

Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление газохимии и энергетики

© В.С. Арутюнов,^{1,2} А.В. Никитин,^{1,2} Л.Н. Стрекова,¹ В.И. Савченко,² И.В. Седов,² А.В. Озерский,^{1,2}
Я.С. Зимин^{1,2}

¹ Федеральное исследовательское учреждение химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991 Москва, Россия

² Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: v_arutyunov@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 18 октября 2020 г.

Принято к публикации 22 октября 2020 г.

Представлены базовые принципы новой технологии некаталитического окислительного риформинга углеводородных газов в синтез-газ и водород, основанной на горении богатых углеводород-воздушных или углеводород-кислородных смесей, стабилизированного поверхностью проницаемой матрицы. Обсуждаются кинетика процесса, перспективы его технологической реализации и наиболее интересные области применения.

Ключевые слова: природный газ, окислительный риформинг, матричное горение, синтез-газ, водород, газохимия.

DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20

Введение

Природный газ является обильным и доступным углеводородным ресурсом как для энергетики, так и для производства огромного числа нефтехимических продуктов и синтетических жидких топлив (СЖТ) [1–3]. Основной путь превращения природного газа в разнообразные химические продукты и жидкие топлива — его предварительная конверсия в синтез-газ (смесь H_2 и CO различного состава), на основе которого современные газохимические процессы производят в огромных объемах аммиак, водород, метанол, синтетические жидкие углеводороды (СЖУ, синтетическую нефть) и массу других продуктов [4,5].

Однако рентабельность современных газохимических предприятий достигается в основном за счет гигантского объема производства, в первую очередь на так называемых предприятиях „мирового класса“, производящих до миллиона и более тонн продукции в год. Причина в том, что первой и наиболее энерго- и капиталоемкой стадией этих газохимических процессов, на которую приходится до 60–70% всех затрат на получение конечных продуктов, является конверсия природного газа в синтез-газ [5]. Высокие затраты на превращение природного газа в синтез-газ являются одной из основных причин, сдерживающих развитие газохимии. Они также препятствуют более широкому использованию в ней разнообразных нетрадиционных источников газового сырья, таких как малоресурсные и низконапорные месторождения, по-

путный нефтяной газ, сланцевый газ, биогаз и другие. Эти же причины, не смотря на всю экологическую привлекательность, сдерживают практическое развитие и так называемой „водородной энергетики“ [6–8], так как подавляющая часть промышленного получения водорода приходится на конверсию природного газа.

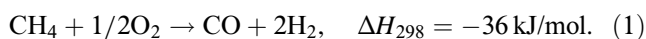
В настоящее время основными технологиями конверсии природного газа в синтез-газ и водород являются паровой риформинг (ПР, SR), на который приходится до 85% производства, и появившиеся позднее, но активно развивающиеся окислительный риформинг (парциальное окисление метана, ПОМ, POX) и автотермический риформинг (АТР, АТГ) [5,9,10]. Это давно уже ставшие зрелыми технологии с огромным опытом эксплуатации десятков крупнейших промышленных объектов, что не дает основания возлагать большие надежды на возможность их принципиального совершенствования. Поэтому перспективы дальнейшего развития газохимии и водородной энергетики, особенно на основе нетрадиционных источников газа, в значительной степени зависят от создания более экономичных, гибких и менее энерго- и капиталоемких технологий получения синтез-газа и водорода.

Одно из перспективных направлений в технологии конверсии в синтез-газ и водород газового сырья, в том числе из нетрадиционных и малодобитных источников — матричный риформинг углеводородных газов — было предложено в ФИЦ ХФ РАН и ИПХФ РАН на основе исследований процессов газофазного окисления

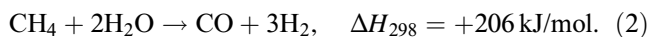
и горения легких углеводородов [11,12]. Это традиционное направление исследований лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова и его школы, заложившее основы современных представлений о механизме газофазного окисления углеводородов [13–15], в котором отечественные исследования по-прежнему занимают ведущие позиции. Авторы рассматривают свою работу как еще один пример того, что фундаментальные идеи Николая Николаевича Семенова по-прежнему продолжают находить практическое воплощение в новых технологических процессах.

1. Основные принципы и достоинства матричной конверсии

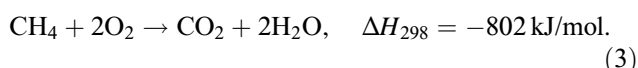
В основе матричного риформинга природного газа лежит парциальное окисление метана кислородом или воздухом:



Привлекательность парциального окисления метана в синтез-газ по реакции (1) по сравнению с более традиционным паровым риформингом



в том, что это экзотермическая реакция, которая в принципе может протекать за счет собственного тепловыделения, т.е. без дополнительного подвода тепла извне, что делает процесс более компактным, экономичным и менее энергоемким по сравнению с паровым риформингом. Но это слабо экзотермическая реакция, в которой выделяется слишком мало тепла для поддержания при обычных условиях стабильного газофазного процесса окисления. При стехиометрическом соотношении реагентов, соответствующем этой реакции, коэффициент избытка окислителя $a = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] = 0.25$ примерно в два раза ниже предела горения метановоздушных смесей при нормальных условиях [16,17]. Поэтому для практической реализации парциального окисления необходимо выделение дополнительной энергии, которую обеспечивает параллельно протекающая реакция полного окисления метана



Но этот процесс снижает выход синтез-газа, а значение такого важного технологического параметра получаемого синтез-газа, как соотношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$, в реальных процессах ПОМ, как правило, ниже значения 2, следующего из уравнения (1). Поэтому основной задачей реализации процессов на основе ПОМ является создание условий, обеспечивающих его протекание при минимальном вкладе реакции (3), т.е. расширение богатого предела горения метана. Наиболее очевидные возможности для этого: использование в качестве окислителя кислорода, что существенно удорожает процесс;

повышение давления, что требует значительных энергозатрат; предварительный подогрев реагентов.

