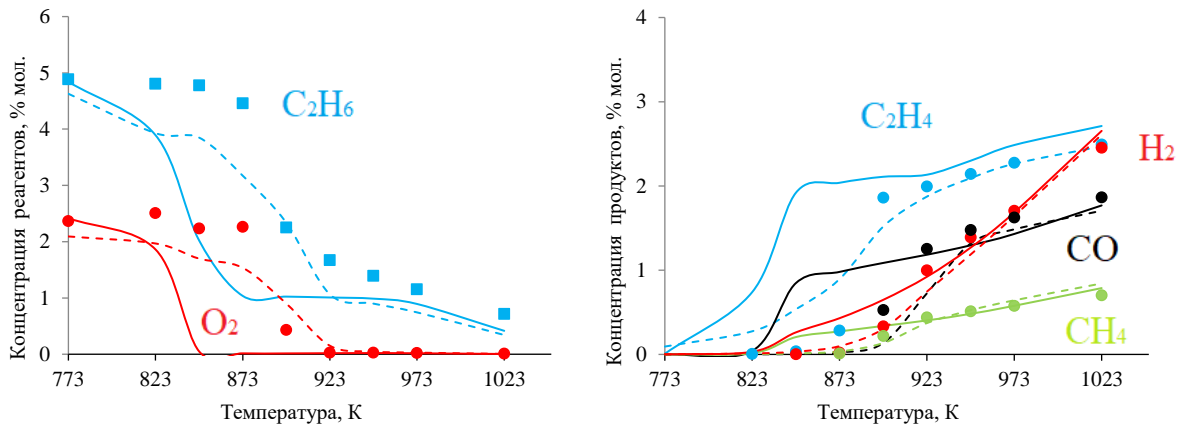


Рисунок 27. Температурные зависимости концентраций веществ при оксикрекинге этана [119]: а – реагентов; б – основных продуктов; в – CO_2 . Символы – результаты эксперимента. Пунктирные и штрихованные линии – результаты численного моделирования, проведенного по механизму [102] без учета и с учетом реакций на поверхности реактора. $P = 2$ атм, состав смеси на входе в реактор (63), время пребывания $t = 2.4$ с

3.3 Кинетические закономерности окислительного крекинга пропана

3.3.1 Пиролиз пропана

Эксперименты по пиролизу пропана при различных давлениях были проведены аналогично тому, как это было сделано для этана. Представленные на рисунках 28 и 29 экспериментальные результаты показывают, что и в случае термического пиролиза пропана влияние давления на выход продуктов пренебрежимо мало. Этот вывод подтверждается и результатами кинетического моделирования по механизму [73] (см. рисунки 28 и 29).

В случае пиролиза пропана при увеличении давления наблюдается небольшое расхождение между экспериментальными результатами и результатами моделирования, так как образующийся пропилен также частично подвергается дальнейшему пиролизу с образованием этилена и других продуктов. Однако если расчеты достаточно хорошо описывают выход водорода при пиролизе пропана, то расчетный выход пропилена явно завышен, что, видимо, можно отнести к недостаткам модели, требующим ее доработки.

На основании представленных результатов можно заключить, что при постоянном времени контакта влияние давления на выход продуктов при пиролизе пропана пренебрежимо мало, также как и в случае этана. Следует ожидать, что роль давления незначительна при термическом пиролизе и других ЛА.

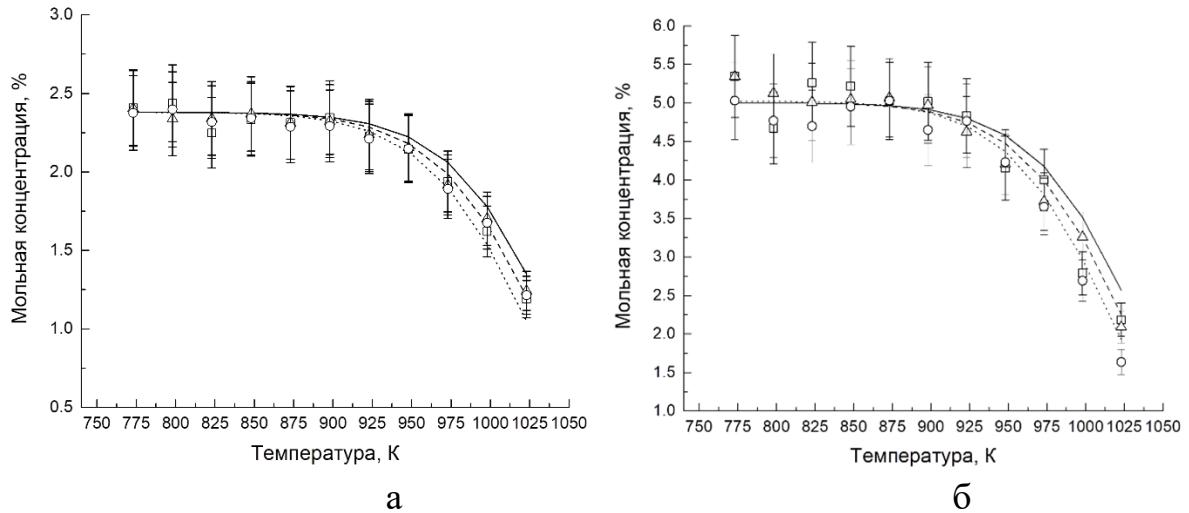


Рисунок 28. Температурная зависимость концентрации пропана от условий проведения пиролиза [113]: а – $[C_3H_8]_0 = 2.3\text{--}2.4\%$ мольн., остальное – азот; б – $[C_3H_8]_0 = 5.0\text{--}5.7\%$ мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: \square – $P = 1$ атм; Δ – $P = 2$ атм; \circ – $P = 3$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная – $P = 1$ атм; штриховая – $P = 2$ атм; пунктирная – $P = 3$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

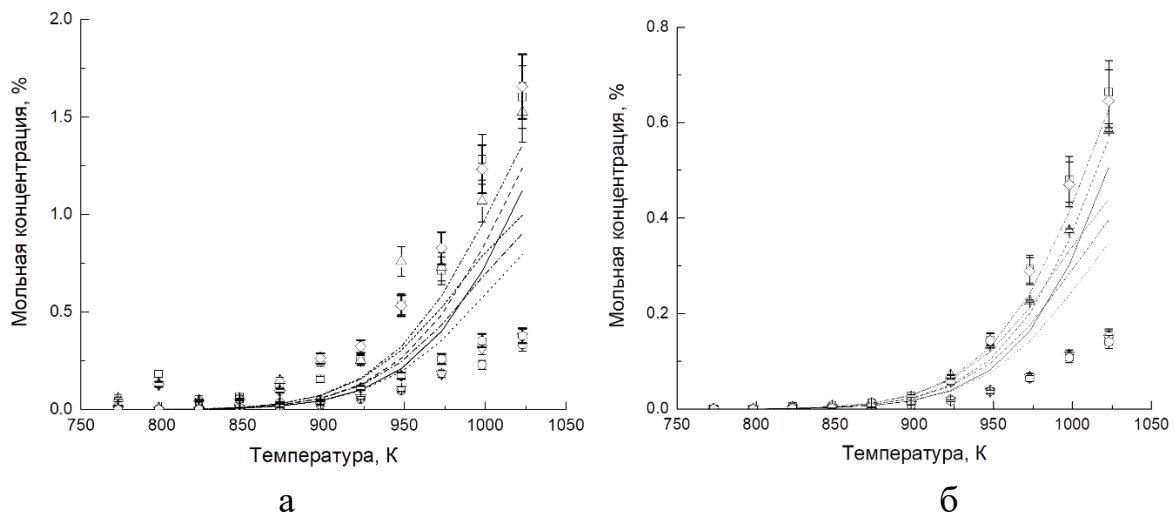


Рисунок 29. Температурная зависимость образования основных продуктов пиролиза пропана [119]: а – $[C_3H_8]_0 = 5.38\%$ мольн., остальное – азот; б – $[C_3H_8]_0 = 2.3\text{--}2.4\%$ мольн., остальное – азот. Символами обозначены экспериментальные данные: \square – H_2 , $P = 1$ атм; Δ – H_2 , $P = 2$ атм; \diamond – H_2 , $P = 3$ атм; \circ – C_3H_6 , $P = 1$ атм; ∇ – C_3H_6 , $P = 2$ атм; \circ – C_3H_6 , $P = 3$ атм. Линии – результаты моделирования по механизму [73]: сплошная линия – H_2 , $P = 1$ атм; штриховая линия – H_2 , $P = 2$ атм; штрихпунктирная линия с двумя точками – H_2 , $P = 3$ атм; пунктирная линия – C_3H_6 , $P = 1$ атм; штрихпунктирная линия – C_3H_6 , $P = 2$ атм; штриховая линия с короткими штрихами – C_3H_6 , $P = 3$ атм. Время пребывания смеси $t = 2$ с

3.3.2 Окислительный крекинг пропана в среде азота

Экспериментальное исследование окислительного крекинга пропана также проводилось на описанной в главе 2 проточной установке в диапазоне температур 848–1023 К при атмосферном давлении в среде метана – основного компонента ПНГ, реакционная способность которого сильно ниже, чем у его гомологов и инертного газа-разбавителя азота. Параллельно было проведено кинетическое моделирование этого процесса на основе известных литературных механизмов.

Число детальных кинетических механизмов, которые могли бы претендовать на описание процесса окисления пропана, невелико, и большинство из них разработаны для отличающихся от представленных в данной работе экспериментальных условий. В таблице 8 представлены механизмы, имеющие в своем составе блок окисления пропана и соответствующие области умеренных температур ($T < 1400\text{K}$) и давлений 1–5 атм.

Кинетическую модель GRI-Mech 3.0 было решено не использовать, так как она мало пригодна для экспериментальных условий в области относительно низких температур.

3.3.2.1 Температурные зависимости конверсии пропана и кислорода

Первоначальное моделирование позволило определить температурную зависимость конверсии пропана и кислорода внутри реактора. На рисунках 30(а–г) представлены результаты моделирования температурной зависимости конверсии пропана внутри реактора и их сравнение с экспериментальными значениями. Механизмы Hexane NUI и Heptane NUI было решено принять во внимание из-за наличия в них блока окисления пропана. По результатам моделирования можно отметить, что практически все механизмы показывают значительный рост конверсии пропана при температуре 850 К. Экспериментальная температура, при которой наблюдается заметная конверсия пропана, на 50 К выше, что составляет примерно 900 К. Механизмы

Таблица 8. Кинетические механизмы окисления пропана [120]

Механизм	Примечание
NuigMech 1.1[73]	
UBC Mech 2.0 Kinetic mechanism [71]	Температура 900–1400 К, давление 16–40 бар
Methane/Propane oxidation mechanism [72]	Температура 740–1550 К, давление 10, 20 и 30 атм
C ₁ –C ₃ San Diego Mechanism [111]	Горение, детонация
GRI-Mech 3.0 [51]	Температура 1300–1900 К, давление 3–4 атм
C ₁ –C ₅ Alkane oxidation mechanism [106]	Температура 630–1550 К, давление 8–30 бар, эквивалентное соотношение 0.5, 1.0 и 2.0 в воздухе
BUTAN NUI [106 – 110]	Температура 630–1550 К, давление 8–30 бар, эквивалентное соотношение 0.5, 1.0 и 2.0 в воздухе
HEPTANE NUI [121]	Температура 726–1412 К, давление 15, 20, 38 бар
HEXANE NUI [122]	Температура 627–1365 К, давление 15 и 32 бар, эквивалентное соотношение 1.0 и 2.0 в воздухе
NG [103]	Температура до 1042 К, давление 5.3–31.4 атм, эквивалентное соотношение 0.5–3.0; CH ₄ /C ₃ H ₈ в соотношениях от 90/10% до 60/40%
NG3 [107 – 109]	Температура 630–1550 К, давление 8–30 бар, эквивалентное соотношение 0.5, 1.0 и 2.0 в воздухе
NG2 LOW [107]	
NG2 HIGH [108]	
Ranzi [102]	Температура 300–2200 К, давление 1–20 атм

