УДК 62-623.1/-97/-98+662.767.1
DOI: 10.63430/TIA202502001

Образование углерода при частичном окислении метана в условиях высокого давления (*обзор*)

А.В. Шишкин

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: andrshi@itp.nsc.ru

Обзор посвящен образованию твердого углерода (в частности, сажи) при различных условиях конверсии метана: пиролиз, горение диффузионного пламени, паровой риформинг, конверсия в сверхкритической воде и водокислородном флюиде высокого давления. Особое внимание уделяется рассмотрению условий образования углерода при высоком давлении, ставится цель — выявление областей параметров, для которых еще отсутствует или недостаточно представлена экспериментальная информация, но где образование углерода очень вероятно. При проектировании непрерывно работающего технологического оборудования необходимо знать соответствующие параметрические границы областей образования твердого углерода, чтобы избежать аварийных ситуаций и/или снизить амортизационные расходы.

Ключевые слова: метан, сажа, твердый углерод, пиролиз метана, паровой риформинг метана, конверсия метана, частичное окисление метана, сверхкритическая вода, водокислородный флюид высокого давления.

Введение

Метан является основным компонентом природного газа (Faramawy et al., 2016) и широко применяется как топливо (например, в тепло- и электроэнергетике (MacDonald, 1990)), как химическое сырье (например, при производстве метанола и синтез-газа (Chen, Weng, 2023)), как сопутствующее топливо при уничтожении вредных веществ (Fedyaeva et al., 2021). В технологических процессах, где имеет место частичное окисление метана, происходящее, в частности, в результате горения (Chu et al., 2023) или при каталитическом риформинге метана (van Beurden, 2004), может образовываться углерод в виде сажи, смолы или твердого науглероженного остатка различной формы, который обычно является крайне нежелательным продуктом, поскольку загрязняет коммуникации, влияет на процессы массо- и теплообмена, гомогенные и гетерогенные химические реакции. Исключение составляют, по-видимому, только технологические процессы, связанные с получением из метана продукции на основе элементного углерода, например, пироуглерода (Hu et al., 2016) и наноструктурированного углерода (Muradov, 2001). Углерод в технологических процессах с метаном может образовываться как в газовой фазе, так и гетерогенно. Моделирование, проведенное (Carretta et al., 2024) для пиролиза метана в трубчатом реакторе, показало, что при 1373 К пустой реактор засоряется

© Шишкин А.В., 2025

осажденным углеродом уже за 15 дней при конверсии метана 52 %. В общем случае, как показывает анализ литературных источников, на образование углеродных отложений оказывают воздействие все технологические параметры: температура, давление, время пребывания метана в реакторе (далее — время пребывания) и время эксперимента, концентрации веществ, массо- и теплообмен, состояние поверхности и внешние физические воздействия. Так, избыток окислителя при достаточном перемешивании (малых градиентах концентраций и температуры) и оптимальной температуре может свести к минимуму или вообще предотвратить образование сажи при гомогенном окислении метана. Однако получение таких условий часто оказывается технологически и экономически невыгодным. Также достаточно трудно полностью избавиться от влияния поверхности. Из-за технологических условий, существующих, к примеру, при ламинарном диффузионном горении метана (Joo et al., 2013), в пламени присутствуют пространственные области с высокой концентрацией метана, где происходит его пиролиз, приводящий к образованию сажи, которая в дальнейшем может частично окисляться, попадая в область, богатую кислородом. Отсюда следует, что нельзя рассматривать процесс образования углерода при горении метана в любой среде отдельно от процесса его пиролиза.

В настоящее время достаточно быстро развивается метод сверхкритического водного окисления (СКВО), при котором процесс окисления происходит в сверхкритической воде (СКВ) (при температуре $T > 647$ K и давлении $P > 22{,}1$ МПа). Преимущество такого окисления в том (Галкин, Лунин, 2005), что оно имеет место непосредственно в теплоносителе, который к тому же может являться не только гомогенной реакционной средой, но и непосредственным реагентом, и катализатором. При этом исключается необходимость обезвоживания топлива, предотвращается эмиссия опасных веществ в атмосферу, т.к. многие вредные вещества переходят в соли; из-за высокого рабочего давления возможно ожижение CO_2 (Федяева, Востриков, 2022), являющегося основным газообразным продуктом при СКВО. Использование гидротермального пламени в качестве внутреннего источника тепла (Cocero, 2018) интенсифицирует протекание процессов при СКВО. Образование собственно пламени уже подразумевает сложную структуру последнего при наличии градиентов температуры и концентрации. При ограниченном сверху времени пребывания реактантов в реакторе значительное воздействие на протекающие в реакторе процессы и установление стационарного (часто вдали от равновесия) состояния оказывают тепло- и массоперенос. Очевидно, что могут существовать области с пониженной концентрацией кислорода, в которых происходит лишь частичное окисление метана, а оставшаяся его часть подвергается конверсии при реакции парового риформинга. При низком отношении $[H_2O]/[CH_4]$ в такой области может также наблюдаться пиролиз остаточного метана. В зависимости от конструкционных условий подачи метана и кислорода в СКВ могут образоваться области, обедненные H_2O, в которых фактически будет происходить горение метана, похожее на его горение в кислороде с добавлением пара воды. Если учитывать также наличие металлических поверхностей, то в связи с вышесказанным следует предполагать, что могут создаваться как гомогенные, так и гетерогенные условия, благоприятные для образования сажи и иных углеродных форм.

Одна из особенностей гидротермального пламенного или беспламенного окисления метана в H_2O состоит в том, что окисление происходит при высоких давлениях. Поэтому цель представленного обзора — выяснение границ параметров, при которых имеет место образование сажи и/или иных углеродных форм при пиролизе и окислении (пламенном и беспламенном) метана при высоком давлении, в том числе в присутствии пара воды или СКВ. Также настоящая работа направлена на выявление «белых пятен»,

существующих в области рассматриваемой тематики, исследование которых поможет снизить экономические затраты при различных видах конверсии метана. В данном обзоре в основном внимание уделяется источникам, в которых присутствует экспериментальная информация по образованию углерода, полученная при высоком давлении или описывающая влияние давления. Ссылки на более ранние источники можно найти в цитируемых работах, а также в таких обзорах, как (van Beurden, 2004; Chu et al., 2023; Fau et al., 2013). Механизмы образования углерода при пиролизе и окислении метана изучались во множестве работ (Agafonov et al., 2008; Chu et al., 2023; Chu et al., 2024; Fau et al., 2014; Gao et al., 2024; Hu et al., 2016; Johansson et al., 2018; Khrabry et al., 2024; Koshi et al., 2024; Shirsath et al., 2023; Thomson, Mitra, 2018) и в представленной публикации почти не обсуждаются.

1. Образование углерода при пиролизе метана

Образующийся в различных условиях превращения метана конденсированный продукт с высоким содержанием элементного углерода приобретает разные формы, например: кокс — твердое вещество с высоким содержанием углерода, которое структурно находится в неграфитовом состоянии (Fau et al., 2014), в частности, каталитический кокс нитевидной формы (van Beurden, 2004; Caballero et al., 2022); уголь (char) — углеродистые соединения, обычно формирующиеся при термическом разложении биомассы (Caballero et al., 2022); сажа — аморфный углерод, результат неполного сгорания углеродсодержащих веществ (van Beurden, 2004; Fau et al., 2014; Caballero et al., 2022; Guéret et al., 1995); закристаллизованный кокс графитового типа (Guéret et al., 1995); смола (van Beurden, 2004). Чаще всего и в наибольшем количестве при пиролизе и окислении метана образуется именно сажа. Поэтому ниже, там где цитируемыми авторами исследовалась именно сажа, будем использовать это название, а где могло быть образование различного углеродного продукта, будем использовать слово углерод.

В настоящем обзоре пиролизу метана уделяется большее внимание. Это связано, во-первых, с тем, что именно пиролизу метана посвящено очень большое число работ. Причем исследования выполнялись в разных условиях и их результаты не всегда однозначны, а иногда даже противоречивы (Fau et al., 2014). Во-вторых, пиролиз метана как один из путей его превращения присутствует во всех остальных анализируемых процессах. В вышеуказанной публикации была рассмотрена часть тех работ, в которых исследовалось образование сажи, особенно при высоких давлениях. В табл. 1 приведены условия пиролиза метана для этих работ. Здесь T — температура процесса, P_t — общее давление (для экспериментов в ударных трубах это начальное общее давление); $P_{CH_4,0}$ — начальное парциальное давление метана, τ_r — время пребывания, OR — коэффициент избытка кислорода ($OR = n_{O_2}/2n_{CH_4}$, n — число молей, 2 — стехиометрический коэффициент кислорода в реакции (1), которая будет приведена ниже), V_{CH_4} — объемный расход метана, τ_{exp} — время эксперимента (время, за которое происходил сбор осажденного углерода). Из представленных в табл. 1 данных следует, что все эксперименты в проточных реакторах проводились при температуре ≥ 1142 K и давлении $P_t \leq 0{,}1$ МПа. При этом величина $P_{CH_4,0}$ может быть еще меньше из-за использования смеси газов.

Брутто реакция полного окисления метана может быть записана в виде:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O^{(g)}, \quad \Delta H^o_{298} = -802{,}5 \text{ кДж/моль}. \qquad (1)$$

Здесь и ниже термохимические данные взяты из работы (Linstrom, Mallard, 2018).

1.1. *Влияние температуры*

Влияние температуры на образование углерода при пиролизе метана исследовалось, например, в работах (Agafonov et al., 2008; Galtsov-Tsientsiala et al., 2023; Hu et al., 2003; Kellerer et al., 1996; Khan et al., 2023; Mokashi et al., 2024) (табл. 1). При увеличении температуры пиролиза чистого метана с 1273 до 1673 K (рис. 1, данные *1*) массовая скорость осаждения углерода v_C нелинейно возрастает. Видно, что до $\approx$1400 K данные *1* и *2* (рис. 1) хорошо коррелируют, несмотря на разницу в значении $P_{CH_4,0}$. Разбавление метана инертным газом (Hu et al., 2003) (табл. 1, рис. 1, данные *2*) снижает скорость его пиролиза, в первую очередь, из-за потери энергии свободными радикалами на молекулах газа разбавителя. Это объясняет тот факт, что в работе (Khan et al., 2023) пиролиз метана в метан-азотной смеси (табл. 1) при температуре $\leq$ 1291 K и сильном разбавлении не был обнаружен. В этих условиях пиролиз метана наблюдался лишь при $T \geq$ 1393 K. Экспериментальные исследования и кинетическое моделирование газовой фазы при пиролизе CH_4, проведенные в работе (Mokashi et al., 2024), показали, что конверсия CH_4 начинается при температуре выше 1273 K. Однако авторы (Busillo et al., 2024) наблюдали сажеобразование при 1148 K. В отличие от других исследователей, они использовали кварцевый реактор (табл. 1). Это, с одной стороны, может означать наличие каталитического эффекта SiO_2, с другой стороны, — влияние конструкции реакционной системы на тепло- и массообмен.