Последний вариант наиболее привлекателен, так как может быть реализован за счет рекуперации теплоты синтез-газа, образующегося в этом экзотермическом процессе. Простейший вариант — использование внешних теплообменников для нагрева реагентов теплом горячих продуктов — экономически малопривлекателен из-за низкой эффективности теплопередачи в системе газ-газ и соответственно необходимости большой поверхности теплообмена, что делает процесс громоздким, металлоемким и, следовательно, нерентабельным.

В основе матричной конверсии лежит принцип предварительного подогрева реагентов за счет рекуперации тепла продуктов конверсии к свежим реагентам непосредственно в процессе конверсии, без использования внешних теплообменных устройств, что исключает теплотери и существенно снижает стоимость оборудования. В ходе матричного риформинга парциальное окисление газа протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности матрицы, изготовленной из проницаемого для газа термостойкого материала. Такими материалами могут служить перфорированная керамика, различные тугоплавкие пенометаллы, а также подпрессованная металлическая проволока (металлический войлок, металлорезина), которая наиболее удобна с технологической точки зрения. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200–1300°C, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 1000–1100°C, и примерно до такой же температуры разогревается свежая газовая смесь, поступающая из матрицы во фронт пламени. В отсутствие радиационных потерь от пламени в замкнутом объеме риформера реализуется „идеальное“ горение, а при определенных условиях горение может происходить в так называемом „сверхадиабатическом“ режиме, который может реализовываться как в каталитическом [18], так и некаталитическом [19,20] варианте.

В случае матричного риформинга благодаря эффективной рекуперации тепла продуктов температура фронта пламени превышает адиабатическую температуру горения для данного состава реагентов. Рекуперация тепла продуктов и отсутствие радиационных потерь из замкнутой полости матрицы приводят к значительному расширению пределов горения по сравнению с хорошо известными плоскими матричными ИК горелочными устройствами и горелками открытого пламени. Это позволяет поддерживать устойчивое окисление очень богатых смесей, невозможное в других типах риформеров, и получать высокий выход синтез-газа [21–23].

Можно отметить следующие основные преимущества матричного риформинга по сравнению с известными промышленными технологиями получения синтез-газа:

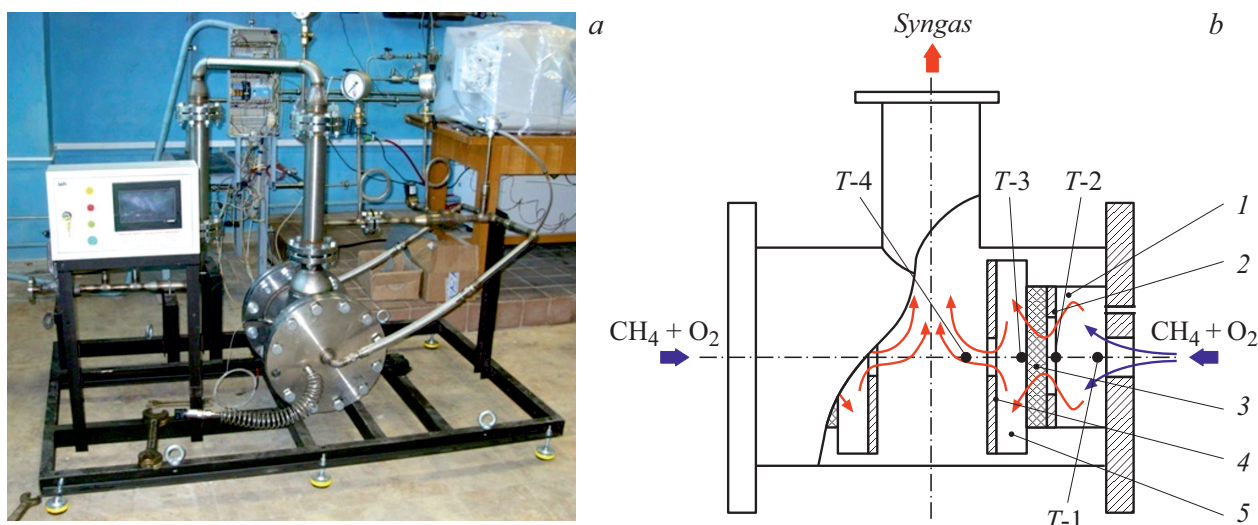


Рис. 1. Общий вид (а) и схема устройства (б) матричного риформера для конверсии природного газа в синтез-газ воздухом или кислородом при давлении до 10 atm. Расход природного газа до 10 м³/h; 1 — камера смешения, 2 — входная апертура диаметром 150 mm, 3 — матрица диаметром 200 mm и толщиной 8 mm из прессованной витой нихромовой проволоки диаметром 0.6 mm, 4 — радиационный экран, 5 — реакционный объем, T-1–T-4 — термопары [23].