San Diego (см. рисунок 30б) и UBC (см. рисунок 30в) лучше остальных описывают данную температурную зависимость, однако результаты моделирования по механизму San Diego показывают более низкую конверсию пропана по сравнению с экспериментальными значениями. Механизм UBC

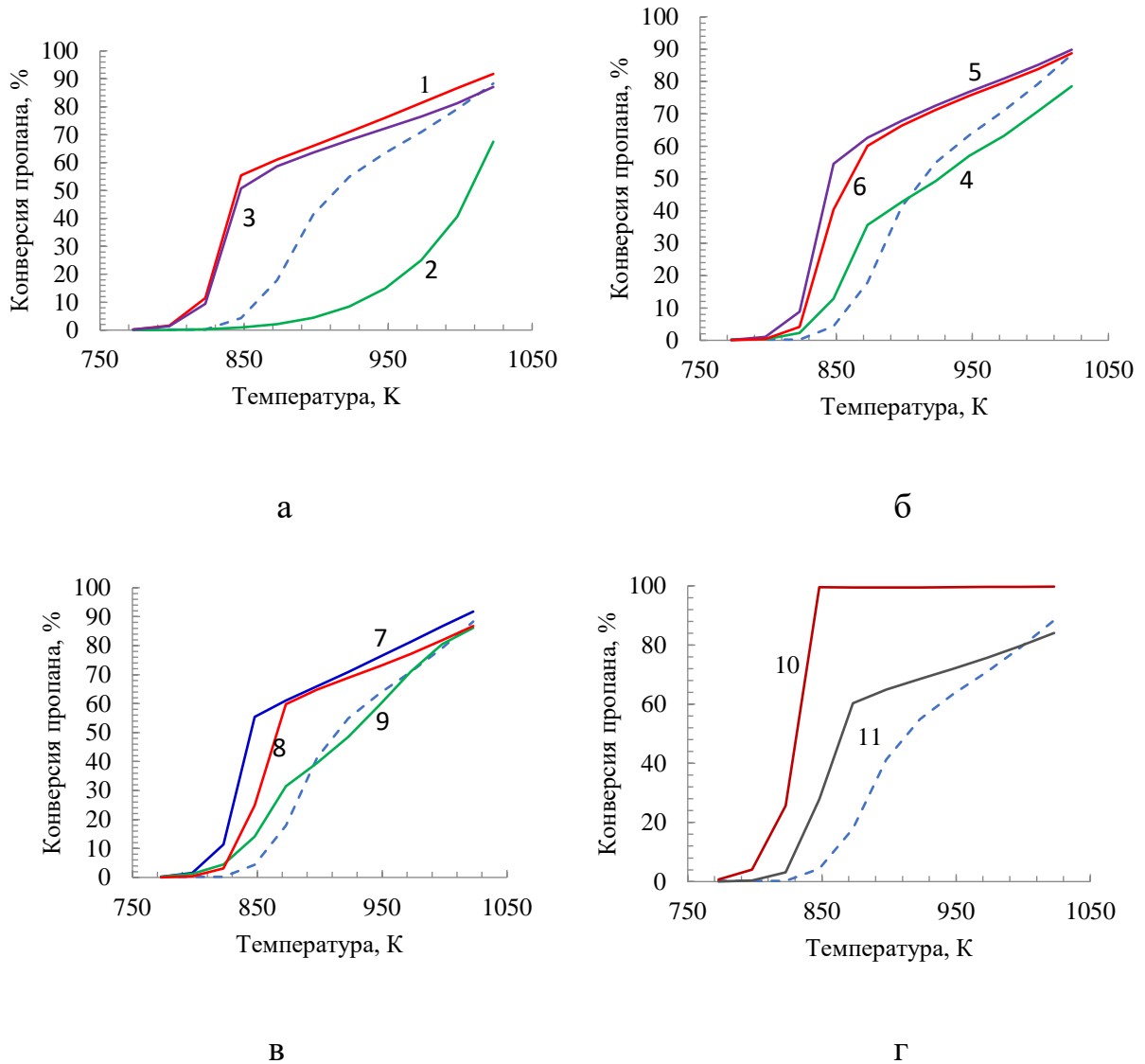


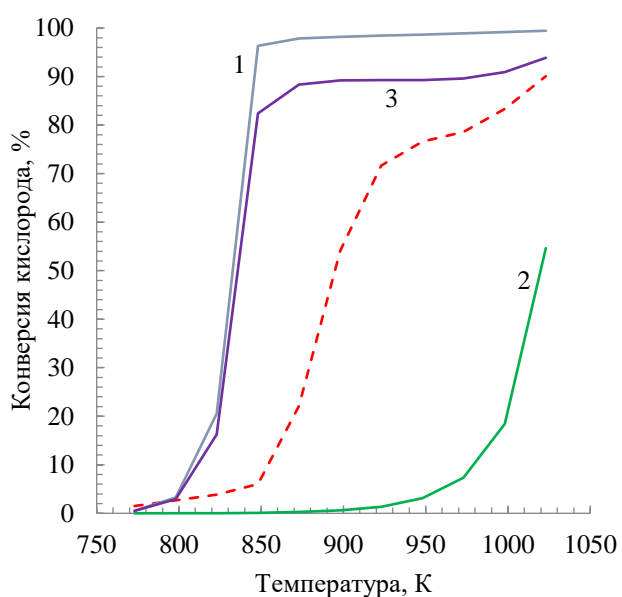
Рисунок 30. Температурные зависимости конверсии пропана при его оксикрекинге [120]. Пунктирные линии – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты моделирования, проведенного по механизмам: а) 1 – [103], 2 – [108], 3 – [107]; б) 4 – [111], 5 – [106], 6 – [107]; в) 7 – [72], 8 – [122], 9 – [71]; г) 10 – [102]; 11 – [122]. Давление $P=1$ атм, время пребывания $t=2$ с, $[C_3H_8]_0 = 5.64$ % мольн., $[O_2]_0 = 1.91$ % мольн., остальное – азот

соответствует значениям конверсии пропана при температурах от 900 К, но результаты моделирования не показывают характерную ярко выраженную S-образную форму данной температурной зависимости. Механизм NG HIGH явно не соответствует экспериментальным результатам (см. рисунок 30а) по температурной зависимости конверсии пропана, что видно и на рисунке 31а. Механизм Ranzi также демонстрирует слишком быструю конверсию пропана, равную 100%, уже при 850К, в то время как в экспериментах 100%-ная конверсия пропана в исследуемом диапазоне температур не наблюдалась.

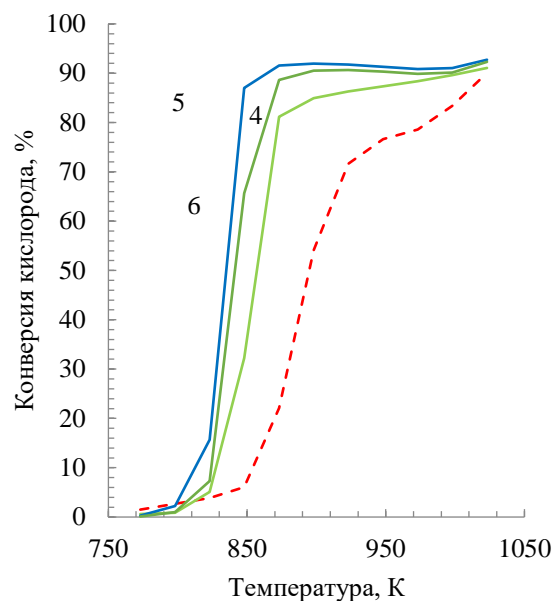
На рисунках 31(а–г) представлены экспериментальные данные и результаты моделирования температурной зависимости конверсии кислорода при окислительном крекинге пропана. Из рисунка 31а видно, что механизм NG HIGH явно выпадает из общего тренда. Остальные механизмы показывают быстрый рост конверсии кислорода при 825 К, в то время как в эксперименте он наблюдается примерно при 875 К. Механизмы NG и Ranzi демонстрируют практически 100%-ую конверсию кислорода при относительно невысоких температурах, что плохо согласуется с экспериментами. Остальные механизмы дают удовлетворительный качественный результат при описании экспериментальной температурной зависимости.

3.3.2.2 Зависимость концентрации пропилена от температуры

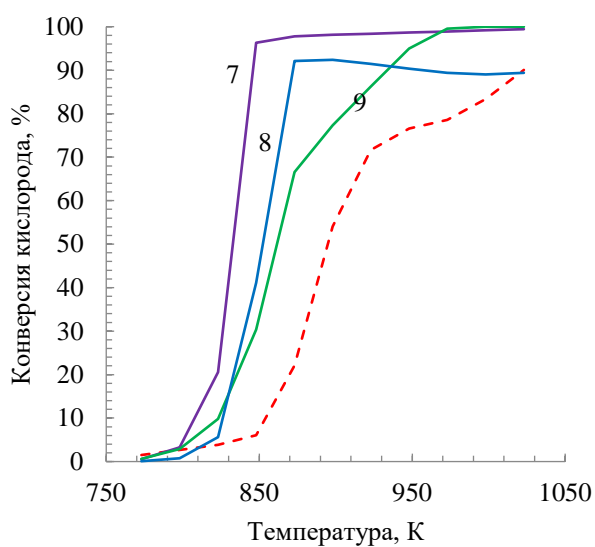
Одним из важных параметров, характеризующих процесс окисления пропана, является максимальная концентрация образующегося пропилена, представленная на рисунках 32(а–г). Как и на рисунках 31(а–г), в данном случае для большинства механизмов начало роста концентрации пропилена наблюдается на 50 К раньше, чем в опытах. Практически все механизмы показали прохождение концентрации пропилена через концентрационный максимум при температуре на 50–75 К ниже, чем в эксперименте. Это связано с протеканием вторичных реакций превращения пропилена, главным образом его окисления, а также с увеличением вклада мономолекулярных реакций



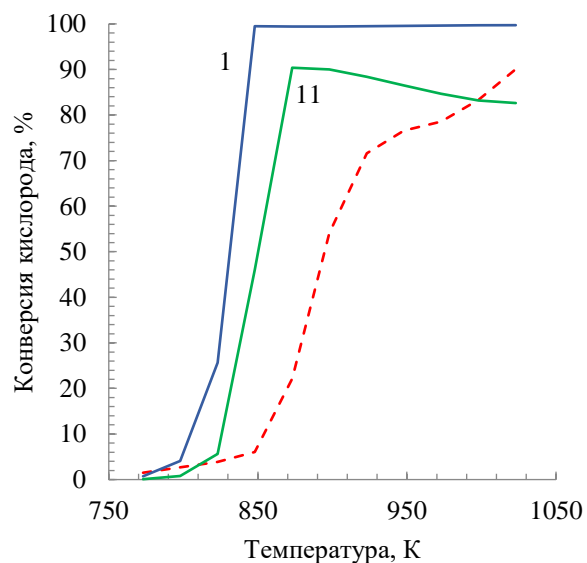
а



б



в



г

Рисунок 31. Температурные зависимости конверсии кислорода при оксикрекинге пропана [120]. Пунктирные линии – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты моделирования, проведенного по механизмам: а) 1 – [103], 2 – [108], 3 – [107]; б) 4 – [111], 5 – [106], 6 – [107]; в) 7 – [72], 8 – [122], 9 – [71]; г) 10 – [102]; 11 – [122]. Давление $P=1$ атм, время пребывания $t=2$ с, $[C_3H_8]_0 = 5.64$ % мольн., $[O_2]_0 = 1.91$ % мольн., остальное – азот