Более высокие температуры исследования были достигнуты в ударных трубах (табл. 1) при пиролизе смеси CH_4/Ar (95 % мол. Ar) (Agafonov et al., 2008) и богатых метаном смесей CH_4/O_2/Ar (Kellerer et al., 1996; Shao et al., 2020). Было обнаружено, что относительный выход осажденного углерода (сажи) Y_C, измеряемый как отношение концентрации атомов углерода, связанных в частицах сажи, к общей концентрации углерода, с ростом температуры от 1700 до 2000 K возрастает, а затем при дальнейшем росте температуры до 2400 K уменьшается (рис. 2, данные *1* и *2*). В результате зависимость $Y_C(T)$

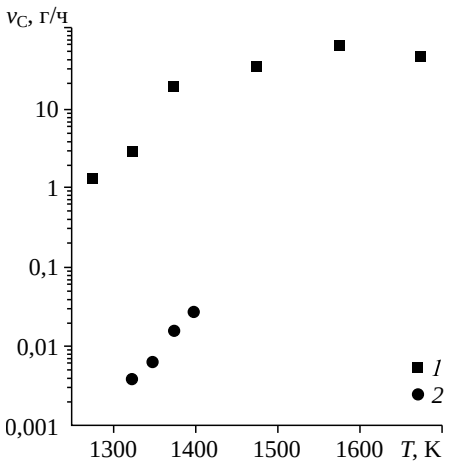

Рис. 1. Влияние температуры на скорость осаждения углерода при пиролизе метана в проточном реакторе при $P_{CH_4,0}$ = 0,1 МПа, V_{CH_4} = 1 н.л/мин (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023) (*1*) и при $P_{CH_4,0}$ = 0,05 МПа, $V_{CH_4} \approx$ 0,07 н.л/мин (Hu et al., 2003) (*2*).

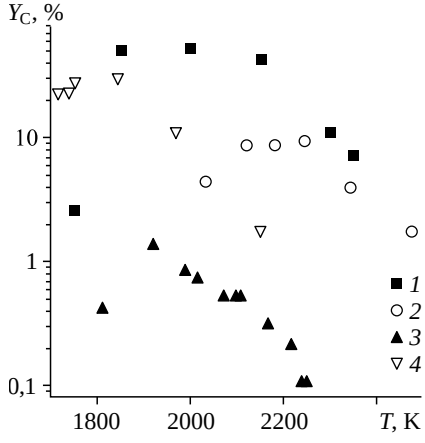

Рис. 2. Влияние температуры на относительный выход сажи при пиролизе метана в ударной трубе. Данные работы (Agafonov et al., 2008): *1* — при P_t = 5,5 МПа, $[CH_4]_0$ = 6,4 моль/м^3, *OR* = 0; *2* — при P_t = 0,5 МПа, *OR* = 0; *3* — при P_t = 0,5 МПа, *OR* = 0,11; данные работы (Kellerer et al., 1996): *4* — при P_t = 4,0 МПа, $[CH_4]_0$ = 7,6 моль/м^3, *OR* = 0,20.

характеризуется максимумом $Y_{C,max}$, который приходится на T_{max} = 1950 – 2000 K (Agafonov et al., 2008). Поскольку условия в ударной трубе далеки от термодинамического равновесия, куполообразный характер кривой $Y_C(T)$ отображает конкуренцию скоростей реакций, способствующих образованию сажи, и скоростей реакций, связанных с термическим распадом частиц сажи и/или интермедиатов ее образования. Сравнение рис. 1 и 2 (данные *1* и *2*) показывает, что полученные в разных работах и различными методами результаты (Agafonov et al., 2008; Galtsov – Tsientsiala et al., 2023; Hu et al., 2003; Kellerer et al., 1996) по влиянию температуры на образование сажи при пиролизе метана качественно хорошо согласуются. Учитывая замедление роста $v_C(T)$ (рис. 1) к 1700 K и положение максимум $Y_{C,max}$, можно заключить, что и зависимость v_C при температуре пиролиза > 1700 K будет иметь куполообразный характер.

Кинетику реакций образования сажи в ударной трубе характеризует также время индукции образования сажи τ_{is} (Shao et al., 2020), измеряемое как интервал времени между приходом отраженной ударной волны и точкой индукции образования сажи, которая определялась по появлению затухания обоих сигналов долговременного лазерного поглощения. Время τ_{is} экспоненциально увеличивается с ростом $1/T$: в интервале T = 1650 – 1850 K τ_{is} уменьшается от 1,6 до 0,6 мс и всегда значительно превышает время задержки воспламенения (десятки и сотни микросекунд). Это согласуется с результатами (Agafonov et al., 2008; Kellerer et al., 1996), где $Y_{C,max}$ в смесях CH_4/Ar и CH_4/O_2/Ar приходится на T_{max} = 1850 – 2000 K.

Отдельно следует отметить влияние температуры подложки T_{sub} на осаждение углерода при пиролизе метана. В работе (Guéret et al., 1995) было исследовано влияние T_{sub} = 523 – 1483 K при постоянной температуре пиролиза T = 1503 K на характеристики осажденного углерода. Полученная зависимость поверхностной плотности скорости осаждения углерода $u_C(T_{sub})$ имела куполообразный вид с максимумом при T_{sub} = 1273 – 1398 K. Структура осажденного при разной температуре углерода также различается, что будет показано далее в разделе 1.5. В совокупности это указывает на то, что рост углеродных частиц характеризуется множеством элементарных гетерогенных реакций их образования, по-разному зависящих от температуры, а также термическим распадом ранее образованных структур.

1.2. *Влияние концентрации метана и общего давления*

Экспериментальные результаты, полученные авторами (Hu et al., 2003; Becker, Hüttinger, 1998a; Becker, Hüttinger, 1998b) в проточных реакторах, показали, что поверхностная плотность скорости осаждения углерода u_C увеличивается с ростом начального парциального давления метана $P_{CH_4,0}$ от 5 до 75 кПа. В работах (Becker, Hüttinger, 1998a; Becker, Hüttinger, 1998b) было установлено, что при $P_{CH_4,0}$ > 30 кПа величина u_C начинает проявлять тенденцию приближения к предельному значению, указывающему на насыщенную адсорбцию (рис. 3, данные *1* и *2*). Однако в работе (Hu et al., 2003) было показано, что при большем времени пребывания τ_r такая тенденция исчезает или смещается в сторону более высоких значений $P_{CH_4,0}$ (рис. 3, данные *3*, которые могут быть аппроксимированы квадратным полиномом с коэффициентом достоверности аппроксимации R^2 = 0,998). С одной стороны, различие в кривых на рис. 3 означает, что величина u_C очень чувствительна к тепловым и гидродинамическим условиям в приграничном

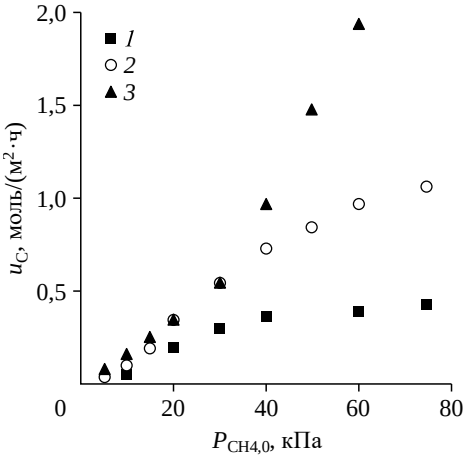

Рис. 3. Поверхностная плотность скорости осаждения углерода в зависимости от начального давления метана при 1373 K.

Поверхности осаждения при τ_r = 0,33 с: *1* — труба, *2* — сотовая структура подложек (Becker, Hüttinger, 1998*b*); при τ_r = 1 с: *3* — сотовая структура подложек (Hu et al., 2003).

к поверхности слое (рис. 3). С другой стороны, чем выше значения $P_{CH_4,0}$ (от 5 до 40 кПа), τ_r и u_C, тем более высокотекстурированным получается слой осаждаемого углерода (Hu et al., 2003).

В экспериментах с ударной волной (Agafonov et al., 2008) было выявлено, что величина $Y_{C,max}$ возрастает в ≈ 6 раз с ростом начальной концентрации метана $[CH_4]_0$ от 1,7 до 6,4 мол/м^3 при постоянном давлении метан-аргоновой смеси P_t. Похожий результат представили авторы (Kellerer et al., 1996), здесь объемная доля сажи $f_{vC} \sim [CH_4]_0^3$. Как было показано в работе (Agafonov et al., 2008), температура T_{max}, соответствующая $Y_{C,max}$, при увеличении $[CH_4]_0$ практически не изменяется. На рис. 2 также видно, что уменьшение общего давления метан-аргоновой смеси приводит к смещению положения $Y_{C,max}$ в область более высоких температур.

Рост общего давления P_t при постоянной концентрации углерода и кислорода значительно увеличивает выход сажи при значениях давления ниже 3,0 МПа и уменьшает свое влияние при более высоких его величинах (Kellerer et al., 1996). Так, например, при P_t = 10 МПа влияние давления на выход сажи практически исчезает. Это прямо указывает на то, что пиролиз метана представляет собой множество элементарных реакций взаимодействия большого числа различных частиц. При этом часть реакций при взаимодействии реактантов (включая интермедиаты) с молекулой газа разбавителя усиливается, а часть (в первую очередь, по-видимому, чисто радикальных) замедляется.

Учитывая влияние P_t и $P_{CH_4,0}$ на выход осажденного углерода и анализируя рис. 1 и 2, можно констатировать, что при температурах < 1273 K и давлениях $P_{CH_4,0}$ > 0,1 МПа явно не хватает экспериментальных данных.

1.3. *Влияние расхода метана, времени пребывания метана в реакторе и времени эксперимента*

В работе (Becker, Hüttinger, 1998a) было показано, что увеличение времени пребывания τ_r метана в реакторе приводит к росту поверхностной плотности скорости осаждения углерода u_C. Этот вывод подтверждает сравнение данных *2* и *3*, приведенных на рис. 3. При τ_r > 0,5 с и T = 1373 K зависимость $u_C(\tau_r)$ является практически линейной (Becker, Hüttinger, 1998a). При T = 1503 K и τ_r = 0,1 – 0,6 с зависимость $Y_C(\tau_r)$ имеет квадратичный вид (Guéret et al., 1995), что также соответствует линейной зависимости $u_C(\tau_r)$. Линейный рост u_C при увеличении времени эксперимента τ_{exp} (Guéret et al., 1995), скорее всего, связан с ростом общей поверхности частиц сажи, взаимодействующих с газовой фазой, а, следовательно, со значимостью вклада гетерогенных реакций.

Увеличение расхода метана уменьшает время его пребывания в реакторе. Это влияет на состав интермедиатов в газовой фазе, а, следовательно, приводит к изменению путей образования углерода и его морфологии, что экспериментально наблюдалось в работе (Busillo et al., 2024). Увеличение расхода метана с 1 до 5 л/мин при постоянных температуре, давлении и времени эксперимента (1473 K, 0,1 МПа, 60 мин) приводит к росту абсолютного выхода сажи с 33,6 до 75,65 г (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023). Однако выход сажи в граммах с поданного литра метана при этом падает с 0,56 до 0,25 г/л из-за уменьшения времени пребывания метана в реакторе.

1.4. *Влияние кислорода и водорода*

При добавлении кислорода относительный выход сажи уменьшается (Agafonov et al., 2008; Gao et al., 2024), а положение $Y_{C,max}$ смещается в сторону меньших температур (рис. 2). Авторы (Agafonov et al., 2008) объясняют это тем, что перепад температуры за отраженными ударными волнами для смеси CH_4/Ar значительно больше, чем для смеси CH_4/O_2/Ar (OR = 0,11, P_t = 0,5 МПа). При пиролизе смеси CH_4/O_2/Ar (96 % мол. Ar, OR = 0,2; P_t = 4 МПа) в ударной трубе (Kellerer et al., 1996) максимум выхода сажи $Y_{C,max}$ достигается при температуре 1780 K, что несколько меньше относительно данных, полученных в работе (Agafonov et al., 2008), и может быть объяснено почти двукратным увеличением коэффициента OR. Очевидно, что в присутствии кислорода происходит не только окисление собственно сажи, но и интермедиатов ее образования. Причем увеличение температуры этому способствует.