- матричный риформинг — это автотермический процесс парциального окисления углеводородов, не требующий дополнительного подвода тепла или энергии;

- процесс имеет высокую объемную производительность, на порядок превышающую таковую для парового риформинга, что делает его компактным, значительно менее металлоемким и соответственно менее капиталоемким по сравнению с традиционными типами риформинга;

- высокая объемная производительность, отсутствие катализатора, простота изготовления и эксплуатации позволяют существенно снизить производственные затраты;

- отсутствие катализатора значительно снижает требования к подготовке газа, позволяя в одну стадию конвертировать в синтез-газ углеводородные газы практически любого состава и происхождения, позволяет исключить стадии их предварительного фракционирования или глубокой очистки;

- низкие капитальные и операционные затраты позволяют рентабельно эксплуатировать не только крупномасштабные, но и малотоннажные установки.

Эти достоинства матричного риформинга делают его потенциально привлекательным, в первую очередь, для малотоннажных процессов переработки углеводородных газов из нетрадиционных источников, например, попутного нефтяного газа (ПНГ) или биогаза. Матричный риформинг открывает также возможность переработки природного газа непосредственно в промышленных условиях или получения водорода непосредственно в местах его потребления, что позволяет компенсировать не решенные пока проблемы его хранения и транспортировки.

2. Демонстрационная реализация процесса

В настоящее время испытано несколько демонстрационных матричных риформеров производительностью по входящему газу от 2 до 10 м³/h, выполненных по схеме, представленной на рис. 1. Природный или углеводородный газ другого состава поступает в смеситель, где смешивается с потоком окислителя (воздуха, обогащенного воздуха или кислорода) в соответствии с заданной величиной коэффициента избытка окислителя *a* и

Основные параметры матричного риформинга при различной концентрации кислорода в окислителе [23]

O ₂ , %	Концентрация, %						H ₂ /CO	Конверсия, %	
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO		CH ₄	O ₂
21.0	22.2	3.6	0.6	47.1	0.5	13.8	1.61	97.0	95.2
21.0	23.0	3.6	0.6	48.0	0.6	14.4	1.60	96.6	95.3
21.0	23.7	3.7	0.6	45.1	1.0	14.2	1.67	94.3	95.0
24.4	25.0	3.6	0.8	45.9	0.6	15.6	1.61	97.1	94.9
25.4	19.9	3.9	1.6	49.3	1.9	12.8	1.55	91.4	90.5
25.4	19.6	4.2	1.3	49.8	1.9	12.6	1.56	91.9	92.3
47.3	27.8	4.7	0.6	29.2	9.9	19.2	1.45	74.6	97.8
47.3	33.0	3.8	0.2	31.1	6.2	20.9	1.58	83.9	99.2
60.5	32.1	3.7	0.4	20.4	8.4	23.1	1.39	81.5	98.8
100	51.8	5.5	0.2	0.5	9.2	30.3	1.71	84.1	99.6
100	53.4	5.3	0.0	0.4	7.9	30.6	1.74	86.2	100.0
100	54.0	5.2	0.0	0.4	7.2	31.2	1.73	87.0	100.0
100	51.9	5.5	0.0	0.4	9.3	30.8	1.68	84.1	99.9
100	54.5	5.1	0.0	0.3	6.4	31.4	1.74	88.4	100.0
100	53.8	5.1	0.0	0.3	7.2	31.7	1.70	86.7	100.0
100	53.0	5.2	0.0	0.4	8.0	30.9	1.72	85.9	100.0

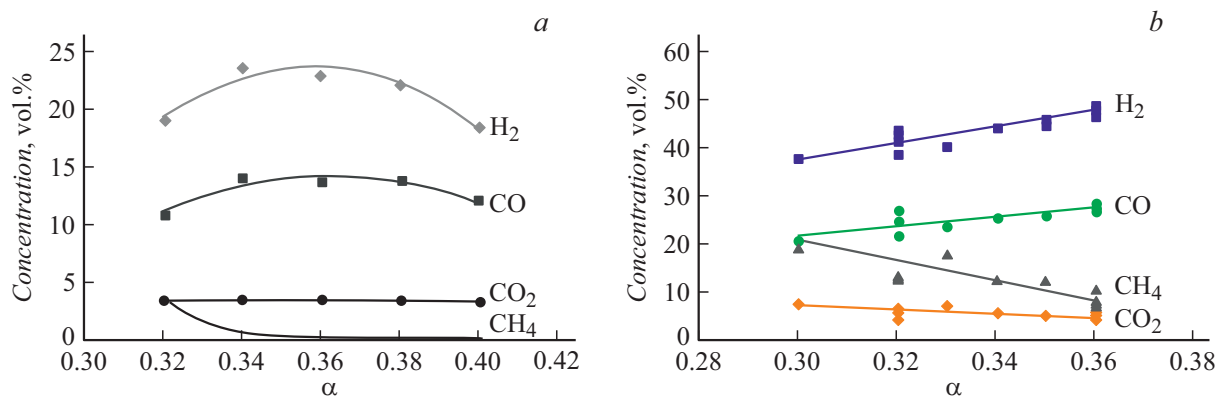


Рис. 2. Зависимость концентрации продуктов матричной конверсии метана от коэффициента избытка окислителя α : *a* — окисление атмосферным воздухом. Расход газозвушной смеси $19.3 \text{ m}^3/\text{h}$, $P = 1 \text{ atm}$. [22]; *b* — окисление кислородом. Расход газокислородной смеси $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$, $P = 1 \text{ atm}$. [23].