распада пропана с разрывом С–С связи при температурах выше 950 К, когда с заметной скоростью начинает протекать его термический пиролиз. Механизм San Diego лучше остальных описывает температурную зависимость выхода пропилена. Моделирование по нему практически совпадает с экспериментальными значениями, в то время как механизм UBC, показавший хорошее соответствие температурной зависимости конверсии пропана и

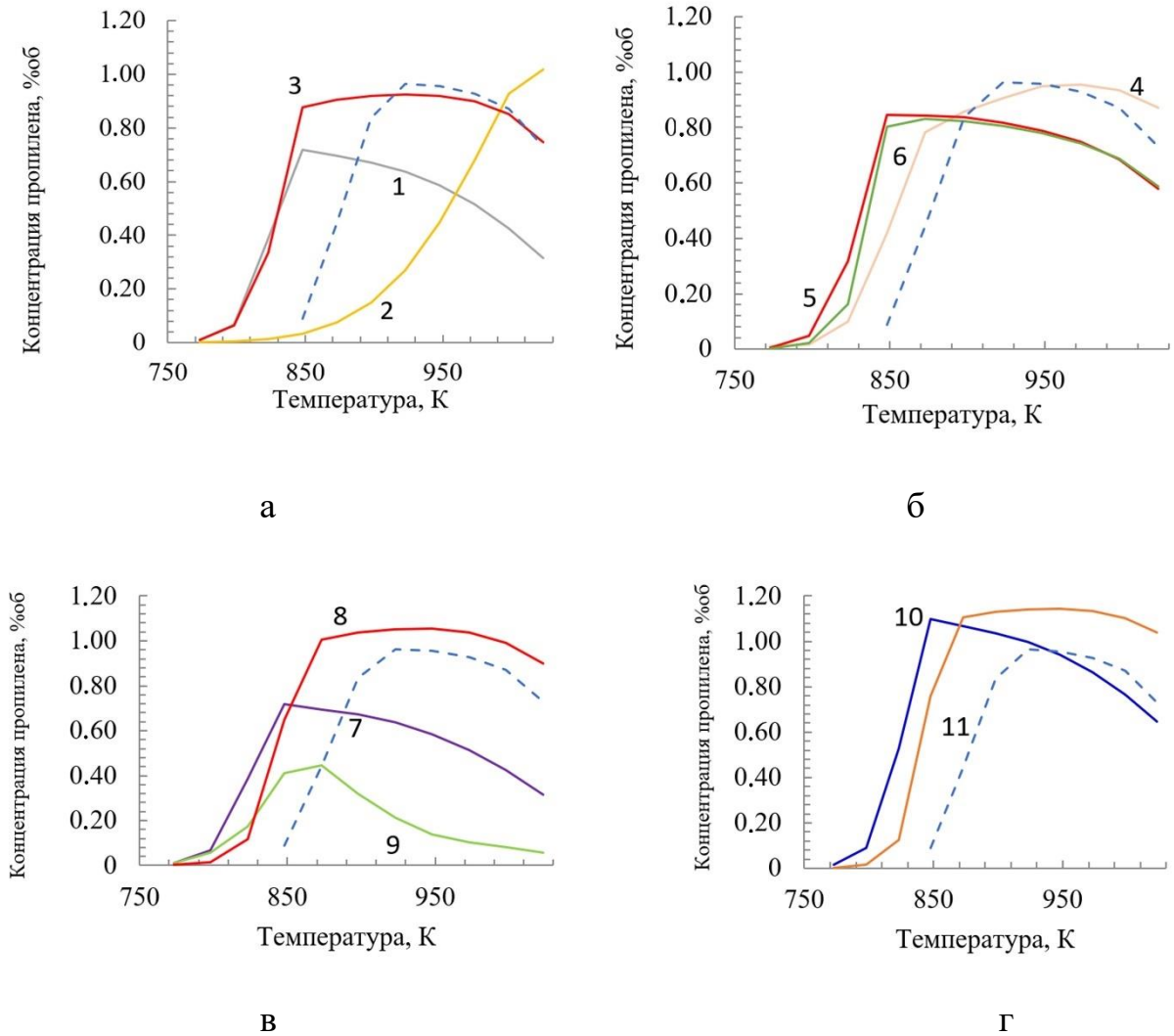


Рисунок 32. Температурные зависимости концентрации пропилена при оксикрекинге пропана [120]. Пунктирные линии – результаты экспериментов, сплошные линии – результаты моделирования, проведенного по механизмам: а) 1 – [103], 2 – [108], 3 – [107]; б) 4 – [111], 5 – [106], 6 – [107]; в) 7 – [72], 8 – [122], 9 – [71]; г) 10 – [102]; 11 – [122]. Давление $P=1$ атм, время пребывания $t=2$ с, $[C_3H_8]_0 = 5.64$ % мольн., $[O_2]_0 = 1.91$ % мольн., остальное – азот

кислорода, явно занижает концентрацию образующегося пропилена. Результаты моделирования по механизмам NG3 и Butane NUI практически идентичны. Это связано с тем, что в обоих механизмах представлены одинаковые блоки образования непредельных УВ. Результаты моделирования по механизмам NG и Methane/Propane также совпадают, что снова свидетельствует об идентичности соответствующих блоков в этих механизмах. Стоит отметить, что максимальная концентрация пропилена по результатам данного моделирования ниже, чем экспериментальная. Механизмы HEPTANE NUI и HEXANE NUI немного завышают максимальную концентрацию пропилена, сохраняя качественный вид кривой. Это объясняется наличием в данных механизмах блока получения непредельных УВ не только из пропана, но и из более тяжелых его гомологов. Механизм NG2 HIGH очевидно выпадает из общего тренда, в связи с чем было принято решение не использовать его в дальнейших расчетах.

3.3.3 Анализ чувствительности стадий образования пропилена

Как и в случае с этаном, для пропана был проведен анализ чувствительности образования пропилена. На рисунке 33 представлены

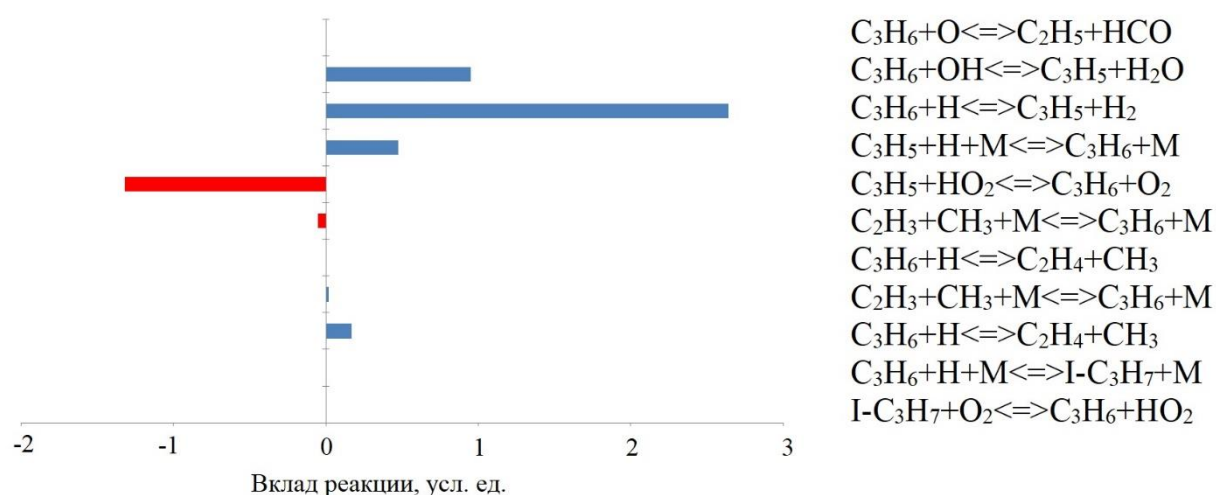


Рисунок 33. Анализ чувствительности образования пропилена при оксикрекинге пропана. Расчет по механизму [111]. $T = 973 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$

результаты анализа чувствительности образования пропилена с использованием механизма C_1-C_3 San Diego Mechanism, который показал наилучшую описательную способность при моделировании температурной зависимости концентрации пропилена. Из рисунка видно, что основная реакция, которая приводит к накоплению пропилена, это взаимодействие C_3H_5 с H_2 . Последний же является промежуточным продуктом в данном процессе, откуда можно сделать вывод, что при моделировании выхода пропилена необходимо учитывать реакции образования водорода.

3.3.4 Температурная зависимость конверсии реагентов в среде метана

Метан является основным компонентом природного газа. Поэтому было важно провести расчеты не только в среде инертного газа (азота), но и метана. По сравнению со своими гомологами, метан подвергается конверсии слабее, обладая гораздо большей химической устойчивостью. В исследуемых условиях метан заметно ингибирует процессы окисления, практически не влияя на процессы термического крекинга.

На рисунках 34–43 представлены результаты моделирования конверсии пропана и кислорода в среде метана и в среде азота и их сравнение с экспериментальными результатами. Механизм Ranzi (см. рисунок 34) показывает слишком быстрый выход конверсии пропана и кислорода на 100%-й уровень, что противоречит экспериментальным данным. Также эти результаты демонстрируют промотирующий эффект метана, что противоречит эксперименту. Таким образом, можно заключить, что механизм Ranzi не подходит для описания окислительного крекинга пропана несмотря на то, что он удовлетворительно описывает конверсию метана и этана.

В механизме San Diego (см. рисунок 35) метан заметно ингибирует не только процессы окисления, но и чисто термические процессы, что также не

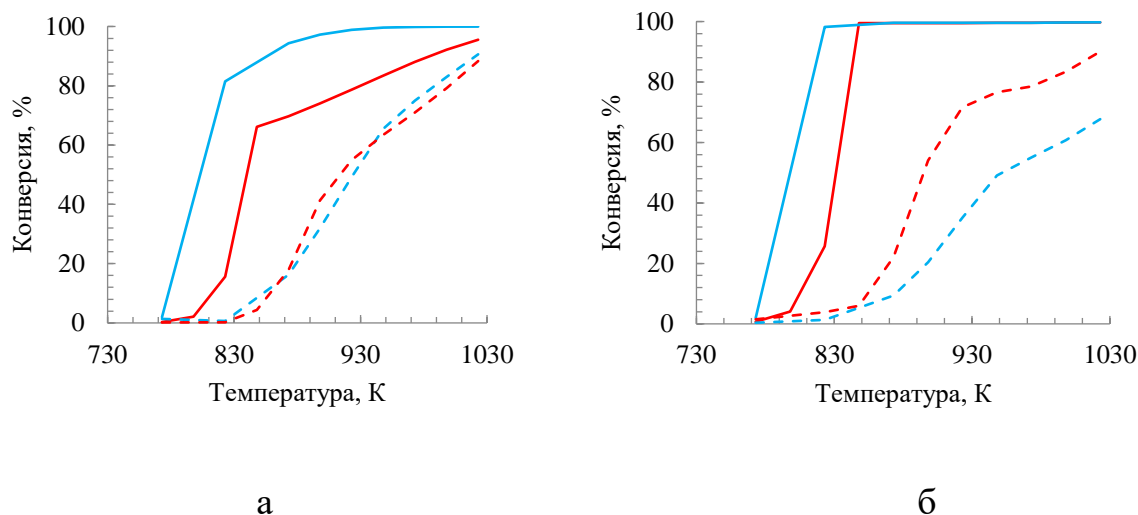


Рисунок 34. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [102]