Влияние мольного соотношения $[H_2]/[CH_4]$ = 0 – 4 на пиролиз CH_4 становится более заметным при температурах ниже 1573 K, т.к. при более высоких значениях температуры ее влияние превосходит ингибирующее влияние водорода (Mokashi et al., 2024). Добавление водорода к смеси CH_4/Ar (Becker, Hüttinger, 1998a) ($P_{CH_4,0}$ = 10 кПа, T = 1373 K, $\tau_г$ = 0,33 с) показало, что значение u_C падает с 0,1 до 0,06 мол/м^{2}ч с ростом начального парциального давления водорода $P_{H_2,0}$ от 0 до 12 кПа. Анализ состава газовой смеси после экспериментов показывает, что парциальное давление оставшегося метана незначительно увеличивается (меньше, чем на 10 %) с ростом $P_{H_2,0}$.

Водород принимает активное участие не только в огромном количестве гомогенных газофазных реакций пиролиза метана, но и в гетерогенных реакциях образования углерод-водородных поверхностных комплексов, которые могут блокировать активные поверхностные центры. Например, модель образования сажи, предложенная авторами (Johansson et al., 2018), предполагает образование резонансно-стабилизированных радикалов (РСР), которые возникают в низкобарьерных реакциях отрыва водорода. Эти радикалы реагируют с другими видами углеводородов с образованием ковалентно связанных комплексов, которые способствуют дальнейшему росту полициклических ароматических углеводородов и кластеризации за счет регенерации РСР. Такой механизм может работать как в газовой фазе, так и на поверхности осажденного углерода. Отсюда следует, что водород должен понижать скорость осаждения углерода, насыщая активные узлы свободных радикалов и РСР. В целом роль водорода в реакциях, протекающих при пиролизе метана, достаточно сложна, чтобы описать ее однозначно.

1.5. *Исследование структуры осажденного углерода*

В работах разных авторов собранный осажденный углерод обычно исследовался несколькими методами, среди которых следует отметить методы рамановской спектроскопии

(Busillo et al., 2024; Shirsath et al., 2023), динамического рассеяния света (Shirsath et al., 2023), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Guéret et al., 1995; Kellerer et al., 1996; Shirsath et al., 2023), в том числе совмещенной с электронно-энергетической спектрометрией (Hu et al., 2003), окислительного пироанализа (Guéret et al., 1995), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Busillo et al., 2024; Galtsov-Tsientsiala et al., 2023), низкотемпературной адсорбции азота и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023), рассеяния – гашения лазерного излучения (Kellerer et al., 1996). Несмотря на широкий спектр методов, из-за различия в условиях экспериментов выявить однозначные закономерности достаточно сложно. Существенное влияние температуры, времени пребывания, времени эксперимента (сбора углерода) на морфологию образующихся углеродных структур было обнаружено авторами (Busillo et al., 2024). Однако при экспериментах, проводимых в проточном реакторе, наблюдается как минимум два вида осажденного углерода: аморфный и графитоподобный. Аморфный углерод обычно представляет собой порошок из частиц сажи (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023; Guéret et al., 1995; Shirsath et al., 2023). Графитоподобный углерод часто имеет вид пленки (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023; Guéret et al., 1995). Обычно количество полученного аморфного углерода больше, чем графитоподобного (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023; Guéret et al., 1995; Shirsath et al., 2023). В исследовании (Hu et al., 2003) осажденный углерод классифицировался как низко-, средне- и высокотекстурированный. Судя по методу определения, здесь долю текстуры можно сравнить с долей кристалличности графитоподобной структуры. Низкотекстурированный углерод можно считать практически аморфным.

Чем ближе температура поверхности осаждения (подложки) T_{sub} к температуре пиролиза, тем выше коэффициент диффузии, меньше температурные градиенты и, соответственно, выше вероятность получения графитоподобной структуры. Это, с одной стороны, хорошо согласуется с данными, полученными в работе (Guéret et al., 1995) (табл. 1, $\tau_r > 0{,}5$ с): здесь серебристо-серая однородная графитоподобная пленка образуется на подложке при $T_{sub} = 1453 - 1483$ K и черный порошок из сферических частиц размером 100 – 500 нм образуется на подложке при $T_{sub} = 523 - 1398$ K. Причем молярное отношение [H]/[C] в осажденном порошке также зависит от температуры подложки и характеризуется куполообразной зависимостью с максимумом при $T_{sub} = 853 - 1043$ K. С другой стороны, под слоем порошка также была обнаружена графитоподобная пленка толщиной ≈15 нм, которая, по-видимому, является начальным слоем, образующимся при всех временах пребывания. Последнее может быть объяснено влиянием исходной структуры подложки.

Заметим, что на скорость осаждения влияют и теплофизические свойства материала подложки. Так, скорость осаждения углерода на подложки из карбида кремния выше, чем на подложки из оксида алюминия (Guéret et al., 1995). Это можно объяснить более высоким коэффициентом теплопроводности SiC при высоких температурах (Григорьев, Мейлихов, 1991).

В зависимости от условий получения размер частиц сажи d_s изменяется в широком интервале: от 77 до 900 нм (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023; Guéret et al., 1995; Shirsath et al., 2023). Частицы сажи, образованные на начальном этапе, мельче других (Shirsath et al., 2023), и на их распределение по размеру время реакции не оказывает существенного влияния. Размер частиц порошка сажи d_s нелинейно изменяется с ростом температуры пиролиза (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023): при 1323 K $d_s = 155 - 650$ нм, при 1473 K

d_s = 157 – 896 нм, при 1673 K d_s = 77 – 532 нм. Удельная поверхность сажи с ростом температуры также увеличивается от 3,5 м^2/г при 1273 K до 8,0 м^2/г при 1673 K (Galtsov-Tsientsiala et al., 2023).

В экспериментах, проведенных с использованием ударной трубы (табл. 1), были получены значения d_s < 30 нм (Kellerer et al., 1996), которые уменьшались с ростом давления P_t. Это значительно меньше величин d_s, полученных в проточных реакторах при давлении ≤ 0,1 МПа. Зависимость d_s от температуры имела куполообразный вид с максимумом при ≈1850 K. Полученные плотности числа частиц $N = 10^{12} – 10^{13}$ 1/см^3 также оказались существенно выше плотностей при атмосферных условиях. Авторы (Kellerer et al., 1996) объясняют это снижением коэффициентов коагуляции в переходном режиме между свободномолекулярным и континуальным потоками.

Как видно из вышеприведенной информации, скорость осаждения углерода и его структура при пиролизе метана существенно зависят от множества параметров: температуры (пиролиза и подложки), общего давления, начального парциального давления метана (концентрации), места осаждения, времени (пребывания и эксперимента), начальных и приобретаемых свойств поверхности осаждения, содержания кислорода и водорода в исходной смеси. Учитывая, что приобретаемые свойства поверхности осажденного углерода зависят от предыстории осаждения, в том числе от меняющихся в процессе осаждения тепловых и гидродинамических условий в приграничном слое, получаем наличие явной обратной связи в процессе осаждения углерода. Таким образом, приходим к выводу, что любое конструкционное усложнение (изменение) внутриреакторного пространства может существенно повлиять на локальную скорость осаждения углерода.

1.6. *Моделирование механизма образования сажи*

В моделях зарождения сажи (Thomson, Mitra, 2018) обычно используется приближение, основанное на необратимом столкновении частиц полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), с образованием димеров, которые на первом этапе формирования могут быть связаны силами Ван-дер-Ваальса. Энергия связи между слоями графита составляет ≤ 61 мэВ (Zachariaet al., 2004), что соответствует 709 K. Отсюда следует, что образующийся в газовой фазе димер ПАУ или углеродный молекулярный кластер, скорее всего, связан не только силами Ван-дер-Ваальса.

Большинство представленных в литературе моделей основано на подробной газофазной химической кинетике, учитывающей большое число частиц и реакций, например: 101 вид частиц и 544 реакции с учетом частоты коагуляции (Shirsath et al., 2023); 241 вид частиц и 909 реакций (Hu et al., 2016). Как было показано в исследованиях (Hu et al., 2016) на примере газофазной кинетической модели, даже изменение только времени пребывания существенно влияет на пути образования различных ПАУ из-за увеличения числа видов частиц в реакторе. Исходя из изложенного выше, следует, что без учета поверхностных реакций полностью описать процесс образования сажи невозможно. В работе (Agafonov et al., 2008) использовалась модель, включающая 260 видов частиц и 2500 реакций, в том числе поверхностных. Однако авторы (Fau et al., 2014) указали, что учет гетерогенных реакций на поверхностях в реакторе с учетом их обработки, поверхности частиц сажи, находящихся в газовой фазе, и поверхности осажденного углерода, морфология которой изменяется в процессе эксперимента, является очень сложной задачей. Следует учитывать, что образующийся углерод может иметь разную структуру, которая значительно отличается по каталитической активности (Chu et al., 2024; Koshi et al., 2024; Tokunaga et al., 2020).

Достаточно часто (см., например, (Benzinger et al., 1996; Lucas, Marchand, 1990; Shirsath et al., 2023)) одним из основных интермедиатов образования сажи считают бензол (C_6H_6). Однако исследования (Guéret et al., 1995) показывают, что с увеличением τ_r от 0,1 до 0,7 с выход ацетилена возрастает, а выход бензола проходит максимум через $\tau_r = 0{,}4$ с. При этом поверхностная плотность скорости осаждения углерода u_C возрастает (см. раздел 1.3). Это указывает на то, что бензол не является ключевым интермедиатом в механизме образования сажи. Такой вывод подтверждается исследованием влияния водорода (Becker, Hüttinger, 1998a). Водород оказывает ярко выраженное ингибирующее влияние на образование бензола. С ростом $P_{H_2,0}$ парциальное давление бензола уменьшается как минимум на порядок, а парциальное давление ацетилена, наоборот, возрастает в $\approx 1{,}5$ раза.

Авторы (Gao et al., 2024) исследовали продукты в газовой, жидкой и твердой фазах, образующиеся при частичном окислении метана. В результате ими был описан механизм образования сажи, включающий следующие основные пути: присоединение винилового радикала с отщеплением водорода, образование нового цикла при присоединении метила или фенила, цепная реакция резонансно-стабилизированного радикала.

2. Образование углерода при горении метана в воздушной и кислородной атмосферах

В представленном обзоре также уделено значительное внимание горению метана. Это связано с тем, что обычно при горении возникают большие градиенты температуры и концентрации, способствующие образованию сажи. Поскольку в рассматриваемых процессах сажа — нежелательный продукт, то большое количество работ посвящено исследованию сажеобразования именно при горении.

При окислении метана в заранее перемешанной метан-воздушной или метан-кислородной смеси термодинамические расчеты предсказывают образование сажи лишь при значениях коэффициента избытка кислорода $OR < 0{,}29$ в количествах, не превышающих 0,01 % по углероду. Однако экспериментальные результаты показывают, что выход осажденного углерода больше на несколько порядков, и это расхождение возрастает при уменьшении OR (Систер и др., 2006). Сжигание метана в неперемешанных метан-воздушных или метан-кислородных условиях, например в ламинарном диффузионном пламени, когда существуют области, существенно обогащенные топливом, очевидно, должно приводить к еще большему образованию сажи. На образование сажи влияет множество факторов: температура, давление, молярная доля топлива, вид горения, структура топлива, добавки. Также среда пламени и образующаяся сажа оказывают существенное взаимное влияние (Chu et al., 2023).