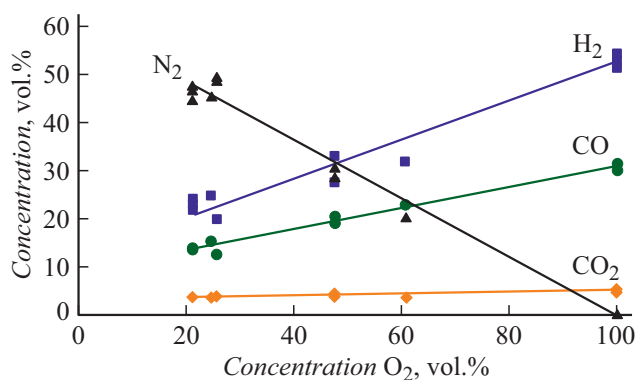


Рис. 3. Зависимость концентрации продуктов в получаемом синтез-газе от концентрации кислорода в окислителе при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$ [23].

симметрично с двух сторон подается в цилиндрический риформер. После конверсии газа во фронте пламени, стабилизированного вблизи рабочей поверхности матрицы, а затем в послепламенной зоне, продукты выводятся через общий патрубок.

Важнейшим параметром, определяющим остальные параметры процесса и состав получаемого синтез-газа, является коэффициент избытка окислителя a . Как показали проведенные исследования, его оптимальная величина и при окислении воздухом (рис. 2, *a*), и при окислении кислородом (рис. 2, *b*) лежит в пределах 0.34–0.36. При более низкой величине a снижается конверсия углеводородного газа, повышается вероятность сажеобразования. При более высокой величине a снижается концентрация H_2 и CO в получаемом газе.

Максимальную концентрацию компонентов синтез-газа можно получить при использовании в качестве окислителя кислорода (см. таблицу и рис. 3). В этом случае концентрация H_2 в продуктивном газе достигает $\sim 54\%$, CO — $\sim 31\%$, а соотношение H_2/CO составляет 1.7–1.8.

Выход водорода и соотношение H_2/CO могут быть увеличены за счет паровой конверсии образовавшегося CO (реакции водяного газа):



На рис. 4 представлена схема совмещенной установки матричной конверсии и паровой конверсии, позволяющая довести концентрацию H_2 в сухом и очищенном от CO_2 газе до $\sim 98\%$.

Такой совмещенный процесс позволяет за счет каталитической паровой конверсии части образующегося CO в водород по реакции (4) получать синтез-газ с оптимальным соотношением H_2/CO для последующих процессов каталитического синтеза различных продуктов [5,24].

3. Процессы в послепламенной зоне и пути оптимизации состава синтез-газа

Теоретические и экспериментальные исследования поверхностного горения газовых смесей в горелочных устройствах с плоской матрицей, широко используемых в качестве ИК-излучателей, представлены в многочисленных публикациях, например [25–27]. В [28] на основе компьютерного моделирования получена зависимость пределов устойчивого горения от его удельной мощности, показано, что предварительный нагрев газа заметно сдвигает верхний предел в область большей мощности горения, установлены границы устойчивого горения. Переход к использованию объемных матриц или матриц с установленным над поверхностью радиационным экраном позволяет резко снизить радиационные потери и тем самым расширить пределы горения. Устойчивость горения природного газа вблизи поверхности проницаемых объемных матриц, изготовленных из различных материалов, в том числе с нанесенными керамическими покрытиями, подробно рассмотрена в серии работ [29–32]. Однако в формировании конечного