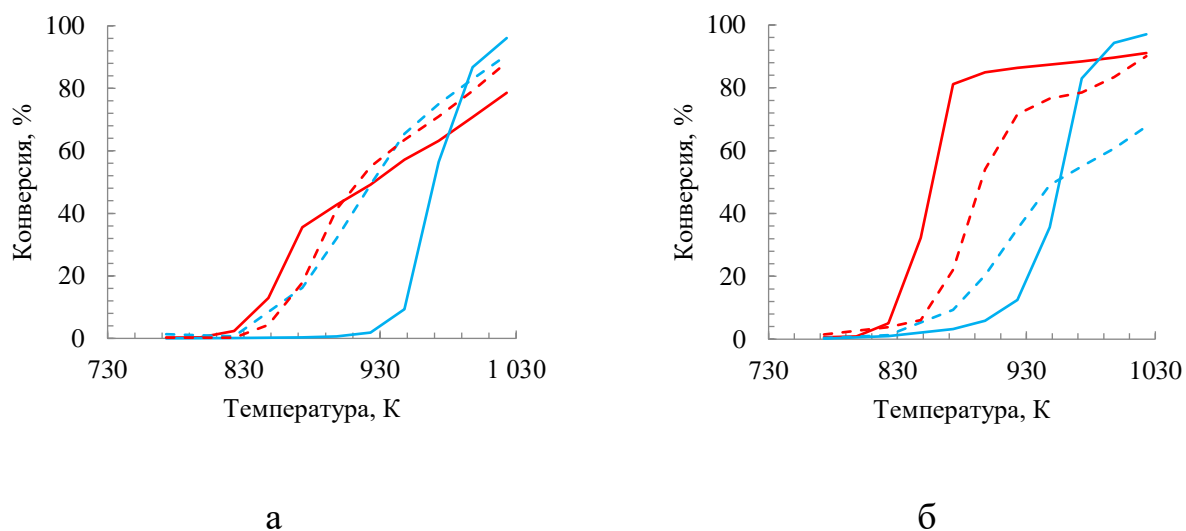
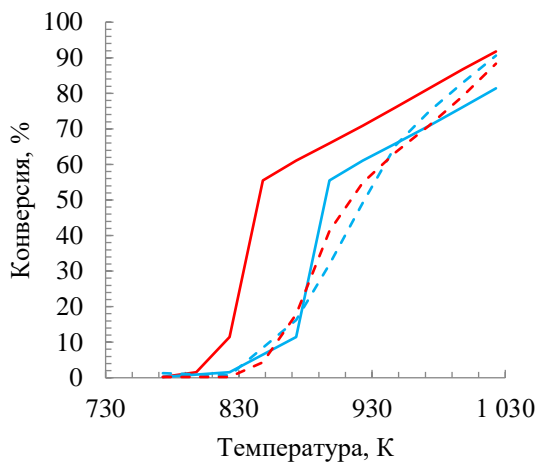
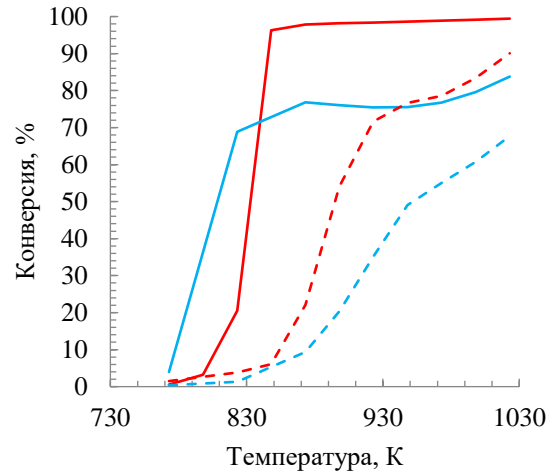


Рисунок 35. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [111]

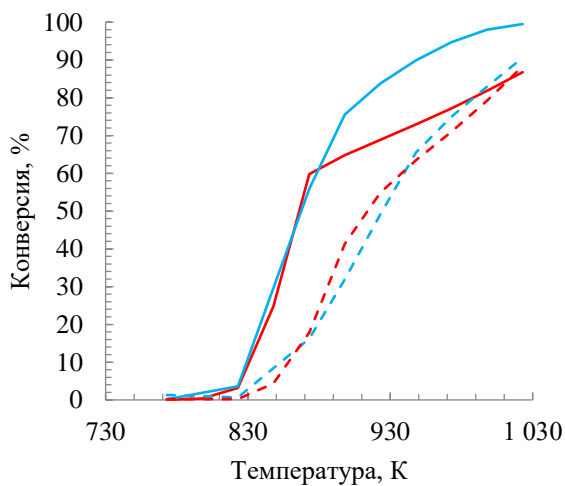


а

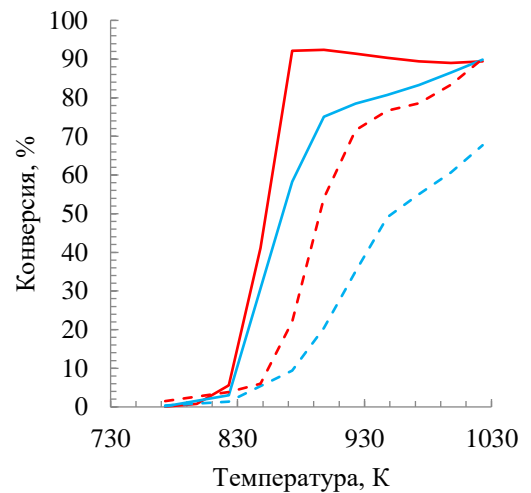


б

Рисунок. 36 Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [103]



а



б

Рисунок 37. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [121]

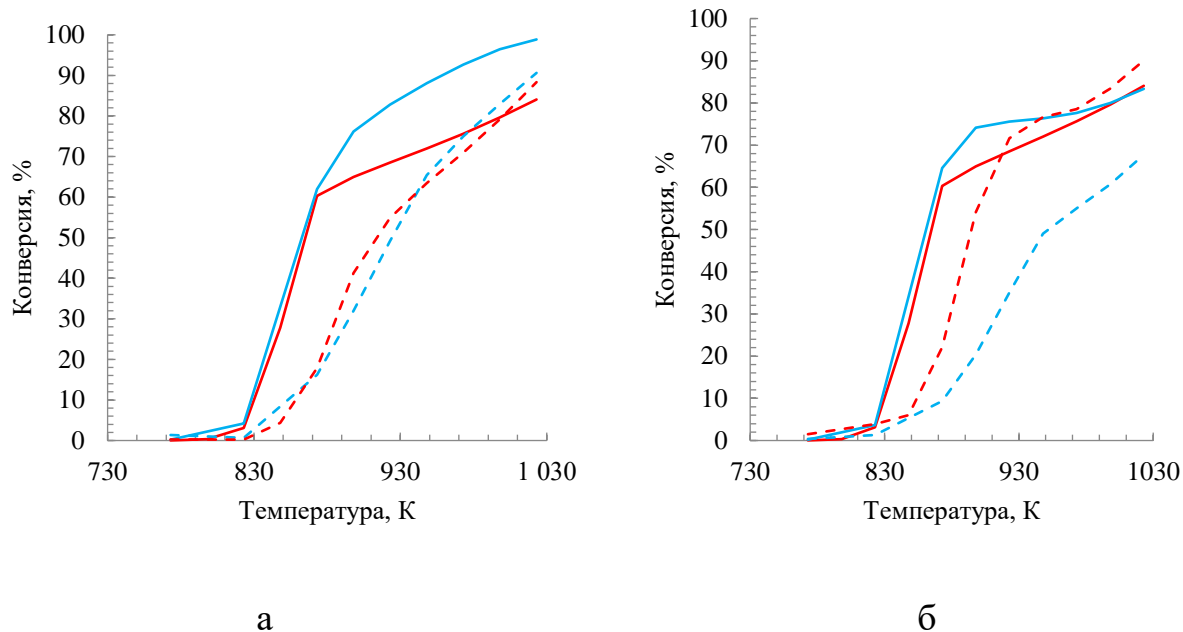


Рисунок 38. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [122]

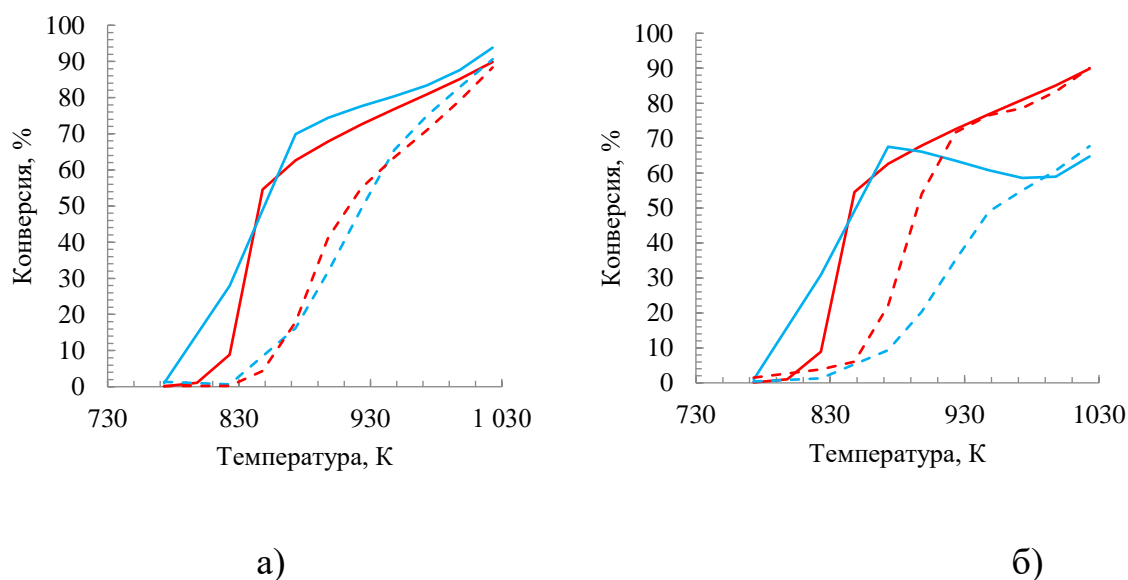


Рисунок 39. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [106–110]

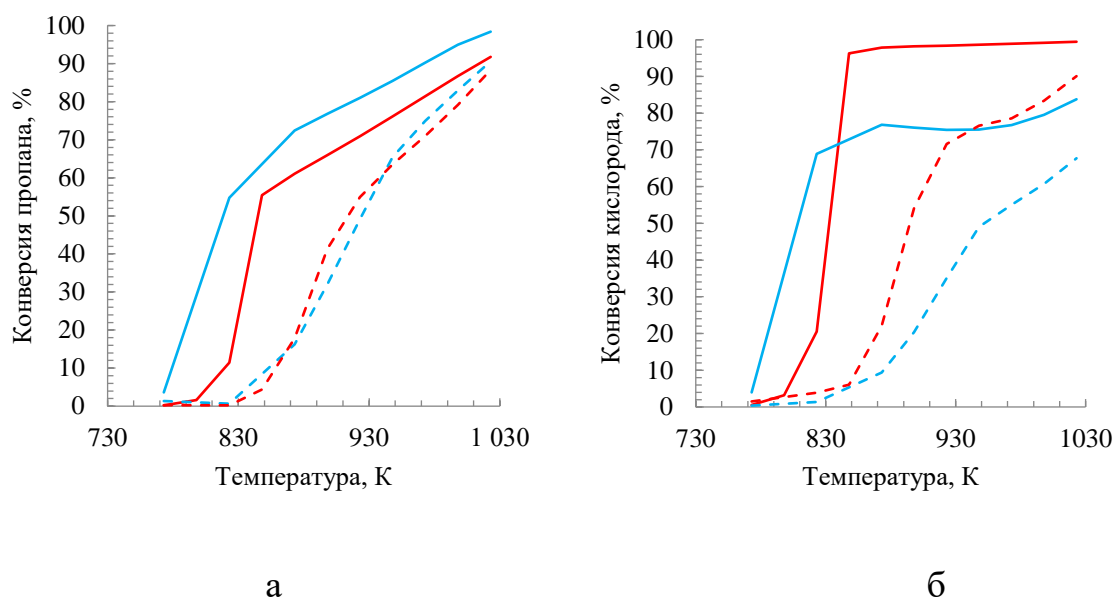


Рисунок 40. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [72]