Ламинарное диффузионное пламя имеет сложную структуру (Joo et al., 2013; Joo, Gülder, 2010). Так, в метан-кислородном пламени отчетливо видны две зоны: желтая — внизу (над горелкой) и голубая — вверху и по бокам. На границе желтой и голубой зон $OR \approx 5 \cdot 10^{-3}$ (Joo et al., 2013). В желтой зоне поток метана постепенно прогревается до 2500 K и происходит интенсивный пиролиз метана, сопровождающийся в том числе образованием сажи. По высоте желтой зоны по направлению к границе между зонами концентрация метана резко падает, но возрастают концентрации H_2 и CO. Эти газы сгорают в голубой зоне, вдоль высоты и радиуса которой резко — до 5 — увеличивается значение OR.

Таким образом, в пламени имеют место значительные вертикальные и радиальные градиенты температуры и концентраций. Это является следствием того, что конструктивные особенности подачи потоков метана и окислителя, а также их величины и взаимная диффузия влияют на стационарное пространственное распределение отношения молярных концентраций [O]/[C] (и, соответственно, *OR*), отвечающее за пространственное распределение тепловыделения и устанавливающееся стационарное распределение температуры. Образующаяся сажа, например даже только в результате излучения в окружающую среду, также взаимно влияет на тепло- и массоперенос. Поэтому следствием изменения любого параметра при горении, влияющего на тепло- и массоперенос, является изменение стационарного состояния. Рассмотрим влияние некоторых из таких параметров на образование сажи при горении метана.

В табл. 2 представлены условия горения метана в основном в ламинарном диффузионном пламени, опубликованные в ряде работ, в которых экспериментально исследовалось образование сажи в зависимости от давления (здесь T_s — температура сажи, G — массовый расход газа).

2.1. *Влияние давления в камере на образование сажи в ламинарном диффузионном пламени*

Исследования (Joo et al., 2013; Joo, Gülder, 2009; Joo, Gülder, 2010; Liu et al., 2006; Thomson et al., 2005) проводились при близких условиях спутной подачи потоков метана и кислорода или воздуха в двухканальную горелку. Метан подавался в центральный канал, а воздух или кислород — во внешний. После установления стационарного горения при 0,1 МПа давление в камере сгорания обычно повышали до заданного значения за счет подачи окислителя непосредственно в пространство камеры (Joo, Gülder, 2010). В работе (McCrain, Roberts, 2005) увеличение давления внутри камеры было достигнуто за счет увеличения скорости потока воздуха, используемого для продувки камеры, и одновременного уменьшения скорости потока выхлопных газов путем регулировки игольчатого клапана на выпускном отверстии.

Из-за начального пространственного разделения потоков топлива и окислителя в пламени создавался значительный радиальный и вертикальный градиент *OR* (Joo et al., 2013). В работе (Joo, Gülder, 2009) пространственное распределение объемной доли сажи f_{vC} и температура сажи T_s измерялись по спектральному излучению сажи. Исследователи отметили следующие закономерности в метан-воздушном пламени в зависимости от изменения P_t в пределах 1 – 10 МПа.

1. Сажа сначала образуется в кольцевой полосе возле обода горелки. С ростом высоты пламени она возникает и в его ядре. Появление сажи в ядре пламени с ростом давления происходит на меньшей высоте пламени. На вершине пламени кольцевое распределение исчезает, и пик концентрации сажи находится на центральной линии пламени.

2. Видимая (светящаяся из-за образования сажи) высота пламени практически не меняется с ростом P_t при G_{CH_4} = 0,55 мг/с (Joo, Gülder, 2009). С увеличением расхода метана, например при G_{CH_4} = 0,66 мг/с (Thomson et al., 2005), начиная с P_t > 4 МПа, пламя становится нестабильным.

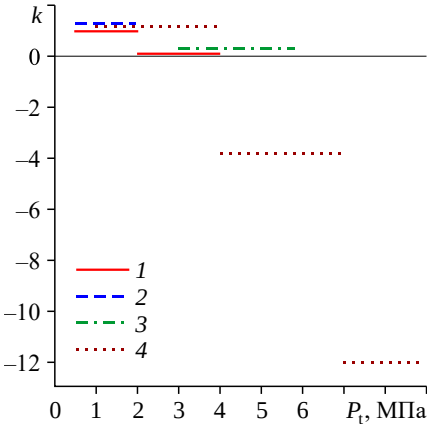

Рис. 4. Зависимость параметра k в формуле (2) от интервала общего давления для метан-воздушной и метан-кислородной смесей.

Метан-воздушная смесь: данные работ (Thomson et al., 2005) (*1*), (Liu et al., 2006) (*2*), (Joo, Gülder, 2009) (*3*); метан-кислородная смесь: данные работы (Joo, Gülder, 2010) (*4*); данные, приведенные из цитируемых здесь работ, получены на аналогичных по конструкции горелках.

3. Площадь поперечного сечения видимого пламени имеет обратную зависимость от общего давления в камере сгорания: $\sim P_t^{-1}$ (Joo, Gülder, 2010; Thomson et al., 2005), $\sim P_t^{-0,5}$ (Liu et al., 2006). В результате плотность среды в пламени возрастает, что приводит к росту f_{vC} (Joo, Gülder, 2009; Liu et al., 2006; Thomson et al., 2005). Максимальная (пиковая) объемная концентрация сажи $f_{vC,max}$ наблюдается приблизительно на половине высоты пламени и зависит от давления в соответствии со степенным законом: $f_{vC,max} \sim P_t^n$, где $n \approx 2$ для P_t = 0,5 – 2,0 МПа и $n \approx 1,2$ для P_t = 2,0 – 4,0 МПа (Thomson et al., 2005). Авторы (McCrain, Roberts, 2005) получили значение n = 1,2 для P_t = 0,1 – 2,5 МПа. По данным (Joo, Gülder, 2009) можно увидеть логарифмическую зависимость $f_{vC,max}(P_t)$ для P_t = 1 – 6 МПа, а авторы (Liu et al., 2022) получили n = 2,45 для P_t = 0,1 – 0,5 МПа. Различия в значениях n, скорее всего, связаны с отличающимися экспериментальными условиями (табл. 2).

Зависимость пикового превращения исходно поступившего углерода метана в сажу от давления определяется формулой

$$Y_{C,max} \sim P_t^k, \qquad (2)$$

параметр k отображен на рис. 4. Видно (рис. 4), что чувствительность образования сажи к давлению падает при P_t > 2 МПа (Joo, Gülder, 2009; Liu et al., 2006; Thomson et al., 2005). Вероятно, это связано с влиянием давления на реакции пиролиза метана, т.к. похожее влияние общего давления на выход сажи наблюдалось при пиролизе метана (Kellerer et al., 1996) (см. раздел 1.2). По данным (Joo, Gülder, 2009), максимальная конверсия метана в сажу составила 12,6 % при P_t = 6 МПа. Величина $Y_{C,max}$ асимптотически выходит на плато, когда значение P_t превышает критическое давление топлива (Gülder et al., 2011), что в целом согласуется с данными (Joo, Gülder, 2009; Thomson et al., 2005) (рис. 4).

4. Температура сажи T_s заметно снижается с увеличением P_t на высоте пламени $h_f \leq 3$ мм, однако с увеличением h_f влияние P_t на величину T_s ослабляется (Thomson et al., 2005). Понижение T_s связано с ростом f_{vC}, что обусловлено увеличением потерь тепла за счет излучения и теплопроводности внутри пламени. Радиальные градиенты температуры внутри пламени увеличиваются с ростом P_t (Joo, Gülder, 2009, Thomson et al., 2005). Так, например, они выросли вплоть до 1800 К/мм на высоте 1 мм при 6 МПа.

Таким образом, качественно выход сажи с ростом давления в камере (до определенного значения) увеличивается, но количественно он зависит также от других условий эксперимента.

2.2. *Влияние окислителя на образование сажи в ламинарном диффузионном пламени*

Исследование влияния отношения $[O_2]_0/[CH_4]_0$ = 0,5 – 0,8 на сажеобразование при частичном окислении метана в условиях обратного диффузионного пламени (Gao et al., 2024) показало: с ростом $[O_2]_0/[CH_4]_0$ происходит снижение концентрации ПАУ. Однако было отмечено, что среднее число ароматических колец в молекуле ПАУ при этом возрастает. Концентрации H_2O, CO_2 и кислородсодержащих углеводородов увеличиваются с ростом $[O_2]_0/[CH_4]_0$, что еще больше ингибирует реакции образования сажи и снижает степень графитизации частиц сажи (долю sp^2-гибридизированных атомов углерода) за счет поверхностных реакций.

Замена воздуха на кислород, с одной стороны, увеличивает объемную концентрацию кислорода, с другой стороны, убирает флегматизатор (азот). Исследование с использованием потока кислорода проводилось в работе (Joo, Gülder, 2010), а в работе (Joo et al., 2013) в том числе был выполнен сравнительный анализ. Условия экспериментов с метан-кислородным (Joo, Gülder, 2010) и метан-воздушном пламенем (Joo, Gülder, 2009) были очень близки (табл. 2). Если в интервале 1 – 10 МПа в метан-воздушном диффузионном пламени высота видимого излучения почти не зависела от давления (Joo, Gülder, 2009), то в метан-кислородном диффузионном пламени высота видимого излучения с ростом давления снизилась более чем на 50 % (Joo, Gülder, 2010). В целом следует отметить, что высота видимого метан-кислородного пламени ниже, чем метан-воздушного. Также метан-кислородное пламя намного горячее, чем метан-воздушное. Максимальная центральная температура метан-кислородного пламени примерно на 700 – 800 K выше (Joo, Gülder, 2010), чем у метан-воздушного пламени (Joo, Gülder, 2009). Измерение массовой доли водорода вдоль центральной оси пламени (Joo, Gülder, 2010) указывает на то, что при пиролизе метана при высоких температурах в метан-кислородном пламени образуется относительно большое количество H_2 по сравнению с метан-воздушным пламенем. Значения параметра k в формуле (2) для метан-кислородного пламени (Joo, Gülder, 2010) существенно отличаются от метан-воздушного пламени (Joo, Gülder, 2009; Liu et al., 2006; Thomson et al., 2005) (рис. 4). В результате зависимость $Y_{C,max}(P_t)$ приобретает колоколообразный вид.

В отличие от метан-воздушного пламени (см. раздел 2.1), максимальная температура сажи $T_{s,max}$ в метан-кислородном пламени увеличивается с ростом P_t, как это происходило, например, в диапазоне 1 – 6 МПа на высоте h_f = 0,5 мм от верхнего края горелки и в диапазоне 1 – 4 МПа на высоте h_f = 1,0 мм. Увеличение $T_{s,max}$ с ростом P_t при использовании в качестве окислителя чистого кислорода связано с повышенной диффузией кислорода вглубь пламени. При более высоких давлениях $T_{s,max}$ в метан-кислородном пламени демонстрирует обратную зависимость от P_t. С ростом вертикальной координаты пламени от края горелки зависимость $T_{s,max}(P_t)$ меняется и, в частности, при h_f = 1,5 мм $T_{s,max}$ с ростом P_t уменьшается.