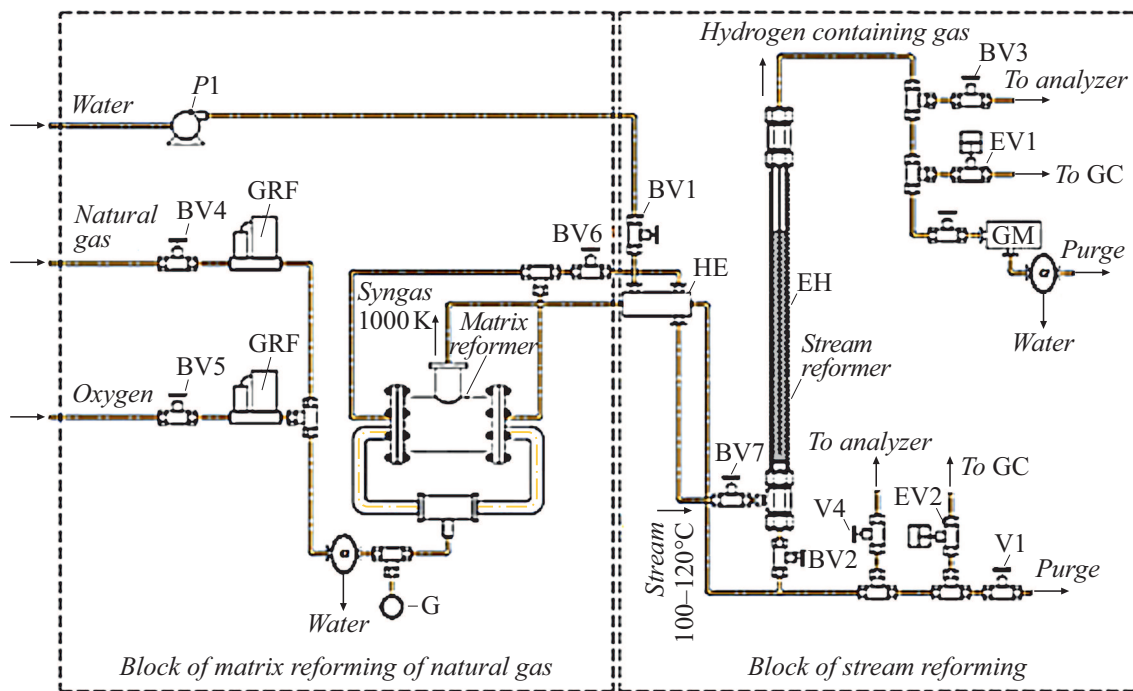


Рис. 4. Совмещенная установка матричной и паровой конверсии легких углеводородов в водородсодержащий газ: EH — электронагреватель, G — манометр, GRF — регулятор расхода газа, HE — теплообменник, P1 — дозирующий насос, BV — шаровый кран, V — вентиль тонкой регулировки, EV — электрический клапан, GM — газовые часы.

состава продуктов конверсии большую роль играют и процессы, протекающие уже за фронтом пламени, в послепламенной зоне риформера, где при достигнутой высокой температуре газа 1400–1600 K в отсутствие кислорода протекают более медленные процессы пиролиза оставшихся реагентов и образовавшихся продуктов, а также их паровая и углекислотная конверсия [33–36] под воздействием образовавшихся на стадии окислительной конверсии H₂O и CO₂. В ряде случаев H₂O и CO₂ дополнительно вводят в процесс риформинга для повышения его стабильности и снижения образования сажи.

Детальное кинетическое моделирование, начатое нами в [37], позволяет проследить за изменением состава продуктов в послепламенной зоне, на пути его приближения к термодинамическому равновесию в системе



На рис. 5 представлена кинетика конверсии реагентов и выхода продуктов в процессе матричного риформинга. Для упрощения расчетов они были проведены для изотермических условий при конечной температуре продуктов окислительной конверсии, достигнутой в конце зоны пламени, что принципиально не меняет получаемые результаты, влияя лишь на значения временных интервалов.

На основании полученных нами результатов моделирования можно выделить характерные стадии на пути достижения конечного состава продуктов процесса. Первая стадия быстрых реакций с участием кислорода —

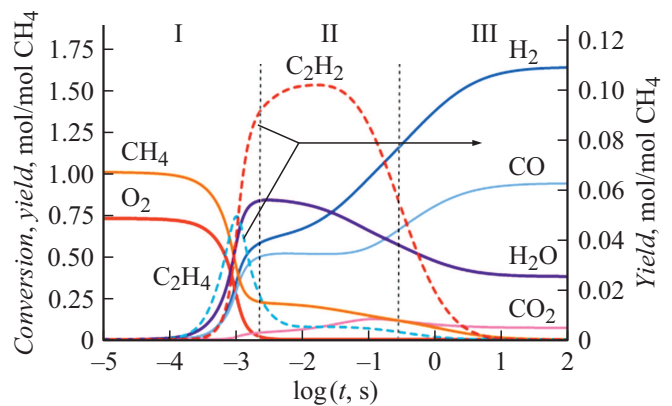


Рис. 5. Конверсия реагентов и выход продуктов при частичном окислении метана в изотермических условиях при соотношении O₂/CH₄ = 0.72 : 1 и T = 1600 K.

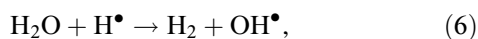
зона пламени I — завершается за очень малые времена 10⁻²–10⁻³ s его практически полной конверсией и образованием в условиях недостатка кислорода, помимо CO₂ и H₂O, таких продуктов как CO, H₂, C₂H₄, C₂H₂ и ряда других, но в далеком от равновесия соотношении. Затем в послепламенной зоне II при достигнутой высокой температуре протекают уже значительно более медленные эндотермические процессы пиролиза метана и других присутствующих в газе углеводородов с последовательным образованием этилена, а затем ацетилена, который в данном температурном диапазоне имеет

наиболее низкую свободную энергию [38], и поэтому является естественным промежуточным продуктом пиролиза остальных углеводородов. В зоне II концентрация ацетилена достигает максимального значения. В связи с появлением значительной концентрации H₂O в зоне II большую роль начинает играть реакция водяного газа (4), приводящая к снижению концентрации H₂O и росту концентрации H₂ и CO. В этой зоне со значительной скоростью протекают также процессы паровой и углекислотной конверсии ацетилена, приводящие к снижению его концентрации, а также конверсии остаточного метана и остатков других углеводородов. В наиболее продолжительной по времени зоне III, которая обычно значительно превышает реальные размеры реактора, в результате медленных процессов паровой и углекислотной конверсии формируется конечный состав продуктов. С практической точки зрения необходимо обеспечить максимально полную конверсию ацетилена, т.е. время пребывания в послепламенной зоне должно составлять около 1 с.