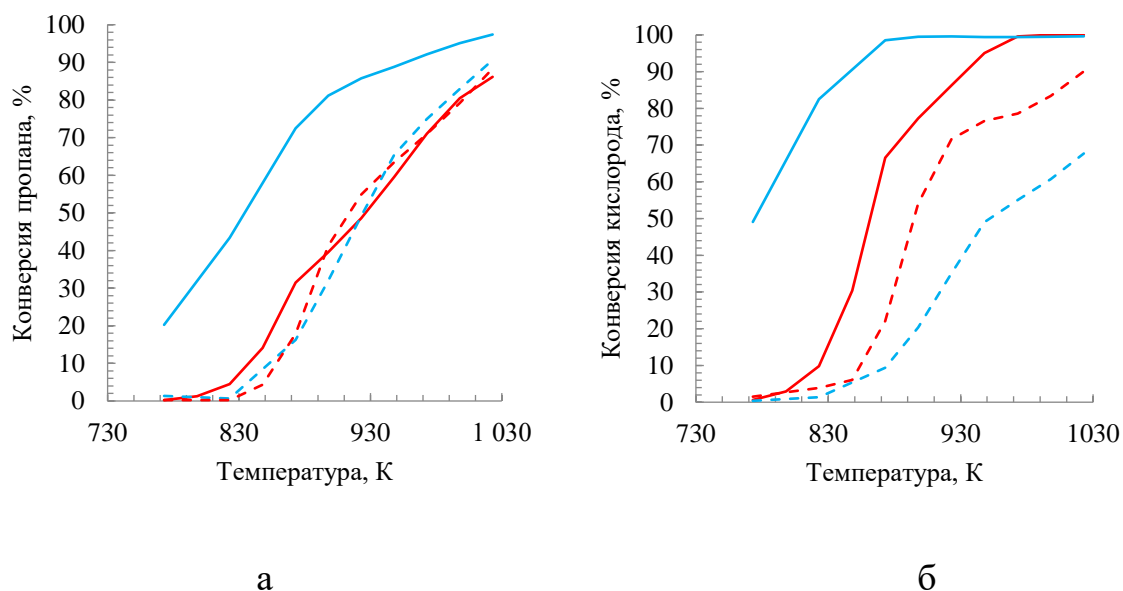


Рисунок 41. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [71]

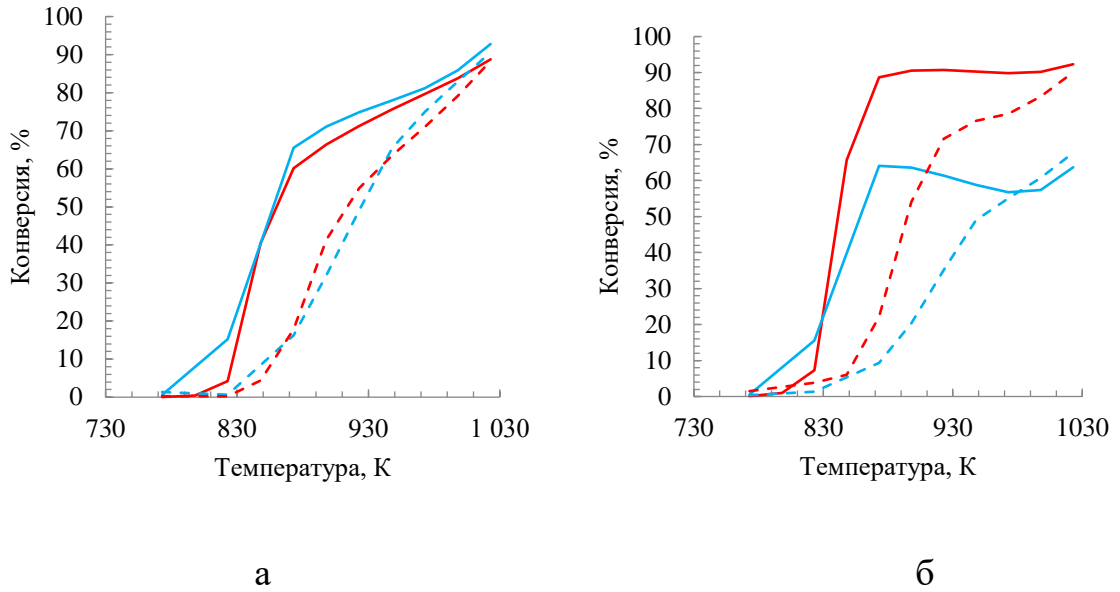


Рисунок 42. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [107–109]

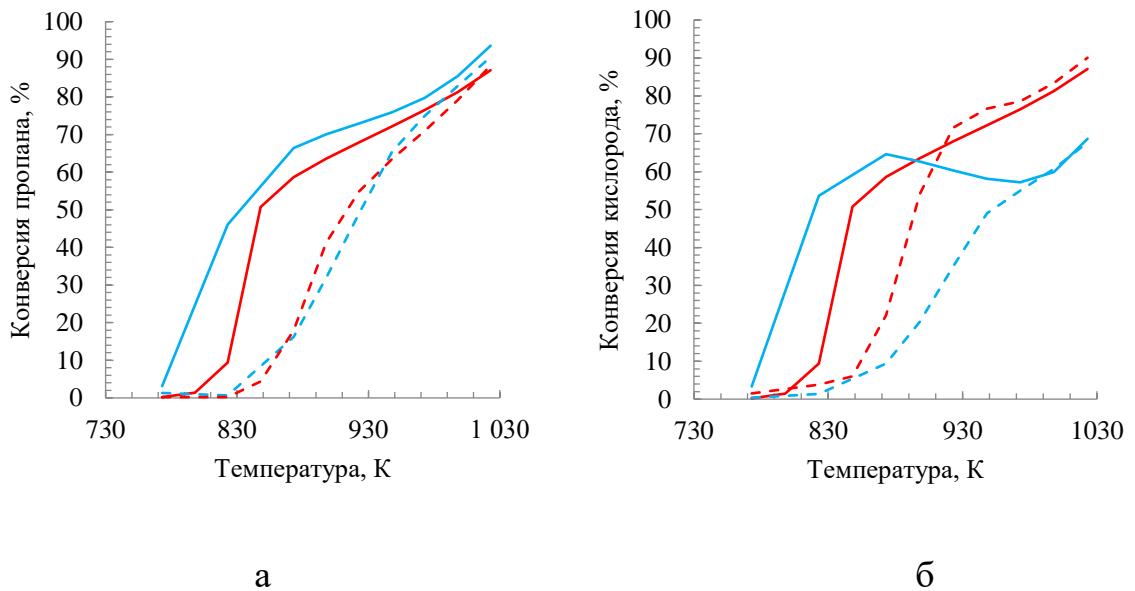


Рисунок 43. Температурные зависимости конверсии в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии) при атмосферном давлении [120]: а – для пропана; б – для кислорода. Пунктирные линии – эксперимент; сплошные линии – моделирование по механизму [107]

отвечает экспериментам, однако этот механизм предпочтительнее, чем механизм Ranzi. Результаты моделирования по механизму NG (см. рисунок 36) показывают ингибирующее действие метана на окислительные процессы. На термические процессы метан подобный эффект практически не оказывает, более того, в среде метана 100%-ная конверсия пропана достигается быстрее, чем в среде азота. Данные результаты качественно соответствуют результатам экспериментов, однако температура начала быстрого роста конверсии пропана и кислорода практически на 50 К ниже экспериментальной.

Моделирование по кинетическому механизму Heptane NUI (см. рисунок 37) показало снижение максимальной конверсии пропана в среде азота по сравнению с экспериментом. Окислительные процессы данным механизмом качественно воспроизвел, однако максимальная конверсия кислорода оказалась выше экспериментальной величины.

Моделирование по Hexane NUI (см. рисунок 38) не показало существенных различий между результатами данного моделирования и результатами моделирования по механизму Heptane NUI (см. рисунок 37).

В случае моделирования с использованием механизма Butane NUI (см. рисунок 39) качественный вид кривых моделирования удовлетворительно совпадает с видом экспериментальных кривых. Однако, как было замечено ранее, температура начала быстрого роста конверсии реагентов оказывается занижена примерно на 50 К.

Ингибирующее действие метана также описывает механизм Methane/Propane (см. рисунок 40), однако при расчетах по данному механизму было замечено, что метан не только ингибирует процессы окисления, но и снижает температуру начала быстрого роста конверсии реагентов практически на 50 К, что наблюдалось и при моделировании температурной зависимости конверсии реагентов.

В механизме UBC (см. рисунок 41) метан, также как и в механизме Ranzi, оказывает промотирующее действие на процесс окислительного крекинга, что снова расходится с экспериментальными результатами.

Результаты моделирования по механизму NG3 (см. рисунок 42) практически совпадает с результатами моделирования с использованием механизма Butane NUI (см. рисунок 41). Идентичные результаты при использовании этих механизмов были ожидаемы, так как их разработкой занимался один и тот же коллектив авторов.

При использовании модели NG2 LOW (см. рисунок 43) также наблюдалось ингибирующее действие метана на процессы окисления. Как и в предыдущих случаях, температура начала быстрого роста конверсии пропана и кислорода оказалась занижена примерно на 50 К. Причиной занижения температуры в разных механизмах является то, что во всех рассмотренных кинетических моделях используется блок реакций с не совсем корректными значениями констант скорости ряда реакций, либо пропущен какой-то важный блок реакций.

Таким образом, при кинетическом моделировании окислительного крекинга пропана наблюдается такое же систематическое отклонение температуры начала быстрого роста конверсии реагентов от экспериментальных результатов, которое имеет место и при моделировании окислительного крекинга этана. Поэтому в газофазный механизм процесса были введены гетерогенные стадии, подробно описанные в п. 3.2.4.

Еще одним интересным эффектом, наблюдаемом на рисунках 34 – 43 является то, что в двух средах – в азоте и в метане – зависимости конверсии пропана от температуры примерно одинаковые, в то время как для кислорода они сильно различаются. Такое возможно при сочетании нескольких важных условий, одним из которых является изменение распределения продуктов превращения в присутствии метана – резкое снижение образования оксидов углерода (см. рисунок 44), что наблюдалось и в работе [123].

3.3.5 Результаты моделирования окислительного крекинга пропана с использованием дополненного кинетического механизма

Механизм NuigMech 1.1 был дополнен гетерогенными реакциями, аналогично тому, как это было сделано для механизма окислительного крекинга этана. На рисунках 45–48 представлена зависимость конверсии реагентов и основных продуктов при окискрекинге пропана от температуры: экспериментальные значения, результаты кинетического моделирования по механизму Nuigmech 1.1 и по этому же механизму, дополненному гетерогенными стадиями. Давление $P = 1$ атм, составы смеси на входе в реактор:

$$C_3H_8 / O_2 / N_2 = 0.0459 / 0.0249 / 0.9292, \quad (64)$$

$$C_3H_8 / O_2 / N_2 = 0.0465 / 0.0505 / 0.903, \quad (65)$$

время пребывания $t = 2.1$ с.