Радиальное изменение T_s в метан-воздушном и метан-кислородном пламени также отличается. Если в метан-воздушном пламени T_s в основном увеличивается от центра пламени к краю (Thomson et al., 2005), то в метан-кислородном пламени радиальная зависимость T_s имеет куполообразный вид. Это также можно объяснить повышенной диффузией кислорода к центру метан-кислородного пламени и соответствующим снижением концентрации метана вдоль радиуса пламени. Соответственно, градиенты температуры в метан-кислородном пламени получаются более чем в два раза выше, чем в метан-воздушном пламени (Joo, Gülder, 2010).

Максимальные выходы сажи в метан-воздушном пламени значительно выше (в ≈ 6 раз (Joo, Gülder, 2009; Joo, Gülder, 2010)), чем в метан-кислородном пламени при всех давлениях. Такая ситуация возникает не только вследствие того, что в метан-кислородном пламени температура выше (Joo, Gülder, 2010) (табл. 2), но также и за счет того, что использование O_2 увеличивает градиенты концентрации. Таким образом, в метан-кислородном пламени по сравнению с метан-воздушным пламенем существенно увеличивается тепло- и массоперенос. В результате кислород значительно глубже проникает в ядро пламени (Joo et al., 2013), а обилие кислорода вблизи центральной линии, даже в нижней части пламени, способствует интенсивному окислению сажи. Моделирование, проведенное в работе (Joo et al., 2013), также показывает, что в метан-воздушном пламени интегральные концентрации ацетилена, этилена и этана много выше, а H_2 и CO ниже, чем в метан-кислородном пламени.

2.3. *Влияние предварительного подогрева реагентов на образование сажи в ламинарном диффузионном пламени*

Влияние температуры предварительного нагрева газов T_{ph} на концентрацию ПАУ и образование сажи в метан-воздушном пламени исследовали авторы (Liu et al., 2022). Концентрации сажи, ПАУ и радикалов OH были получены с использованием методов планарного лазерно-индуцированного нагрева, планарной лазерно-индуцированной флуоресценции и хемилюминесценции соответственно. Результаты проведенных экспериментов показали, что образование сажи и ПАУ значительно усиливается при более высоком давлении P_t в камере или более высокой температуре предварительного нагрева T_{ph} входящего газа. Было обнаружено, что при фиксированном значении T_{ph} пиковая объемная доля сажи $f_{vC,max}$ подчиняется степенному закону в зависимости от давления $\sim P_t^n$, где n изменяется от 2,45 до 1,73 при увеличении T_{ph} с 295 до 573 K для интервала P_t = 0,1 – 0,5 МПа. Полученная зависимость показывает, что увеличение давления снижает влияние T_{ph}.

2.4. *Влияние величины потока реагентов на образование сажи в диффузионном пламени*

В работах (Joo et al., 2013; Gülder et al., 2011) было показано, что при прямом ламинарном диффузионном пламени выход сажи $Y_{s,max} \sim G_{CH_4}{}^{1/2}$. При обратном диффузионном пламени анализ влияния относительных величин потоков метана и кислорода на выход сажи проводился в работе (Wu et al., 2021). Здесь горелка представляла собой коаксиальное трехканальное сопло: в центре поступает кислород, по внутреннему кольцевому каналу — метан, а по внешнему кольцевому каналу — аргон (в качестве защитного газа). Как было показано авторами (Wu et al., 2021), при обратном диффузионном пламени, в отличие от данных (Joo et al., 2013; Joo, Gülder, 2010), цвет пламени изменяется от голубого к желтому вверх вдоль вертикальной оси. Именно в желтой области пламени метан при высокой температуре в основном подвергается пиролизу с образованием сажи.

С увеличением *OR* от 0,42 до 0,78 (при числах Рейнольдса Re = 368 – 858 и в условиях ламинарного режима) при обратном диффузионном пламени (Wu et al., 2021) общая интенсивность излучения сажи уменьшается. Это хорошо согласуется с результатами, полученными при прямом диффузионном ламинарном пламени (см. раздел 2.2). При обратном диффузионном ламинарном пламени область генерации ядра сажевого

излучения располагается во внешнем кольце пламени, а радиальное распределение интенсивности излучения имеет бимодальный характер. Это связано главным образом с тем, что сажа и ПАУ, образующиеся при пиролизе метана, не полностью окисляются, проходя через высокотемпературную зону внутри пламени.

Исследование влияния значений Re в диапазоне от 1428 до 3428 на выход сажи при OR = 0,4 показало (Wu et al., 2021), что высокая скорость потока приводит к более длинному и широкому пламени и к образованию большего количества сажи. При 1428 ≤ ≤ Re ≤ 2286 (ламинарная область, пламя стабильно) изменение интенсивности пика выброса сажи I в зависимости от Re составляет $dI/d\,\mathrm{Re}$ = 3,7 мВт/(ср·м^2). В переходной области чисел Рейнольдса Re > 2286 I и объем пламени увеличивается быстрее с ростом Re: $dI/d\,\mathrm{Re}$ = 5,2 мВт/(ср·м^2). То есть состояние потока заметно влияет на образование сажи. В частности, зарастание сажей выходного отверстия горелки (увеличение скорости в уменьшающемся сечении при постоянном расходе) должно приводить к увеличению выхода сажи.

2.5. *Влияние предварительного перемешивания реагентов на образование сажи*

В работах, приведенных в табл. 2, исследовалось образование сажи в диффузионном пламени, когда потоки топлива и окислителя изначально разделены. Условия окисления метана в предварительно перемешанных смесях представлены в табл. 3. Однако предварительное перемешивание не избавляет от образования сажи. Например, при зажигании предварительно смешанной метан-воздушной смеси (8 % мол. CH_4, что соответствует OR = 1,2) с начальным давлением $P_{t,0}$ = 0,1 МПа (Nie et al., 2020) была обнаружена сажа на внутренней поверхности стенки трубы. Исследование собранной сажи, проведенное с помощью методов СЭМ и ПЭМ, показало образование равноосных частиц сажи со средним размером ≈100 нм, которые образуют сфероподобные агрегаты размером до 4 – 50 мкм. Образование сажи в условиях высокого значения OR при взрывном распространении фронта области горения происходит, вероятно, из-за возникновения больших градиентов температуры и давления, а также наличия холодной стенки трубы (гетерогенных реакций).

Сравнение экспериментальных данных, полученных при горении сверхбогатых метан-кислородных и метан-воздушных смесей в различных установках (Билера и др., 2010; Систер и др., 2006), как то в реакторе постоянного объема, установке адиабатического сжатия и химическом реакторе на базе энергетических установок, показало, что имеется зависимость количества образующейся сажи от коэффициента избытка кислорода OR, начальных значений температуры T_{ph} и давления $P_{\mathrm{t},0}$, способа зажигания. Было обнаружено, что при сжигании метан-кислородной смеси увеличение OR существенно снижает выход сажи. Так, при OR = 0,25 и OR = 0,30 наблюдался высокий выход сажи Y_{C} (например, было получено $Y_{\mathrm{C}} \approx 4 - 12$ % при OR = 0,3, $P_{\mathrm{t},0}$ = 1,5 МПа и T_{ph} = 293 – 923 K), а при OR = 0,35 выход сажи снижается на порядок. Однако сажа наблюдалась даже при OR = 0,45 (Систер и др., 2006). Влияние предварительного подогрева смеси на образование сажи в интервале 293 – 523 K неоднозначно и зависит от величины OR. При возрастании значения T_{ph} от 523 до 923 K выход сажи снижается линейно (в пределах разброса данных). С ростом $P_{\mathrm{t},0}$ от 1,5 до 4 МПа выход сажи и ее удельная поверхность возрастают. Добавка воды в количестве 10 – 15 % масс. от исходного метана при OR = 0,3 уменьшает выход сажи в два раза. Использование форкамерного зажигания также снижает выход сажи в два раза по сравнению с искровым зажиганием.

Исследование сажи с помощью СЭМ и рентгеноструктурного анализа показало, что средний размер частиц составляет 2 – 6,5 нм. Частицы сажи агломерируются в рыхлые структуры размером > 300 нм (Систер и др., 2006). По данным рентгеноструктурного анализа, сажа представляет собой графитоподобную структуру с содержанием углерода 99,5 % масс. Было установлено, что доля графита в саже возрастает с ростом начального давления смеси. Исследование сажи с помощью ПЭМ показало наличие в ней нанотрубок и полых сферических наночастиц. Уменьшение доли разбавителя (азот) при неизменном *OR* и увеличение *OR* при постоянной доле кислорода в кислород-азотной смеси приводит к уменьшению выхода сажи (Билера и др., 2010).

Для метановоздушных смесей с *OR* = 0,35 при самовоспламенении в установке адиабатического сжатия было зафиксировано образование не более 0,5 % сажи. Для метан-воздушных смесей с *OR* = 0,40 сажеобразования не наблюдалось. Разницу в сажеобразования в реакторе постоянного объема и в установке адиабатического сжатия авторы (Билера и др., 2010) объясняют малыми временами пребывания реагентов при высоких температурах и большими скоростями нагрева и охлаждения смеси при адиабатическом сжатии. При сжигании метана в химическом реакторе на базе энергетических установок при *OR* = 0,35 – 0,45 была достигнута конверсия метана 81 – 85 %, и также обнаружена сажа. В целом авторы (Билера и др., 2010; Систер и др., 2006) пришли к выводу, что основные закономерности сажеобразования, полученные для трех различных реакторов, согласуются.

Сравнение структуры сажи, полученной в разных условиях сгорания метана даже в предварительно перемешанной смеси (Билера и др., 2010; Систер и др., 2006; Nie et al., 2020), еще раз показывает, что ее формирование очень сильно зависит от условий экспериментов.

3. Образование углерода при паровом риформинге метана и конверсии в СКВ

Паровой риформинг метана характеризуется тремя обратимыми реакциями (Крылов, 2000; van Beurden, 2004):

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrows CO + 3H_2, \qquad \Delta H^o_{298} = +206 \text{ кДж/моль}, \tag{3}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2, \qquad \Delta H^o_{298} = -41 \text{ кДж/моль}, \tag{4}$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrows CO_2 + 4H_2, \quad \Delta H^o_{298} = +165 \text{ кДж/моль}, \tag{5}$$

где реакция (5) — сумма двух предыдущих. По реакциям (3) и (5) видно, что повышение давления будет снижать выход водорода, а повышение температуры — увеличивать (Shuyan et al., 2008). Поэтому промышленный каталитический паровой риформинг метана проводят при температуре 773 – 1123 K и давлении в несколько атмосфер (Barbier, Di Maio, 1997; Xu, Froment, 1989).

В качестве основных реакций образования углерода при паровом риформинге метана можно записать диссоциацию метана:

$$CH_4 \leftrightarrows C + 2H_2, \qquad \Delta_r H^0_{298} = +74{,}8 \text{ кДж/моль}, \tag{6}$$

реакцию Будуара:

$$2CO \leftrightarrows C + CO_2, \qquad \Delta_r H^0_{298} = -172{,}5 \text{ кДж/моль}, \tag{7}$$

и восстановление CO:

$$CO + H_2 \leftrightarrows C + H_2O, \quad \Delta_r H^0_{298} = -131{,}3 \text{ кДж/моль}. \tag{8}$$

Реакции (6) – (8) имеют место при разных температурах: реакция (6) протекает преимущественно при высоких температурах, реакции (7) и (8) — при низких, следовательно, в реальных условиях твердый углерод почти всегда может образоваться (Крылов, 2000; Angeli et al., 2013; Nikoo, Amin, 2011; Tabrizi et al., 2015), если отсутствуют сдерживающие кинетические факторы.