Полученные нами результаты показывают, что матричный риформинг гомологов метана и реальных углеводородных газов протекает аналогично конверсии метана. Различие лишь в том, что на стадии II пиролиз гомологов метана протекает быстрее пиролиза метана, а в числе образующихся продуктов — пропилен, этилен и метан, которые затем уже пиролизуются в ацетилен.

Если процессы парциального окисления углеводородов в зоне горения I исследованы достаточно полно, то анализ процессов, протекающих в послепламенной зоне II, потребовал дополнительных исследований. Проведенный нами детальный кинетический и термодинамический анализ показал, что после полной конверсии кислорода и прекращения разветвлено-цепного окисления углеводородов (зона I) основным процессом в системе становится их термический пиролиз (зона II). Хотя в системе присутствуют образовавшиеся при горении H₂O и CO₂ (эти продукты могут также подаваться с исходными реагентами для стабилизации режима процесса и снижения вероятности сажеобразования), они практически не принимают участия в процессе пиролиза, и их заметная конверсия начинается существенно позже термической конверсии метана уже под воздействием радикалов, образовавшихся при его пиролизе (рис. 6).

В результате пиролиза в этих условиях образуются в основном ацетилен и молекулярный водород (рис. 6), а появляющиеся атомы H[•] вовлекают в дальнейшие превращения термодинамически более стабильные H₂O и CO₂, приводя к образованию крайне активных радикалов OH[•]:



Согласно проведенному нами анализу, появление в результате взаимодействия H₂O и CO₂ с атомами H[•]

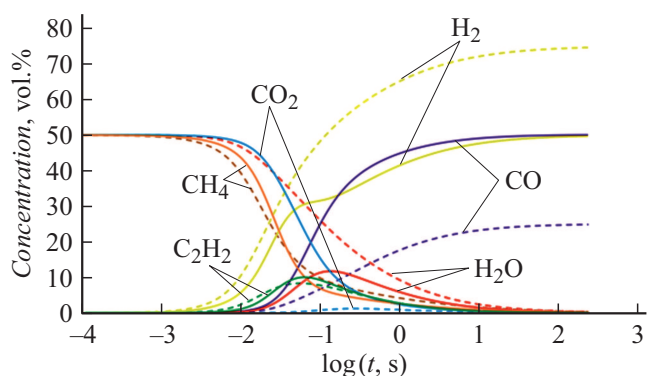


Рис. 6. Кинетика парового (штриховые линии) и углекислотного (сплошные линии) риформинга метана в изотермических условиях при объемных соотношениях H₂/H₂O = 1:1 и CH₄/CO₂ = 1:1; T = 1600 K.

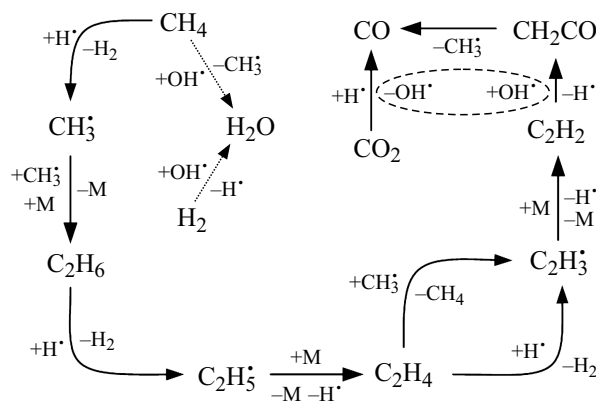
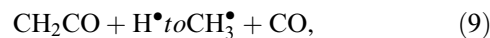


Рис. 7. Основные маршруты образования продуктов в послепламенной зоне II при матричной конверсии метана.

радикалов OH[•] приводит к конверсии ацетилена по реакциям:



что объясняет механизм его паровой и углекислотной конверсии (рис. 7), в результате которой его концентрация снижается, а выход CO и H₂ растет.

Являясь основным промежуточным продуктом пиролиза углеводородов, ацетилен является также одним из предшественников образования сажи. К сожалению, используемые нами модели [39–41] не содержат блока реакций, описывающих процесс образования сажи, поэтому пока этот маршрут не исследован детально. Тем не менее, очевидно, что для повышения выхода основных компонентов синтез-газа — H₂ и CO — необходимо на стадии послепламенных процессов II создавать условия, максимально повышающие скорость конверсии ацетилена в эти продукты и подавляющие скорость реакций, ведущих к образованию продуктов конденсации, в том числе путем введения в процесс риформинга дополнительных объемов H₂O и CO₂.