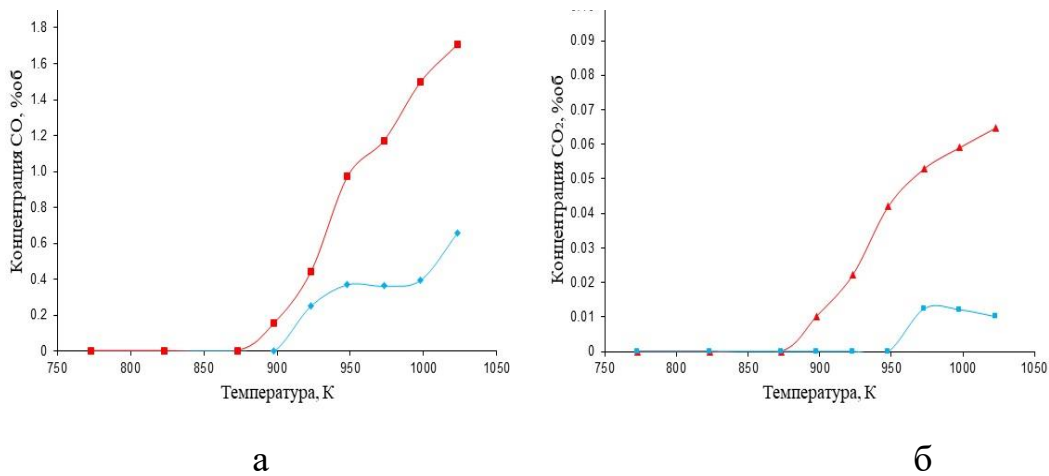


Рисунок 44. Температурные зависимости образования оксидов углерода при окискрекинге пропана в среде азота (красные линии) и метана (голубые линии): а – CO; б – CO₂. Начальные концентрации реагентов: $[C_3H_8]_0 = 4.5\%$, $[O_2]_0 = 2.5\%$, остальное азот (метан). Давление $P=1$ атм, время пребывания $t=2$ с

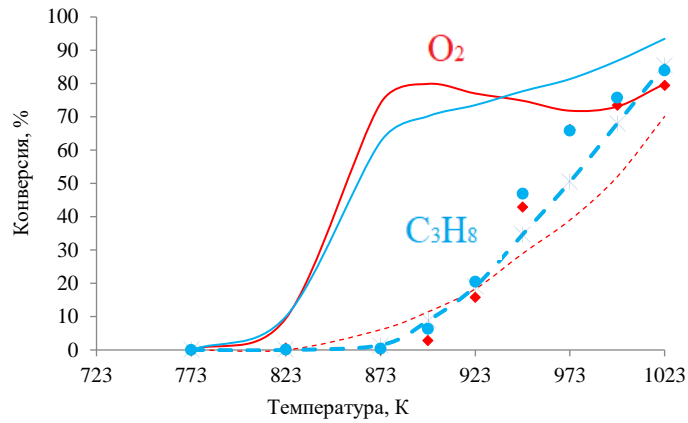


Рисунок 45. Температурная зависимость конверсии реагентов при окискрекинге пропана [120]. Символы – экспериментальные результаты. Сплошная и штрихованная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. $P = 1$ атм. Состав смеси на входе в реактор (64), время пребывания $t = 2.1$ с

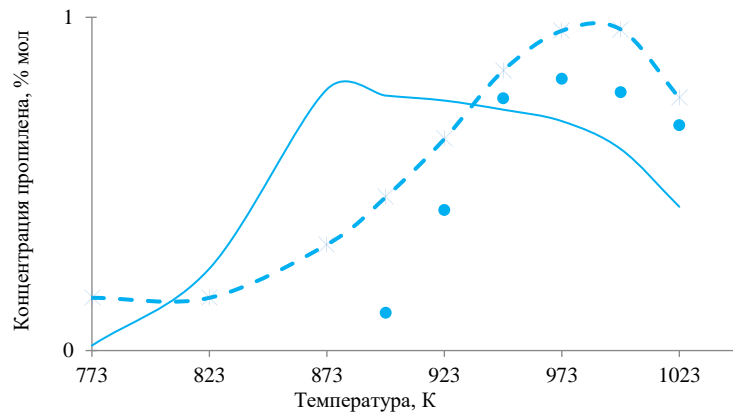


Рисунок 46. Температурная зависимость концентрации пропилена при окискрекинге пропана [124]. Символы – экспериментальные результаты. Сплошная и штрихованная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. $P = 1$ атм. Состав смеси на входе в реактор (64), время пребывания $t = 2.1$ с

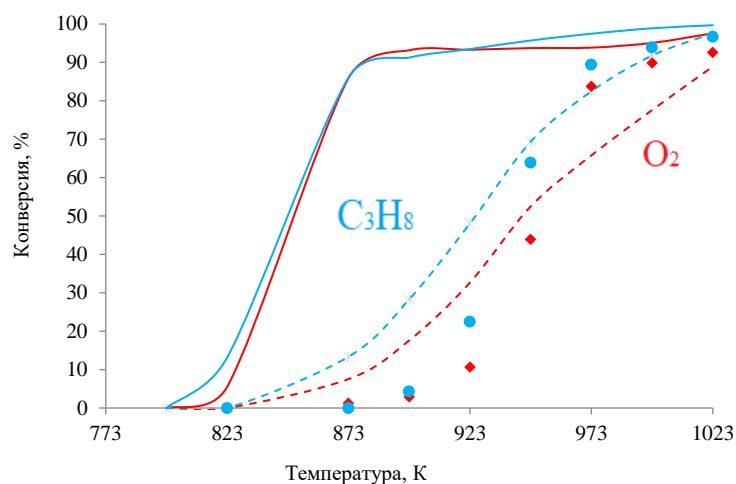


Рисунок 47. Температурная зависимость конверсии реагентов при окискрекинге пропана [120]. Символы – экспериментальные результаты. Сплошная и штрихованная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. $P = 1$ атм. Состав смеси на входе в реактор (65), время пребывания $t = 2.1$ с

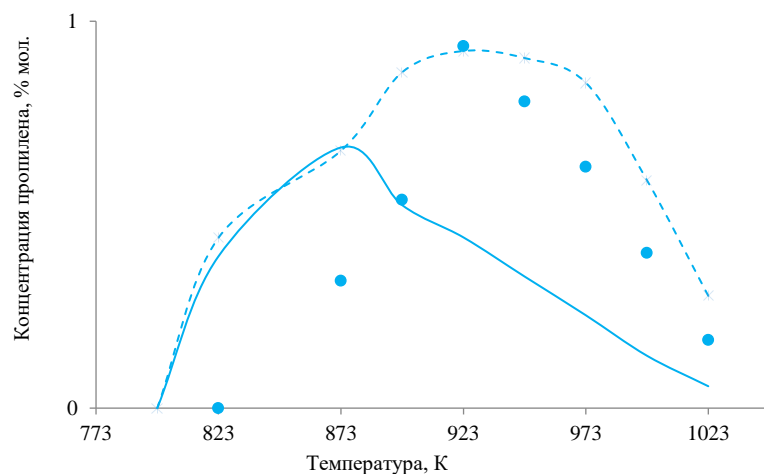


Рисунок 48. Температурная зависимость концентрации пропилена при окискрекинге пропана [120]. Символы – экспериментальные результаты. Сплошная и штрихованная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. $P = 1$ атм. Состав смеси на входе в реактор (65), время пребывания $t = 2.1$ с

Эксперименты по оксикрекингу пропана были проведены также при повышенном давлении. На рисунке 49 представлены температурные зависимости концентраций реагентов при оксикрекинге пропана: экспериментальные значения, результаты кинетического моделирования по механизму Nuigmech 1.1 и по нему же, дополненному гетерогенными стадиями при давлении $P = 1$ атм и $P = 3$ атм. Состав смеси на входе в реактор (65), время пребывания $t = 2.1$ с. Увеличение давления до $P = 3$ атм снижает температуру начала быстрого расходования реагентов примерно на 50К. Данные моделирования воспроизводят этот эффект, однако, как и в случае с этаном, температура оказывается ниже, чем наблюдалось в эксперименте. При повышении давления модель, дополненная гетерогенными реакциями, показывает хорошее согласие данных экспериментов с результатами моделирования. Таким образом, получилась хорошая сходимость результатов моделирования с экспериментами. Результаты моделирования с учетом гетерогенных процессов на поверхности реактора показывают хорошее

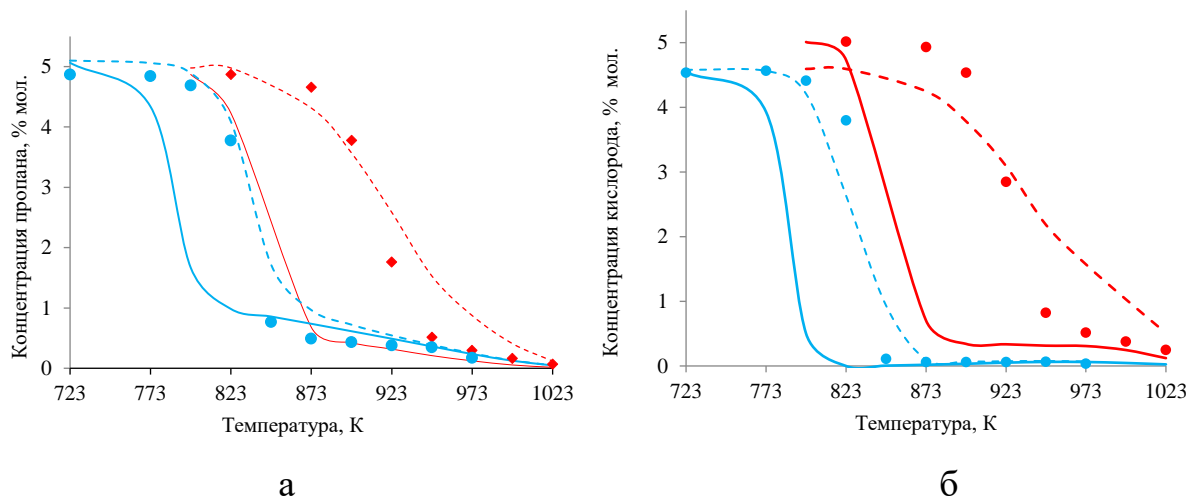


Рисунок 49. Температурная зависимость концентрации при оксикрекинге пропана [1, 120] для: а – пропана; б - кислорода. Символы – экспериментальные результаты. Пунктирная и сплошная линии – результаты численного моделирования с учетом реакций на поверхности реактора и без их учета. Красные – $P = 1$ атм; синие – $P = 3$ атм. Состав смеси на входе в реактор (65), время пребывания $t = 2.1$ с

согласие и в случае оксикрекинга пропана. Расчетная температура начала быстрого увеличения конверсии реагентов и концентрации продуктов повысилась практически до экспериментального значения. Это указывает на необходимость учета влияния гетерогенных реакций для количественно описания окислительного крекинга ЛА в реакторах лабораторного масштаба.

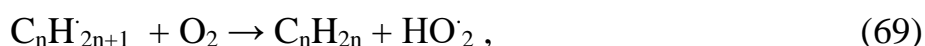
3.4 Заключение к главе 3

Проведенный анализ окисления метана, этана, пропана и пиролиза этана и пропана позволяет сделать вывод о том, что среди многообразия кинетических моделей в литературе только некоторые из них удовлетворительно описывают данные процессы. При моделировании необходимо учитывать влияние гетерогенных реакций для количественно описания окислительного крекинга ЛА в реакторах лабораторного масштаба.

Установлено, что в случае окислительного крекинга наблюдается более сильная зависимость скорости от давления по сравнению с пиролизом. Проведенный анализ чувствительности позволяет предположить, что данное различие связано с тем, что в случае окислительных процессов при атмосферном давлении основной маршрут разветвления цепи это реакции:



где $n = 1$ или 2 . При увеличении давления начинает расти вклад реакции образования перекисного радикала, в следствие чего возрастает и концентрация перекиси водорода, распад которой в данных условиях создает дополнительный маршрут разветвления цепи:



что в случае пиролиза наблюдаться не может.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов пиролиза ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–15 атм). Показано, что в указанных диапазонах при термическом пиролизе ЛА давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта. С ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов.

2. Выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов окискрекинга ЛА (этана и пропана) в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) и давлений (1–3 атм). С ростом давления снижается температура начала быстрой конверсии реагентов. В присутствии метана наблюдается резкое снижение образования оксидов углерода.