3.1. *Гомогенное образование сажи*

Высокая температура (1200 – 1800 K) (Hiblot et al., 2016) (табл. 4) способствует образованию предшественников сажи. Это связано с тем (Manion et al., 2015), что реакция радикала CH_3 с водой или с радикалом OH протекает медленно по сравнению с реакциями пиролиза метана. При риформинге метана образуются ненасыщенные соединения C_2, к которым могут присоединяться радикалы OH, но которые также являются предшественниками сажи (Hiblot et al., 2016).

Термодинамический анализ, выполненный в работе (Tabrizi et al., 2015) для интервалов T = 600 – 1100 K, P_t = 0,1 – 4,5 МПа, $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 0,5 – 3, показал, что с ростом температуры выход углерода при паровом риформинге метана возрастает при низких значениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ и уменьшается при высоких значениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0$. С ростом давления от 0,1 до 3,3 МПа выход углерода уменьшается, но с последующим ростом давления возрастает. Отношение $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ в соответствии с реакциями (7) и (8) нелинейно влияет на выход углерода: при высоких температурах с ростом $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ выход углерода уменьшается, а при низких сначала возрастает, а затем падает. Максимальный выход углерода соответствует 1103 K и $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 0,55. Также в указанной работе приводится уравнение для расчета $Y_C(T, P_t, [H_2O]_0/[CH_4]_0)$.

При уменьшении отношения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ приблизительно в два раза (табл. 4, (Hiblot et al., 2016)) количество образующегося ацетилена возрастает в 6,3 раза, и в эксперименте наблюдается появление значительного количества сажи и нагара, что, как минимум, качественно согласуется с расчетами (Tabrizi et al., 2015). Добавление кислорода снижает риск образования углерода при пониженных температурах (Nikoo, Amin, 2011).

В соответствии с термодинамическими расчетами (Tabrizi et al., 2015), количество образующегося углерода должно уменьшаться с повышением температуры при невысоких значениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0$, составляющих $\approx 2 - 2{,}5$ (табл. 4). Это качественно согласуется с экспериментальными данными (Cances et al., 2008): реальное уменьшение начинается при температурах > 1450 K. Столь высокая температура начала уменьшения выхода углерода связана, вероятно, с одной стороны, с действием кинетических факторов, а с другой — с влиянием гетерогенных реакций, в том числе на поверхности уже образовавшихся гомогенно частиц сажи. При значениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0 < 1{,}5$ термодинамические расчеты (Tabrizi et al., 2015) показывают, что в этом случае, наоборот, повышение температуры приводит к росту выхода сажи. Следует отметить, что образование углерода при паровом риформинге метана без катализатора наблюдалось в исследованиях, указанных в табл. 4, при низких и средних значениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ и высоких температурах.

3.2. *Гетерогенное образование сажи*

Стенки реактора и его внутренние конструкционные детали, а также образующиеся гомогенно частицы сажи могут проявлять каталитический эффект. Поэтому необходимо рассматривать также и гетерогенное образование углерода, особенно при каталитическом

паровом риформинге метана. В обзоре (van Beurden, 2004) отмечалось, что при температуре < 773 K адсорбированные углеводороды могут накапливаться на поверхности и медленно превращаться в инертную полимерную пленку (смолу), блокирующую и дезактивирующую поверхность катализатора. Это явление можно замедлить с помощью введения дополнительного количества водорода. В работе (van Beurden, 2004) было предложено три пути образования углеродных форм, требующих низкого отношения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$.

1. $C_nH_m \rightarrow (CH_2)_n \rightarrow$ смола. Условия для образования: отсутствие H_2, температура < 773 K, присутствие ароматических углеводородов.

2. $C_nH_m \rightarrow n\text{C} + (m/2)H_2$, где nC — нитевидный и/или аморфный углерод. Условия для образования: температура > 623 K, присутствие олефинов и ароматических углеводородов.

3. $C_nH_m \rightarrow$ олефины $\rightarrow$ кокс. Условия для образования: температура > 873 K, большое время пребывания, присутствие олефинов, серы.

Длительное (τ_{exp} = 5 – 90 часов) образование углерода на катализаторе (Angeli et al., 2013) (табл. 4) показало, что после пяти часов образовалось 0,08 % от общего количества поступившего углерода. Дальнейшее проведение риформинга не увеличило количество осажденного углерода. Это свидетельствует о том, что образующиеся на катализаторе частицы углерода химически активны (поскольку реакции (6) – (8) обратимы) и их количество успевает прийти к стационарному состоянию за $\tau_{exp} \leq 5$ часов.

Исследование осажденного на катализаторе (Ni/LaSrMn «растворенный» и «пропитанный»; коммерческий Ni/YZr) углерода проводилось в работе (Vecino-Mantilla et al., 2020) (табл. 3) с помощью термогравиметрического анализа и ПЭМ. Было показано, что количество и форма образованного углерода сильно зависят от способа приготовления катализатора.

3.3. *Влияние образующихся при риформинге газов*

Исследования (Hiblot et al., 2016) показали, что присутствие CO_2 ускоряет пиролиз метана, а присутствие CO не оказывает на него влияния. Углекислый газ выступает в качестве окислителя при реакции

$$CO_2 + H \leftrightarrows CO + OH, \qquad (9)$$

а радикалы OH затем реагируют с метаном или H_2, уменьшая ингибирующее влияние последнего.

В экспериментах (Cances et al., 2008) по риформингу метана в смеси газов (составляющих в % мол.: CH_4 — 7 ; CO — 19, CO_2 — 14, H_2 — 16 (32), H_2O — 15 (25, 30), Ar — остальное) (табл. 4) в интервале 1363 – 1645 K (расход ≈ 1 н.м^3·ч$^{-1}$) было получено значительное количество сажи, которое привело к засорению фильтрующих устройств. Исходный реакционный состав газа соответствовал составу, получаемому в процессе пиролиза биомассы при температуре ≈ 1100 K и высокой скорости нагрева. Компоненты газа соответствуют реакциям парового риформинга метана (3) – (5). Высокое содержание пара и H_2 уменьшает образование ПАУ, но отрицательно сказывается на конверсии метана. Повышение количества H_2 с 16 до 32 % мол. при 15 % мол. H_2O закономерно (см. раздел 1.4) существенно уменьшало выход сажи. Моделирование показало, что максимальные значения образования соединений C_2 и ПАУ приходятся на интервал 1400 – 1600 K.

Частицы сажи были проанализированы в работе (Cances et al., 2008) с помощью метода СЭМ. Сажа, полученная при 1560 K, имела молярное отношение [H]/[C] = 0,02 с размером частиц < 1 мкм. Характеристика реакционной способности частиц сажи при паровой газификации была получена с помощью термогравиметрического анализа. Было установлено, что газификация сажи имеет низкую скорость: на конвертирование 90 % образца сажи при 1223 K требуется 5 часов, а при 1273 K — 4 часа. Сравнение с размерами частиц сажи, получаемыми при пиролизе и горении метана (см. разделы 1.5 и 2.5), показывает, что имеет место агломерация частиц, приводящая к снижению реакционной поверхности и, соответственно, к снижению скорости газификации сажи.

3.4. *Конверсия метана в СКВ*

Относительно низкие давления, используемые при паровом риформинге метана, как было указано выше, объясняются реакциями (3) и (5), поэтому область высоких давлений от 1,5 до 25 МПа фактически остается неисследованной. Однако исследователями проводились работы по изучению конверсии метана в СКВ, где проходили те же реакции (3) – (5) (Kruse, Dinjus, 2003; Watanabe et al., 2004). Например, авторы (Hirth, Franck, 1993; Kruse, Dinjus, 2003) (табл. 4) рассматривали в качестве основных газов H_2 и CO_2. Из данных (Lee, Foster, 1996) (табл. 4) следует, что метан в СКВ был стабилен в реакторе, изготовленном из никелевого сплава Hastelloy C276, до 723 K при давлении 25 МПа и концентрации метана 0,189 и 0,311 моль/л в течение времени пребывания 78,2 и 84,1 с соответственно. Этим концентрациям метана соответствуют парциальные давления (по уравнению идеального газа) 1,14 и 1,87 МПа.

Скорость превращения метана в СКВ оказывается незначительной (Hirth, Franck, 1993) (табл. 4): за время пребывания 60 мин при 873 K разложилось всего 2,54 % метана, а за 120 мин — 3,5 %. Кроме основных продуктов — H_2 и CO_2, также наблюдалось некоторое количество этилена C_2H_4. Авторы (Hirth, Franck, 1993) предположили, что в СКВ идет гидролиз метана по реакциям (3) – (5) и пиролиз по реакции

$$3CH_4 + 2H_2O \leftrightarrows C_2H_4 + CO_2 + 6H_2, \quad \Delta_r H^0_{298} = +366{,}3 \text{ кДж/моль}. \qquad (10)$$

В соответствии с реакционными путями образования сажи при пиролизе метана, полученными в работе (Hu et al., 2016), этилен является одним из интермедиатов, принимающих участие в образовании предшественников сажи. Термодинамические вычисления (Kruse, Dinjus, 2003) для 60 МПа и 923 K показали, что при риформинге метана в СКВ образуется небольшое количество элементного углерода: молярная доля углерода составляет $x_C = (0{,}5-8)\cdot 10^{-3}$ при молярном отношении $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 143/1 и x_C = 0,03 – 0,065 — при $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 14,3/1. Расчеты (Kruse, Dinjus, 2003) и обнаружение предшественника сажи (Hirth, Franck, 1993) указывают на то, что при конверсии метана в СКВ сажа все же образуется, но в очень малых количествах. Поэтому для проведения экспериментов в работе (Kruse, Dinjus, 2003) был выбран вариант с H_2O:CH_4 = = 143:1 (табл. 4). Заметим, что наблюдение предшественника сажи (Hirth, Franck, 1993) стало возможным из-за очень высокого значения парциального давления метана и более низкого значения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ по сравнению со значениями в исследовании (Lee, Foster, 1996) (табл. 4). В общем случае при конверсии метана в СКВ значения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ существенно выше, чем при паровом риформинге (табл. 4). Несмотря на это, образование углерода происходило при более низкой температуре (Hirth, Franck, 1993), что явно связано с существенным повышением начального парциального давления (концентрации) метана.

Было установлено, что стенки реактора из сплава Hastelloy проявляют каталитический эффект (Kruse, Dinjus, 2003; Watanabe et al., 2004). Это, в частности, подтверждается тем, что для реакции (6) Fe и Ni являются катализаторами (Chen et al., 2020).

4. Образование углерода при окислении метана в водокислородном флюиде высокого давления

Окисление метана в водокислородном флюиде высокого давления (ВКФВД) может быть пламенным и беспламенным. Так, гидротермальное пламя (Hicks et al., 2017; Qian et al., 2014) известно как пламя горения в СКВ, когда концентрация органических веществ достаточно высока, чтобы обеспечить тепло для автотермической реакции. Гидротермальное пламя отличается от газофазного горения и зависит от свойств флюида, условий теплопереноса и смешения. На температуру воспламенения и температуру затухания сильно влияет размер сопла. Скорость распространения гидротермального пламени меньше, чем у газофазного пламени (Cui et al., 2020).