4. Перспективные направления практической реализации матричного риформинга

Привлекательность матричного риформинга, выгодно отличающая его от других технологий, заключается в возможности создания на его основе рентабельных малотоннажных процессов. Это позволит использовать и углеводородные газы из нетрадиционных источников, в частности, решить проблему прекращения повсеместно практикуемого до сих пор факельного сжигания попутного нефтяного газа (ПНГ). Преимущества использования дешевого и безопасного процесса матричного риформинга ПНГ атмосферным воздухом непосредственно в промышленных условиях с последующим получением метанола или СЖУ были подробно рассмотрены в [42].

Основным потребителем синтез-газа и водорода, производимого матричным риформингом, может стать нефтехимия. Корректировка состава синтез-газа за счет последовательно-параллельного включения блока реакции водяного газа позволяет получать его состав, оптимальный для производства метанола, синтетических жидких углеводородов, диметилового эфира и других продуктов.

Перспективным направлением в использовании матричного риформинга является конверсия природного газа воздухом, обогащенным кислородом до заданной концентрации. В частности, это может позволить в одну стадию получать водород-азотную смесь для последующего синтеза аммиака.

Дешевые водород или синтез-газ, получаемые при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха, могут быть широко и эффективно использованы в качестве восстановительного газа в черной и цветной металлургии [43].

В энергетике получаемый на совмещенной установке матричной конверсии и паровой конверсии водород может быть непосредственно использован для питания высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОГЭ) либо подвергнут дальнейшей очистке с использованием палладиевых мембран для питания низкотемпературных топливных элементов.

На основе матричного риформинга может быть обеспечено более широкое использование водорода для автотранспорта даже при остающихся нерешенными проблемах его долговременного хранения и транспортировки. Это возможно при создании разветвленной сети малотоннажных установок матричного получения водорода непосредственно на автозаправочных станциях с использованием в качестве сырья пропан-бутана или традиционных жидких углеводородных топлив, например, бензина.

На основе матричного риформинга в необходимых объемах водород можно получать непосредственно в местах потребления из любых местных углеводородных источников, включая биогаз.

Заключение

Рассмотрены базовые принципы новой технологии некаталитического матричного риформинга углеводородных газов в синтез-газ и водород. Проведенные демонстрационные испытания матричного риформинга показали хорошие перспективы создания на его базе новых эффективных процессов получения синтез-газа и водорода для различных областей их применения в энергетике и производстве разнообразных нефтехимических продуктов. Таким образом, фундаментальные идеи Николая Николаевича Семенова о механизме радикально-цепных процессов горения и окисления углеводородов по-прежнему служат надежной практической основой для создания новых газохимических процессов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (Номер государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3) и тема ФИЦ ХФ РАН № 47.16 (Номер государственной регистрации АААА-А20-120020590084-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.Б. Брагинский. *Мировая нефтехимическая промышленность* (Наука, М., 2003)
- [2] О.Б. Брагинский. *Нефтегазовый комплекс мира* (Нефть и газ, РГУ нефти и газа им. Губкина, М., 2006)
- [3] В.И. Савченко, И.А. Макарян, В.С. Арутюнов. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, № 11, 3 (2013).
- [4] J.R. Rostrup-Nielsen. *Catal. Today*, **71**, 243 (2002).
- [5] В.С. Арутюнов, И.А. Голубева, О.Л. Елисеев, Ф.Г. Жафаров. *Технология переработки углеводородных газов* (Юрайт, М., 2020)
- [6] *Advances in hydrogen energy*, ed. C.E. Gregoire Padro, F. Lau. (Kluwer Academic Publishers, NY, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2002)
- [7] J.O'M. Bockris. *Int. J. Hydrogen En.*, **38**, 2579 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.026>
- [8] С.М. Kalamaras, А.М. Efstathiou. *Hindawi Publishing Corporation. Conference Papers in Energy*. Volume 2013, Article ID 690627. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/690627>
- [9] K. Aasberg-Petersen, J.-H.B. Hansen, T.S. Christensen, I. Dybkjaer, P.S. Christensen, C.S. Nielsen, S.E.L.W. Madsen, J.R. Rostrup-Nielsen. *Appl. Catal. A.*, **221**, 379 (2001).
- [10] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjaer, C.V. Ovesen, N.C. Schjødt, J. Sehested, S.G. Thomsen. *J. Natural Gas Sci. Eng.*, **3**, 423 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2011.03.004>