3. Проведен анализ имеющихся в литературе кинетических механизмов, используемых для описания процессов окислительной конверсии ЛА. Установлено, что наиболее корректно эти процессы описывают механизмы NuigMech 1.1 и Ranzi.

4. Разработана методика учета гетерогенных процессов на поверхности реактора. Показано, что дополнение механизмов NuigMech 1.1 и Ranzi блоком гетерогенных реакций с участием кислородсодержащих соединений в рассматриваемых условиях позволяет добиться количественного соответствия результатов моделирования экспериментальным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С., Дмитрук А.С., Никитин А.В. Влияние давления на закономерности окислительного крекинга легких алканов C₂-C₄ // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2016. — № 10. — С. 2405–2410.
2. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Шмелев В.М., Седов И.В., Шаповалова О.В., Фокин И.Г., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Тарасов А.И., Дмитрук А.С., Тимофеев К.А. Новые процессы малотоннажной переработки углеводородных газов // Горение и взрыв. — 2015. — Т. 8. — С. 71–79.
3. URL: <https://www.lukoil.ru/FileSystem/9/115721.pdf> (дата обращения 23.12.2022)
4. Fukuhara C., Igarashi, A. Performance simulation of a wall-type reactor in which exothermic and endothermic reactions proceed simultaneously, comparing with that of a fixed-bed reactor // Chemical engineering science. — 2005. — V. 60. — P. 6824–6834.
5. Kolios G., Frauhammer J., Eigenberger G. Efficient reactor concepts for coupling of endothermic and exothermic reactions // Chemical engineering science. — 2001. — V. 56, № 9. — P. 1505—1510.
6. Frolov S.M., Basevich V.Y., Neuhaus M.G., Tatschl R. A joint velocity-scalar PDF method for modeling premixed and non-premixed combustion // Advanced computation and analysis of combustion — Ed. by G.D. Roy, S.M. Frolov, P. Givi. / Moscow: ENAS Publishing, 1997. — P. 537–562. — XXX p.
7. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — Москва: Академия Наук СССР, 1954. — 354 с.
8. Deutschmann O., Schwiedernoch R., Maier L. I., Chatterjee D. Natural gas conversion in monolithic catalysts: interaction of chemical reactions and transport phenomena // Studies in Surface Science and Catalysis. — 2001. — V. 136. — P. 251–258.

9. Синев М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н. Гетерогенные реакции свободных радикалов в процессах окисления // *Успехи химии*. — 1995. — Т. 64, № 4. — С. 383–389.
10. Sinev M., Arutyunov V., Romanents A. Kinetic models of C₁–C₄ alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments // *Advances in Chemical Engineering*. — 2007. — V. 32. — P. 167–258.
11. Gardiner W.C. *Combustion chemistry*. — New York: Springer-Verlag, 1984. — 509 p.
12. Tsang W., Hampson R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds// *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.— 1986. — V. 15. — P. 1087–1279.
13. Gardiner W.C. *Combustion Chemistry* // Chapter 5. Rate coefficients in the C/H/O system. — Ed. by J. Warnatz / New York: Springer, 1984. — P. 197–360. — 509 p.
14. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. Москва: Издательство АН СССР, 1960. — 497 с.
15. Pfefferle L.D., Griffin T.A., Winter M., Crosley D.R., Dyer M.J. The influence of catalytic activity on the ignition of boundary layer flows Part I: Hydroxyl radical measurements // *Combustion and Flame*. — 1989. — V. 76. — P. 325–338.
16. Garibyan T.A., Margolis L.Y. Heterogeneous-homogeneous mechanism of catalytic oxidation // *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. — 1989. — V. 31, № 4. — P. 355–384.
17. Pfefferle L.D., Griffin T.A., Winter M. Planar laser-induced fluorescence of OH in a chemically reacting boundary layer // *Applied Optics*. — 1988. — V. 27, № 15. — P. 3197–3202.
18. Варданян И.А., Налбандян А.Б. Новое в механизме газофазного окисления альдегидов // *Успехи химии*. — 1985. — Т.54, №6. — С.903 – 922.

19. Pfefferle L.D., Pfefferle W.C. Catalysis in combustion // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. — 1987. — V. 29, № 2–3. — P. 219–267.

20. Pat. 3928961 US. Catalytically-supported thermal combustion / W.C. Pfefferle; priority 13.05.1971; publ. 30.12.1975.

21. Dyer M.J., Pfefferle L.D., Crosley D.R. Laser-induced fluorescence measurement of oxygen atoms above a catalytic combustor surface // *Applied Optics*. — 1990. — V. 29, № 1. — P. 111 – 118.

22. Азатян В.В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности // *Успехи химии*. — 1985. — Т. 54, № 1. — С. 33–60.

23. Радциг В.А., Быстриков А.В. Исследование химически активных центров на поверхности кварца методом ЭПР // *Кинетика и катализ*. — 1978. — Т.19, № 3. — С.713–718.

24. Радциг В.А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца. Взаимодействие с молекулами H_2 и D_2 // *Кинетика и катализ*. — 1979. — Т.20, № 2. — С.456–464.

25. Radtsig V.A., Bobychev A.A. Twofold coordinated Si and Ge atoms and "hydrogen" paramagnetic centers in amorphous SiO_2 and GeO_2 // *Physica Status Solidi (B)*. — 1986. — V.133. — P. 621–627.

26. Амосов А.В., Корниенко Л.С., Морозова И.О., Рыбалтовский А.О., Чернов Г.В. Термо- и фотостимулированный пострadiационный процесс образования и разрушения пероксирадикалов в кварцевом стекле // *Физика и химия стекла*. — 1985. — Т.2, № 5. — С.613–618.

27. Griscom D. L. Defect structure of glasses. Some outstanding questions in regard to vitreous silica // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1985. — V. 73. — P. 51–77.

28. Miller J.A., Klippenstein S. J. The reaction between ethyl and molecular oxygen II: further analysis // *International journal of chemical kinetics*. — 2001. — V. 33, № 11. — P. 654–668.

29. Маркевич Е.А., Козлов С.Н., Александров Е.Н., Кузнецов Н.М.. Сравнительный анализ механизмов гетерогенных стадий реакций окисления водорода и метана // Химическая физика. — 2014. — Т. 33, № 6. — С. 47–52.
30. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели // Кинетика и катализ. — 1988. — Т. 29, № 1. — С. 7–14.
31. Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. Участие предварительно адсорбированных атомов водорода в развитии реакционных цепей горения дейтерия // Журнал физической химии. — 2005. — Т. 79, № 3. — С. 397–402.
32. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — Москва: Химия, 1985. — 592 с.
33. Troe J. Predictive possibilities of unimolecular rate theory // The Journal of Physical Chemistry. — 1979. — V. 83, № 7. — P.114–126.
34. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1992. — V. 21. — P.411–734.
35. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозафных реакций. — Москва: Наука, 1970. — 351 с.
36. Tsang W., Hampson R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1986. — V. 15. — P.1087–1279.
37. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just T., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R.W., Warnatz. J. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1994. — V. 23. — P.847–1033.
38. Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T. Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric

chemistry: Supplement I. Codata task group on chemical kinetics // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1982. — V. 11. — P.327–496.

39. Baulch D.L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Troe J., Watson R. T. J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Organic species. Supplement VII // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 1999. — V. 28, № 2. — P. 191–394.

40. O'Connor R. P., Schmidt L. D., Deutschmann O. Simulating cyclohexane millisecond oxidation: Coupled chemistry and fluid dynamics // *Reactors, Kinetics, and Catalysis*. — 2002. — V. 48, № 6 — P. 1241–1256.

41. Xu W., Fan H. Kinetics of reaction $RH + O_2 = R + HO_2$ (RH = normal C_1 – C_{14} alkanes): A DFT investigation // *Fuel*. — 2018. — V.234, №15. —P. 1165–1172.

42. Williams F.A. Overview of asymptotic for methane flames // *Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames*. — Ed. by M.D. Smooke / Berlin: Springer-Verlag, 1991. —P. 68–85. — 248 p.

43. Франк–Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— Москва: Наука, 1987. — 502 с.

44. Satterfield C.N. *Heterogeneous catalysis in practice*.— New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. — 416 p.

45. Киперман С.Л. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе*.— Москва: Химия, 1979. — 356 с.

46. Sinev M. Y. Modeling of oxidative transformations of light alkanes over heterogeneous catalysts // *Russian Journal of Physical Chemistry B*.— 2007.— V. 1, №4.— P. 412–433.

47. Warth V., Stef N., Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Scacchi G., Côme G.M. Computer-aided design of gas-phase mechanisms – Application to the modeling of normal butane oxidation // *Combustion and Flame*. — 1998. — V. 114, №1–2. — P. 81–102.

48. Chevalier C., Warnatz J., Melenk H. Automatic generation of reaction mechanism for the description of the oxidation of higher hydrocarbons// *Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics*. — 1990. — V. 94. — P. 1362–1367.

49. Ranzi E., Faravelli T., Guffuri P., Goldaniga A. A primary pyrolysis and oxidation reactions of linear and branched alkanes // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 1997. — V. 36, №8. — P. 3336–3344.

50. Baerns M., Zanthoff H. Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 1990. - V. 29, № 1. - P. 2–10.

51. Mccarty J.G., McEwen A.B., Quinlan M.A. Models of the direct catalytic partial oxidation of light alkanes // *Studies in Surface Science and Catalysis*. - 1990.- V. 55. - P. 405-415.

52. Веденеев В.И., Арутюнов В.С., Басевич В.Я. Моделирование газофазного окисления метана: кинетический предел выхода этана и этилена при окислительной конденсации метана // *Химическая физика*. —1997. — Т. 16, № 3. — С. 76–91.

53. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. Прямое газофазное окисление природного газа при высоких давлениях в метанол и другие оксигенаты // *Успехи химии*. — 1996. — Т. 65, № 3 .— P. 211–241. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана.— Москва: Наука, 1998. — 361 с.

54. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана.— Москва: Наука, 1998. — 361 с.

55. Arutyunov V.S. Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes // *Journal of Natural Gas Chemistry*. — 2004. — V. 13, № 1. — P. 10–22.

56. Соколов О.В., Парфенов Ю.В., Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. Исследование холодно-пламенных явлений при

самовоспламенении метан-кислородных смесей // Известия Академии наук. Серия химическая. — 1996. — Т. 45, № 10. — С. 2445–2449.

57. URL: <http://www.me.berkeley.edu/grimech/> (дата обращения 04.01.2023)

58. Борисов А.А., Скачков Г.И., Трошин К.Я. Кинетика воспламенения и горения простейших углеводородных топлив C_1 - C_3 в воздушных смесях // Химическая физика. — 1999. — Т. 18, №9. — С. 45–53.

59. Curran H.J. Detailed chemical kinetic modelling. Is there life after Gri-Mech 3.0? // American Chemical Society: Division of Fuel Chemistry. — 2004. — V. 49. — P. 263–264.

60. Green W.H., Barton P.I., Bhattacharjee B., Matheu D.M., Schwer D.A., Song J., Sumathi R., Carstensen H.H., Dean A.M., Grenda J.M. Computer construction of detailed chemical kinetic models for gas-phase reactors // Industrial and Engineering Chemistry Research. — 2001. — V. 40, № 23. — P. 5362–5370.

61. West Z., Zabarnick S., Striebich R. Determination of hydroperoxides in jet fuel via reaction with triphenylphosphine // Industrial and engineering chemistry research. — 2005. — V. 44, № 10. — P. 3377–3383.

62. Okino M.S., Mavrovouniotis M.L. Simplification of mathematical models of chemical reaction systems // Chemical Reviews. — 1998. — V. 98, № 2. — P. 391–408.

63. Buda F., Bounaceur R., Warth V., Glaude P.A., Bournet R., Battin-Leclerc F. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C_4 to C_{10} between 600 K and 1200 K // Combustion and Flame. — 2005. — V. 142, № 1. — P.170–186.