Образование сажи при диффузионном гидротермальном пламени метана, этана, н-гептана и толуола в СКВ наблюдали авторы (Hirth, Franck, 1993) (табл. 5). Сначала в автоклаве создавали водно-метановую среду при заданной температуре, затем туда подавали кислород. Такая подача характерна для обратно диффузионного газофазного пламени (см. раздел 2.4). Температура окружающей среды при беспламенном окислении составляла 653 K, а при пламенном — 713 K. Было отмечено, что даже при температуре > 650 K полное смешение воды и метана могло занять время вплоть до одного часа. Длительный процесс гомогенизации водометановой смеси также наблюдался в работе (Schilling, Franck, 1988). Очевидно, что неполное перемешивание могло приводить к наличию локальных областей с избытком углеводорода. Тогда в соответствии с данными, представленными в разделе 1, мог происходить пиролиз углеводорода, приводящий к образованию сажи. При горении метана и этана образовывалось слишком мало сажи, чтобы ее можно было исследовать (Hirth, Franck, 1993).

При сравнимых начальных концентрациях (в молярном отношении $[H_2O]_0/[O_2]_0/[CH_4]_0 \approx \approx 6{,}6/1/1$, т.е. при $OR \approx 0{,}5$) гомогенной смеси средняя мощность тепловыделения в момент горения CH_4 при ≈ 650 K и ≈ 23 МПа в среде H_2O/O_2 оказывается примерно на два порядка ниже, чем в среде N_2/O_2, что свидетельствует об ингибировании окисления метана сверхкритической водой (Vostrikov et al., 2016). Следует отметить, что при давлении ≤ 4 МПа ингибирующее действие добавления воды (10 – 15 % масс. от CH_4) на образование сажи в предварительно перемешанных смесях показано, например, (Билера и др., 2010; Систер и др., 2006) при горении метан-кислородной смеси (см. раздел 2.5). В условиях гидротермального пламени доля воды значительно (почти на два порядка) выше, поэтому во многих исследованиях по гидротермальному горению метана и его полному и даже частичному окислению в СКВ, как, например, в работах (Арутюнов и др. 2007; Cui et al., 2020; Lee, Foster, 1996; Sato et al., 2004; Savage et al., 1994; Schilling, Franck, 1988; Steeper et al., 1992; Vostrikov et al., 2016) (табл. 5), образование сажи не обсуждается. Хотя авторами (Steeper et al., 1992) был отмечен пиролиз метанола при 793 K, эффект которого в экспериментах был сведен к минимуму путем уменьшения времени пребывания метанола без кислорода. Метанол образуется при окислении метана (Арутюнов и др., 2007; Savage et al., 1994) и, видимо, может подвергаться пиролизу при рассматриваемых условиях. Однако в работах (Khan et al., 2024; Ma et al., 2024) было показано, что склонность к образованию сажи при пиролизе у метанола очень низкая.

Исследования окисления метана в ВКФВД проводились в достаточно широких диапазонах давления и температуры. Образование углерода наблюдалось только при частичном окислении метана, т.е. при очень низком значении $[O_2]_0/[CH_4]_0$ и относительно небольшом значении $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ (табл. 5).

Несмотря на высокие концентрации реагирующих веществ и высокие температуры, влияние гетерогенных реакций при окислении метана в ВКФВД достаточно высоко. Например, в работе (Savage et al., 1994) использовался реактор из нержавеющей стали, а также реактор с эмалированной внутренней поверхностью. Проведенные эксперименты показали, что в последнем случае конверсия метана на порядок выше.

Из изложенного в данном разделе следует, что на образование сажи в условиях гидротермального пламени или беспламенного окисления в водокислородном флюиде существенно влияет перемешивание и отношения $[H_2O]/[CH_4]$, $[O_2]/[CH_4]$. Из табл. 5 хорошо видно, что сажа наблюдалась лишь при низких значениях этих величин, что объясняется высокой концентрацией метана. Если в процессе окисления не возникает высоких локальных концентраций метана, то вероятность образования сажи минимальна. Однако случайное появление высоких локальных концентраций метана может привести к аварийной ситуации непрерывно работающего оборудования.

5. Некоторое обобщение условий превращения метана в углерод

С учетом того, что повышение начального парциального давления метана (его концентрации) приводит к увеличению вероятности образования углерода, области наблюдения сажеобразования по крайним значениям параметров на рис. 5 были построены в координатах $T-P_{CH_4,0}$. Условия работ (табл. 2–5), приведенных в разделах 1–4, сильно различаются. От одной работы к другой изменялось сразу несколько параметров. Однако объединение их по отдельным параметрам может показать белые пятна, которые требуют проведения дополнительных исследований.

Суммарная $T-P_{CH_4,0}$-область проведенных исследований охватывает ≈6 порядков по парциальному давлению метана (рис. 5). Исследованные области, соответствующие пиролизу, горению и паровому риформингу метана, достаточно сильно пересекаются. Область горения по температуре шире, чем область пиролиза. С одной стороны, это связано с более высокими температурами пламени. С другой стороны, это может быть результатом диффузии частиц сажи, особенно в область низких температур. Для горения метана ограничения по температурам снизу взяты с учетом данных, полученных по температуре сажи в работе (Saito et al., 1986) как самых низких. Область сажеобразования

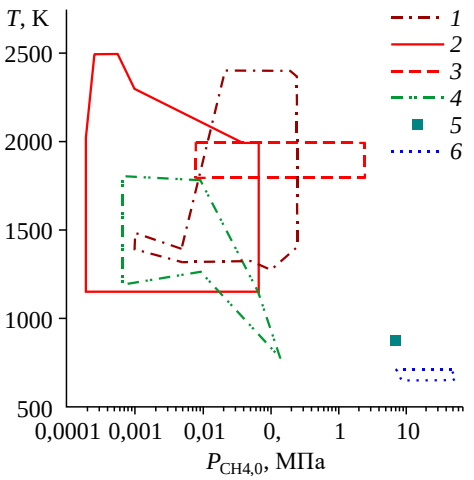

Рис. 5. Области наблюдения образования углерода (температура — парциальное давление метана) при пиролизе и окислении метана в различных условиях по данным литературных источников, цитируемых в представленной работе.

1 — пиролиз, *2* — горение ламинарного диффузионного пламени, *3* — горение исходно перемешанной смеси, *4* — паровой риформинг, *5* — риформинг в СКВ, *6* — окисление в водокислородном флюиде высокого давления.

при горении предварительно перемешанной смеси вышла за пределы области ламинарного диффузионного пламени (рис. 5) из-за более высоких значений $P_{CH_4,0}$.

Низкотемпературное образование углерода при паровом риформинге метана связано с присутствием катализатора, повышенной концентрацией метана и относительно низким значением $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ (рис. 5, табл. 4). При конверсии метана в СКВ (табл. 4) наблюдаются, с одной стороны, более высокие значения $P_{CH_4,0}$, с другой — низкие температуры и высокие значения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$. По данным, полученным при пиролизе, горении и паровом риформинге метана, представленным на рис. 5, видно, что высокие значения $P_{CH_4,0}$ способствуют сажеобразованию. Однако высокие значения $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ и понижение температуры эксперимента нивелируют этот эффект. Термодинамические расчеты показывают, что сажеобразование должно иметь место, но кинетические факторы и малое время эксперимента и/или пребывания снижают вероятность образования сажи. Так как в работе (Hirth, Franck, 1993) было зафиксировано образование предшественников сажи, то полученные в ней данные были включены в рис. 5.

Сажеобразование при окислении метана в ВКФВД (табл. 5, (Hirth, Franck, 1993)) было зафиксировано только в результате повышения практически на порядок величины $P_{CH_4,0}$ и снижения при этом значений $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ и $[O_2]_0/[CH_4]_0$. Это означает, что область, соответствующая ВКФВД на рис. 5, находится здесь совсем не случайно, так же как и точка, отвечающая СКВ конверсии метана. И общая закономерность становится очевидной. По расположению всех областей на рис. 5 видно, что повышение $P_{CH_4,0}$ на $1-2$ порядка приводит к приблизительно двухкратному понижению температуры сажеобразования, несмотря на определенный рост значений $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ (табл. 4 и 5).

Если изученные области сажеобразования при пиролизе, горении и паровом риформинге метана (рис. 5) достаточно широки и значительно пересекаются, то области, отвечающие СКВ и ВКФВД, малы, и, следовательно, требуют дополнительного исследования. На рис. 5 видно, что исследования должны быть сосредоточены на области $P_{CH_4,0} = 0{,}5-50$ МПа и $T = 600-1100$ K при относительно низких отношениях $[H_2O]_0/[CH_4]_0 < 2$ и $[O_2]_0/[CH_4]_0 < 0{,}03$, а также достаточно высоких значениях τ_r и τ_{exp} (табл. 4 и 5), чтобы определить допустимые границы технологических параметров конверсии метана. Даже малые скорости образования сажи в течение длительного времени эксплуатации непрерывно работающего оборудования могут создать условия для его аварийной остановки.

Заключение

Рассмотрены параметрические области осаждения углерода, наблюдаемого при пиролизе и горении метана, конверсии метана в паре и сверхкритической воде и окислении метана в водокислородном флюиде высокого давления. С точки зрения возможности возникновения аварийной ситуации в работе оборудования анализ литературных данных по пиролизу метана однозначно свидетельствует о недостатке экспериментальной информации по образованию углерода при температурах < 1273 K и начальных парциальных давлениях метана > 0,1 МПа. Это связано с тем, что, несмотря на экспоненциальное уменьшение скорости осаждения углерода при снижении температуры, она квадратично (или даже кубически) увеличивается с ростом начального парциального давления (концентрации) метана.

При горении метана в ламинарном диффузионном пламени повышение давления в камере (за счет окислителя) до 4 – 6 МПа в метан-воздушном пламени и до 4 МПа в метан-кислородном пламени повышает выход сажи. Дальнейшее увеличение давления в метан-кислородном пламени приводит к уменьшению выхода сажи. В целом в метан-кислородном пламени выход сажи получается меньше, чем в метан-воздушном. Важно отметить, что в переходном режиме диффузионного пламени выход сажи сильнее зависит от величины потока газа. Это, в частности, означает, что постепенное зарастание сажей выходного отверстия горелки при постоянном расходе может привести к резкому увеличению выхода сажи и закупориванию отверстия.

Предварительное перемешивание метан-кислородной или метан-воздушной смеси при горении не избавляет от образования сажи даже при OR = 1,2. С ростом общего начального давления выход сажи и ее удельная поверхность возрастают.

Предварительный подогрев газа при ламинарном диффузионном пламени и горении предварительно перемешанной смеси (при $OR \geq 0{,}35$) снижает выход сажи. При меньших значениях OR имеет место куполообразная зависимость выхода сажи от температуры предварительного перегрева. Это нужно иметь в виду в случае, когда газ до выхода из отверстия горелки может нагреваться.

Добавление воды ($[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 0,1 – 0,15) уменьшает выход сажи при горении. Однако в отсутствие кислорода (паровой риформинг метана) твердый углерод почти всегда может образоваться, если позволяют кинетические условия процесса. Соотношение $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ при паровом риформинге метана (обычно равно 2 – 8) играет существенную роль: его уменьшение в два раза приводит к увеличению производства предшественников сажи в шесть раз. Повышение температуры также способствует образованию сажи. Соотношение $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ почти на порядок повышается при конверсии метана в СКВ, что приводит к резкому снижению выхода сажи, поскольку этот процесс происходит при относительно низкой температуре. Образование сажи на катализаторах, используемых при паровом риформинге метана, свидетельствует о важности вклада гетерогенных реакций, учет которого всегда сложен из-за зависимости свойств поверхности от предыстории ее образования. Следует учитывать, что конструкционные материалы реактора и соединительной арматуры обычно содержат значительное количество железа и никеля, которые входят в состав катализаторов. В результате локальные условия, возникающие на отдельных участках технологического оборудования, могут быть благоприятны для интенсивного сажеобразования. Важно, что скорость паровой газификации сажи много меньше скорости ее образования.