- [11] В.С. Арутюнов, В.М. Шмелев, И.Н. Лобанов, Г.Г. Полигенкова. *ТОХТ*, **44** (1), 21 (2010). DOI: 10.1134/S0040579510010033 [V.S. Arutyunov, V.M. Shmelev, I.N. Lobanov, G.G. Politenkova. *Theor. Foundations Chem. Eng.*, **44** (1), 20 (2010). <https://doi.org/10.1134/S0040579510010033>]
- [12] V.S. Arutyunov, V.M. Shmelev, M.Yu. Sinev, O.V. Sharovalova. *Chem. Eng. J.*, **176–177**, 291 (2011). doi:10.1016/j.cej.2011.03.084
- [13] Н.Н. Семенов. *Ценные реакции* (Госхимтехиздат, Л., 1934)
- [14] Н.Н. Семенов. *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности* (Изд-во АН СССР, М., 1958)
- [15] В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитин. *Кинетика и механизм газофазных реакций* (Наука, М., 1974)
- [16] F. Van den Schoor, F. Verplaetsen. *J. Hazardous Mater.*, **A128**, 1 (2006). doi:10.1016/j.jhazmat.2005.06.043
- [17] X. Wan, Qi Zhang, Z. Lian. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55** (30), 8472 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01012>
- [18] Ю.М. Максимов, А.И. Кирдяшкин, Л.А. Аркатова. *Катализ в промышленности*, **2**, 45 (2013).
- [19] S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk. *Chem. Eng. J.*, **292**, 183 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.013>
- [20] S.O. Dorofeenko, E.V. Polianczyk. *Int. J. Hydrogen En.*, **44**, 30039 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208>
- [21] V.S. Arutyunov, V.M. Shmelev, A.N. Rakhmetov, O.V. Sharovalova. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53** (5), 1754 (2014). <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/ie4022489>
- [22] В.С. Арутюнов, В.И. Савченко, И.В. Седов, В.М. Шмелев, А.В. Никитин, И.Г. Фокин, С.А. Эксанов, О.В. Шаповалова, К.А. Тимофеев. *ЖПХ*, **89** (11), 1450 (2016). [V.S. Arutyunov, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, V.M. Shmelev, A.V. Nikitin, I.G. Fokin, S.A. Eksanov, O.V. Sharovalova, K.A. Timofeev. *Rus. J. Appl. Chem.*, **89** (11), 1816 (2016). DOI: 10.1134/S1070427216110124]
- [23] A. Nikitin, A. Ozersky, V. Savchenko, I. Sedov, V. Shmelev, V. Arutyunov. *Chem. Eng. J.*, **377**, ISCRE 25 Special Issue: Bridg. Sci. Technol. 1 December 2019, article 120883 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.162
- [24] О.Л. Елисеев. *Рос. хим. журн.*, **52** (6), 53 (2008).
- [25] О.Н. Брюханов. *Радиационно-конвективный теплообмен при сжигании газа в перфорированных системах* (ЛГУ, Л., 1977)
- [26] P.H. Bouma, L.P.H. Goeij. *Combust. Flame*, **119**, 133 (1999).
- [27] S. Nemoda, D. Trimis, G. Zivkovic. *Thermal Sci.*, **8** (1), 3 (2004).
- [28] V.S. Arutyunov, A.A. Belyaev, B.V. Lidsky, A.V. Nikitin, V.S. Posvyansky, V.M. Shmelev. *AIP Conf. Proceed.*, **2046**, 020075 (2018). DOI: 10.1063/1.5081595 <https://doi.org/10.1063/1.5081595>
- [29] В.М. Шмелев. *Химическая физика*, **29** (7), 27 (2010).
- [30] V.M. Shmelev. *Combust. Sci. Technol.*, **186** (7), 943 (2014). <https://doi.org/10.1080/00102202.2014.890601>
- [31] В.М. Шмелев, В.М. Николаев. *Химическая физика*, **35** (3), 56 (2016).
- [32] V. Shmelev. *Energy and Power Eng.*, **9**, 366 (2017). <http://www.scirp.org/journal/epe>
- [33] L. Wang, Z. Liu, S. Chen, C. Zheng, J. Li. *Energy Fuels*, **27** (12), 7602 (2013). <https://doi.org/10.1021/ef401559r>
- [34] J.-M. Lavoe. *Front. Chem.*, 11 November 2014. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
- [35] Y.T. Shah, T.H. Gardner. *Catalysis Reviews*, **56** (4), 476 (2014). <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.946848>
- [36] K. Wittich, S.A. Schunk, M. Kramer, N. Bottke. *Chem. Cat. Chem.*, **12**, 2130 (2020). doi.org/10.1002/cctc.201902142
- [37] V.I. Savchenko, A.V. Nikitin, I.V. Sedov, A.A. Ozerskii, V.S. Arutyunov. *Chem. Eng. Sci.*, **207**, 744 (2019). DOI: 10.1016/j.ces.2019.07.012
- [38] R.E. Duff, S.H. Bauer. *J. Chem. Phys.*, **36**, 1754 (1962).
- [39] D. Healy, D.M. Kalitan, C.J. Aul, E.L. Petersen, G. Bourque, H.J. Curran. *Energy Fuels*, **24** (3) 1521 (2010).
- [40] *Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications* (<http://maeweb.ucsd.edu/combustion/cermech/>) Date of access 07.01.2020.
- [41] A.A. Konnov. 28-th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh, Abstr. Symp. Pap., 317, 2000. <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/me.htm>
- [42] В.С. Арутюнов, Л.Н. Стрекова, В.И. Савченко, И.В. Седов, А.В. Никитин, О.Л. Елисеев, М.В. Крючков, А.Л. Лapidус. *Нефтехимия*, № 3, 246 (2019). DOI: 10.1134/S002824211903002X [V.S. Arutyunov, L.N. Strekova, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, O.L. Eliseev, M.V. Kryuchkov, A.L. Lapidus. *Petroleum Chem.*, **59** (4), 370 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0965544119040029>]
- [43] Ю.С. Юсфин, А.А. Гиммельфарб, Н.Ф. Пашков. *Новые процессы производства металла* (Металлургия, М., 1994)