64. URL: https://www.kintechlab.com/uploads/media/Webinar_CWBReduction_Rus.pdf (Дата обращения 24.03.2023)

65. Goussis. D.A. On the construction and use of reduced chemical kinetic mechanisms produced on the basis of given algebraic relations // Journal of Computational Physics. —1996. — V. 128. —P. 261-273.

66. Лебедев А. В., Окунь М. В., Баранов А. Е., Деминский М. А., Потапкин Б. В. Систематическая процедура упрощения кинетических механизмов химических процессов//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. — 2010. — Т. 10.—<http://chemphys.edu.ru/issues/2010-10/articles/335/>

67. URL: <http://kinetics.nist.gov> (Дата обращения 02.12.2022)

68. Knyazev V.D., Tsang W. Incorporation of non-steady-state unimolecular and chemically activated kinetics into complex kinetics schemes. 1. Isothermal kinetics at constant pressure // *The Journal of Physical Chemistry A* - 1999. — V. 103, № 20. — P. 3944–3954.

69. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — Москва: Высшая школа, 1984. — 463 с.

70. Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., Potapkin B. Chemical Workbench—integrated environment for materials science // *Computational Materials Science*. — 2003. — V. 28, № 2. — P. 169-178.

71. Huang J., Bushe W.K. Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine relevant conditions // *Combustion and Flame*. — 2006. — V. 144, № 1. — P. 74–88.

72. Petersen E.L., Kalitan D.M., Simmons S., Bourque G., Curran H. J., Simmie J.M. Methane/propane oxidation at high pressures: experimental and detailed chemical kinetic modeling // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2007. — V. 31. — P. 447–454.

73. URL: <https://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>

74. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combustion and Flame*. — 2002. — V. 129, № 3. — P. 253–280.

75. Hunter T.B., Litzinger T.A., Wang H., Frenklach M. Ethane oxidation at elevated pressures in the intermediate temperature regime: experiments and modelling // *Combustion and Flame*. — 1996. — V. 104, № 4. — P. 505–523.

76. Frenklach M., Bornside D.E. Shock-initiated ignition in methane-propane mixtures // *Combustion and Flame*. — 1984. — V. 56, № 1. — P. 1–27.

77. Westbrook C.K., Dryer F.L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 1984. — V. 10, № 1. — P. 1–57.

78. Srinivasan N.K., Su M.C., Sutherland J.W., Michael J.V.J. Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for $\text{CH}_3 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$, and $\text{OH} + \text{O}_2$ // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2005. — V. 109. — P. 7902–7914.

79. Dagaut P., Dayma G. Hydrogen-enriched natural gas blend oxidation under high-pressure conditions: Experimental and detailed chemical kinetic modelling // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2006. — V. 31, № 4. — P. 505–515.

80. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation // *Combustion and Flame*. — 1998. — V. 114, № 1–2. — P. 149–177.

81. Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation // *Combustion and Flame*. — 2002. — V. 129, № 3. — P. 253–280.

82. Martinez S., Baigmohammadi M., Patel V., Panigrahy S., Sahu A. B., Nagaraja S. S., Ramalingam A., Abd El-Sabor M., Somers K., Heufer K. A., Pekalski A., Curran H. J. An experimental and kinetic modeling study of the ignition delay characteristics of binary blends of ethane/propane and ethylene/propane in multiple shock tubes and rapid compression machines over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution // *Combustion and Flame*. — 2021. — V. 228, № 3. — P. 401–414.

83. Healy D., Curran H.J., Simmie J.M., Kalitan D.M., Zinner C. M., Barrett A.B., Petersen E.L., Bourque G. Methane/ethane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures // *Combustion and Flame*. — 2008. — V. 155, № 3. — P. 441–448.

84. Healy D., Curran H.J., Dooley S., Simmie J.M., Kalitan D.M., Petersen E.L., Bourque G. Methane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures // *Combustion and Flame*. — 2008. — V. 155, № 3. — P. 451–461.

85. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C₁-C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // *Energy and Fuels*. — 2010. — V. 24, № 3. — P. 1521–1528.

86. Zsély I. G., Nagy T., Simmie J. M., Curran H. J. Reduction of a detailed kinetic model for the ignition of methane/propane mixtures at gas turbine conditions using simulation error minimization methods // *Combustion and Flame*. — 2011. — V. 158, № 8. — P. 1469–1479.

87. Aul C.J., Metcalfe W.K., Burke S.M., Curran H.J., Petersen E.L. Ignition and kinetic modeling of methane and ethane fuel blends with oxygen: a design of experiments approach // *Combustion and Flame*. — 2013. — V. 160, № 7. — P. 1153–1167.

88. Ramalingam A.K., Zhang K., Dhongde A., Lauer S., Curran H.J., Heufer A.K. An RCM experimental and modeling study of CH₄ and CH₄/C₂H₆ oxidation at pressures up to 160 bar // *Fuel*. — 2017. — V. 206. — P. 325–333.

89. Baigmohammadi M., Patel V., Nagaraja S., Ramalingam A., Martinez S., Panigrahy S., Mohamed A., Somers K.P., Burke U., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J. A comprehensive experimental and modeling study of ignition delay time characteristics of binary blended C₁–C₂ alkanes-alkenes over a wide range of temperatures, pressures, equivalence ratios, and dilutions // *Energy and Fuels*. — 2020. — V. 34, № 7. — P. 8808–8823.

90. Abd El-Sabor M. A., Panigrahy S., Sahu A.B., Bourque G., Curran H.J. An experimental and modeling study of the auto-ignition of natural gas blends containing C₁–C₇ n-alkanes // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2021. — V. 38. — P. 365–373.

91. Martinez S., Baigmohammadi M., Patel V., Panigrahy S., Sahu A. B., Nagaraja S., Ramalingam A., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J. A comprehensive experimental and modeling study of the ignition delay time characteristics of ternary and quaternary blends of methane, ethane, ethylene, and propane over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution. *Combustion and Flame*. — 2021. — V. 234. — 111626: 1–13.

92. Lodeng R, Lindvag O.A., Soraker P., Roterund P. T., Onsager O. T. Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. — 1995. — V. 34, № 4. — P. 1044–1069.

93. Marinov N.M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation // *International journal of chemical kinetics*. — 1999. — V. 31, № 3. — P. 183–220.

94. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д., Власов П.А., Озерский А.В., Дмитрук А.С., Арутюнов А.В., Арутюнов В.С. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // *Горение и взрыв*. — 2018. — Т. 11, № 1. — С. 19–26.

95. Lindstedt R.P., Meyer M.P. A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation // *Proceedings of the Combustion Institute*. — 2002. — V. 29. — P. 1395–1402.

96. URL: <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html> (дата обращения 02.12.2022).

97. URL: <https://c3.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads> (дата обращения 02.12.2022)

98. Coppens F.H.V., Ruyck J., Konnov A.A. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ // *Combustion and Flame*. — 2007. — V. 149, № 4. — P. 409–417.

99. Rasmussen C.L., Jacobsen J.G., Glarborg P. Experimental measurements and kinetic modeling of CH_4/O_2 and $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ conversion at high pressure // *International Journal of Chemical Kinetics*. — 2008. — V. 40, № 12. — P. 778–807.

100. URL:<http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html> (дата обращения 04.12.2022)

101. URL: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00772058/1e/Supplemental_data_2.txt (дата обращения 04.12.2022).

102. Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A. P., Law C.K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // *Progress in Energy and Combustion Science*.— 2012. — V. 38, № 4. — P. 468–501.

103. Burke U., Metcalfe W.K., Burke S.M., Heufer K.A., Dagaut P., Curran H.J. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol // *Combustion and Flame*. — 2016. — V. 165. — P. 125–136.

104. Паланкочева А.С., Зимин Я.С., Захаров А.А., Арутюнов В.С. Пиролиз этана и пропана в диапазоне температур 773 – 1023 К // *Кинетика и катализ*. — 2022. — Т. 63, № 3. — С. 288–293.

105. Zabetta, C.E.; Hupa M. A detailed kinetic mechanism including methanol and nitrogen pollutants relevant to the gas-phase combustion and pyrolysis of biomass-derived fuels // *Combustion and Flame*. — 2008. — V. 152, № 1–2. — P. 14–27.

106. Healy D., Kopp M.M., Polley N.L., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Methane/n-butane ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations // *Energy and Fuels*. — 2010. — V. 24, № 3. — P.1617–1627.

107. Donato N., Aul C., Petersen E., Zinner C., Curran H., Bourque G. Ignition and oxidation of 50/50 butane isomer blends // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. — 2010. — V. 132, № 5. — P. 1–9.

108. Healy D., Donato N.S., Aul C.J., Petersen E.L., Zinner C.M., Bourque G., Curran H.J. n-Butane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic modeling // *Combustion and Flame*. — 2010. — V. 157, № 8. — P. 1526–1539.

109. Healy D., Donato N.S., Aul C.J., Petersen E.L., Zinner C.M., Bourque G., Curran H.J. Isobutane ignition delay time measurements at high pressure and detailed chemical kinetic modeling // *Combustion and Flame*. — 2010. — V.157, № 8. — P. 1540–1551.

110. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C₁–C₅ alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures // *Energy and Fuels*. — 2010. — V. 24, № 3. — P. 1521–1528.

111. URL: <http://maeweb.ucsd.edu/~combustion/cermech/> (дата обращения: 01.12.2022)

112. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов C₂–C₅ // *Горение и взрыв*. — 2016. — Т. 9, № 2. — С. 23–30.

113. Паланкоева А.С., Зимин Я.С., Брюков М.Г., Беляев А.А., Арутюнов В.С. О влиянии давления и гетерогенных процессов на пиролиз и окислительный крекинг легких алканов // *Горение и взрыв*. — 2021. — Т. 14, № 4. — С. 42–50.

114. Hartman J. R., Famil-Ghiriha J., Ring M. A., O'neal H. E.//Stoichiometry and possible mechanism of SiH₄-O₂ explosions//*Combustion and flame*. — 1987. — V.68. — P. 43–56.

115 Bri'ten J.A., Tong J., Westbrook C. K. A numerical study of silane combustion // *Twenty-third symposium (international) on combustion*. — 1990. — P. 195–202.

116. Попов П. В. // Диффузия.— Москва: МФТИ. — 2016. — 94 с.
117. Sinev M.Y. Modeling of oxidative transformations of light alkanes over heterogeneous catalysts // Russian journal of physical chemistry B. — 2007. — V. 1, № 4. — P. 412–433.
118. Савельев И.В. Курс общей физики, том I. Механика, колебания и волны, молекулярная физика. — Москва: Наука, 1970. — 511 с.
119. Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Парциальное окисление этана в диапазоне температур 773–1023 К // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62, № 6. — С. 666–677.
120. Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Окислительный крекинг пропана в проточном лабораторном реакторе // Химическая физика. — 2022. — Т. 41, № 6. — С. 7–14.
121. Zhang K., Banyon C., Togbé C., Dagaut P., Bugler J., Curran H. J. An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation // Combustion and Flame.— 2015.— V.162, №11.— P. 4194–4207.
122. Zhang K., Banyon C., Bugler J., Curran H.J., Rodriguez A., Herbinet O., Battin-Leclerc F., B'Chir C., Heufer K.A. An updated experimental and kinetic modeling study of n-heptane oxidation // Combustion and Flame.— 2016.— V. 172.— P. 116–135.
123. Lomonosov V., Gordienko Y., Ponomareva E., Sinev M. Kinetic conjugation effects in oxidation of C₁-C₂ hydrocarbons: Experiment and modeling // Chemical Engineering Journal. — 2019. — V. 370. — P. 1210 – 1217.
124. Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С. Кинетическое моделирование окисления пропана при температурах 700–1100 К // Химическая физика. — 2022. — Т. 41, № 11. — С. 3–14.