При окислении метана в водокислородном флюиде высокого давления необходимо иметь в виду, что процесс гомогенизации водометановой смеси является длительным и может занимать время вплоть до 1 часа в зависимости от условий. Локальные неоднородности концентрации могут привести к преимущественному пиролизу метана с образованием предшественников сажи. Появление сажи при частичном окислении метана в водокислородном флюиде наблюдалось лишь при низких значениях отношений $[H_2O]_0/[CH_4]_0$, $[O_2]_0/[CH_4]_0$.

Анализ $T - P_{CH_4,0}$-областей сажеобразования показывает, что повышение $P_{CH_4,0}$ на 1 – 2 порядка приводит к приблизительно двухкратному понижению температуры сажеобразования, несмотря даже на некоторый рост значений $[H_2O]_0/[CH_4]_0$. Область сажеобразования при конверсии метана в СКВ и при водокислородном флюиде высокого давления изучена недостаточно. Следует отметить отсутствие экспериментальной

информации в области $P_{CH_4,0} = 0{,}5 - 50$ МПа и $T = 600 - 1100$ K при относительно низких значениях отношений: $[H_2O]_0/[CH_4]_0 < 2$ и $[O_2]_0/[CH_4]_0 < 0{,}03$, а также достаточно высоких временах пребывания и/или эксперимента.

Список литературы

Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Залепугин Д.Ю. 2007. Окислительная конверсия низших алканов в сверхкритических условиях: первые результаты, проблемы, перспективы // Сверхкрит. Флюиды: Теор. Практ. Т. 2, № 4. С. 5–29.

Билера И.В., Борисов А.А., Борунова А.Б., Колбановский Ю.А., Королев Ю.М., Россихин И.В., Трошин К.Я. 2010. Образование высокодисперсной сажи при получении синтез-газа в условиях горения метана // Газохимия. № 3, № 13. С. 72–78.

Галкин А.А., Лунин В.В. 2005. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. Т. 24, № 1. С. 24–40.

Крылов О.В. 2000. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журн. Т. LIV, № 1. С. 19–33.

Систер В.Г., Борисов А.А., Трошин К.Я., Билера И.В., Богданов В.А., Политенкова Г.Г., Колбановский Ю.А. 2006. Парциальное окисление метана в режимах горения и самовоспламенения // Химическая физика. Т. 25, № 1. С. 61–68.

Федяева О.Н., Востриков А.А. 2022. Переработка обводненных токсичных отходов свиноводства и птицеводства в суб- и сверхкритической воде (обзор) // Сверхкрит. флюиды: теория и практика. Т. 17, № 2. С. 3–23.

Физические величины: 1991. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1232 с.

Agafonov G.L., Borisov A.A., Smirnov V.N., Troshin K.Ya., Vlasov P.A., Warnatz J. 2008. Soot formation during pyrolysis of methane and rich methane/oxygen mixtures behind reflected shock waves // Comb. Sci. Tech. Vol. 180, No. 10–11. P. 1876–1899.

Angeli S.D., Monteleone G., Giaconia A., Lemonidou A.A. 2013. Low temperature methane steam reforming: catalytic activity and coke deposition study // Chem. Eng. Trans. Vol. 35. P. 1021–1026.

Barbieri G., Di Maio F.P. 1997. Simulation of the methane steam re-forming process in a catalytic Pd-membrane reactor // Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 36. P. 2121–2127.

Becker A., Hüttinger K. 1998a. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — IV pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime // Carbon. Vol. 36, No. 3. P. 213–224.

Becker A., Hüttinger K.J. 1998b. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon —V influence of reactor volume/deposition surface area ratio // Carbon. Vol. 36, No. 3. P. 225–232.

Benzinger W., Becker A., Hüttinger K. 1996. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon. I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering // Carbon. Vol. 34, No. 8. P. 957–966.

van Beurden P. 2004. On the catalytic aspects of steam-methane reforming // A Literature Survey. ECN. TNO innovation for life. Publications. ECN-I-04-003. 27 p. https://publicaties.ecn.nl/PdfFetch.aspx?nr=ECN-I--04-003. (Access from 2011 December 08).

Busillo E., Nobili A., Serse F., Bracciale M.P., De Filippis P., Pelucchi M., de Caprariis B. 2024. Turquoise hydrogen and carbon materials production from thermal methane cracking: An experimental and kinetic modelling study with focus on carbon product morphology // Carbon. Vol. 225. P. 119102-1–119102-13.

Caballero J.J.B., Zaini I.N., Yang W. 2022. Reforming processes for syngas production: A mini-review on the current status, challenges, and prospects for biomass conversion to fuels // Appl. Energy Comb. Sci. Vol. 10. P. 100064-1–100064-20.

Cances J., Valin S., Castelli P., Thiery S., Dupont C., Petit M. 2008. Soot formation during methane reforming at high temperature: experiments and modeling // Chem. Eng. Tranc. Vol. 16. P. 241–249.

Carretta F., Pelucchi S., Galli F., Mocellin P. 2024. Methane pyrolysis for hydrogen production: Modeling of soot deposition by computational fluid dynamics and experimental validation // Chem. Eng. J. Vol. 485. P. 149844-1–149844-16.

Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. 2020. Catalytic hydrogen production from methane: A review on recent progress and prospect // Catalysts. Vol. 10, No. 8. P. 858-1–858-18.

Chen R., Weng G.-M. 2023. Sustainable energy resources for driving methane conversion // Adv. Energy Mater. Vol. 13. P. 2301734-1–2301734-22.

Chu H., Hong R., Dong W., Zhang H., Ma X., Chen L. 2024. Recent advances in soot formation mechanisms: Oxidation and oxidation-induced fragmentation // Fuel. Vol. 371, Pt. B. P. 132046-1–132046-20.

Chu H., Qi J., Feng S., Dong W., Hong R., Qiu B., Han W. 2023. Soot formation in high-pressure combustion: Status and challenges // Fuel. Vol. 345. P. 128236-1–128236-12.

Cocero M.J. 2018. Supercritical water processes: Future prospects // J. Supercrit. Fluids. Vol. 134. P. 124–132.

Cui C., Li Y., Wang S.., Ren M., Yang C., Jiang Z., Zhang J. 2020. Review on an advanced combustion technology: supercritical hydrothermal combustion // Appl. Sci. Vol. 10. P. 1645-1–1645-42.

Faramawy S., Zaki T., Sakr A.A.-E. 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review // J. Nat. Gas Sci. Eng. Vol. 34. P. 34–54.

Fau G., Gascoin N., Gillard P., Steelant J. 2013. Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available-data for use in numerical simulations // J. Anal. Appl. Pyr. Vol. 104. P. 1–9.

Fau G., Gascoin N., Steelant J. 2014. Hydrocarbon pyrolysis with a methane focus: A review on the catalytic effect and the coke production // J. Anal. Appl. Pyr. Vol. 108. P. 1–11.

Fedyaeva O.N., Vostrikov A.A., Artamonov D.O., Shishkin A.V., Sokol M.Ya. 2021. Incineration of pulp and paper mill waste in supercritical water using methane as a co-fuel // J. Eng. Thermophys. Vol. 30, No. 3. P. 350–364.

Galtsov-Tsientsiala M.S., Dudoladov A.O., Grigorenko A.V., Vlaskin M.S. 2023. Study of soot deposits during continuous methane pyrolysis in a corundum tube // Appl. Sci. Vol. 13. P. 10817-1–10817-15.

Gao M., Xiao Y., Ding L., Gao Y., Dai Z., Yu G., Yang W., Wang F. 2024. Understanding of the effect of oxygen on soot formation during non-catalytic partial oxidation process // Chem. Eng. Sci. Vol. 284. P. 119499-1–119499-13.

Guéret C., Billaud F., Fixari B., Le Perchec P. 1995. Thermal coupling of methane, experimental investigations on coke deposits // Carbon. Vol. 33, No. 2. P. 159–170.

Gülder Ö.L., Intasopa G., Joo H.I., Mandatori P.M., Bento D.S., Vaillancourt M.E. 2011. Unified behaviour of maximum soot yields of methane, ethane and propane laminar diffusion flames at high pressures // Comb. Flame. Vol. 158. P. 2037–2044.

Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.-A. 2016. Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification // Intern. J. Hydrog. Energy. Vol. 41(41). P. 18329–18338.

Hicks M.C., Hegde U.G., Kojima J.J. 2017. Spontaneous ignition of hydrothermal flames in supercritical ethanol water solutions // In Proceedings of the 10th U.S. National Combustion Meeting, College Park, MD, USA, 23–26 April. 6 p.

Hirth Th., Franck E.U. 1993. Oxidation and hydrothermolysis of hydrocarbons in supercritical water at high pressures // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Vol. 97, No. 9. P. 1091–1097.

Hu Z.J., Zhang W.G., Hüttinger K.J., Reznik B., Gerthsen D. 2003. Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane // Carbon. Vol. 41, No. 4. P. 749–758.

Hu C., Li H., Zhang S., Li W. 2016. A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model // J. Mater. Sci. Vol. 51. P. 3897–3906.

Johansson K.O., Head-Gordon M.P., Schrader P.E., Wilson K.R., Michelsen H.A. 2018. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth // Science. Vol. 361. P. 997–1000.

Joo P.H., Charest M.R.J., Groth C.P.T., Gülder Ö.L. 2013. Comparison of structures of laminar methane–oxygen and methane–air diffusion flames from atmospheric to 60 atm // Comb. Flame. Vol. 160. P. 1990–1998.

Joo H.I., Gülder Ö.L. 2009. Soot formation and temperature field structure in co-flow laminar methane–air diffusion flames at pressures from 10 to 60 atm // Proc. Comb. Inst. Vol. 32. P. 769–775.

Joo H.I., Gülder Ö.L. 2010. Soot formation and temperature structure in small methane–oxygen diffusion flames at subcritical and supercritical pressures // Comb. Flame. Vol. 157. P. 1194–1201.

Kellerer H., Moller A., Bauer H.-J., Witiig S. 1996. Soot formation in a shock tube under elevated pressure conditions // Comb. Sci. and Tech. Vol. 113–114. P. 67–80.

Khan Z.A., Hellier P., Ladommatos N., Almaleki A. 2023. Sampling of gas-phase intermediate pyrolytic species at various temperatures and residence times during pyrolysis of methane, ethane, and butane in a high-temperature flow reactor // Sustainability. Vol. 15. P. 6183-1–6183-19.

Khan Z.A., Hellier P., Ladommatos N., Almaleki A. 2024. Pyrolytic decomposition of methanol, ethanol, and butanol at various temperatures and residence times in a high-temperature flow reactor // J. Anal. Appl. Pyr. Vol. 177. P. 106346-1–106346-11.

Khrabry A., Kaganovich I.D., Barsukov Y., Raman S., Turkoz E., Graves D. 2024. Compact and accurate chemical mechanism for methane pyrolysis with PAH growth // Intern. J. Hyd. Energy. Vol. 56. P. 1340–1360.

Koshi M., Uehara T., Asahara M. 2024. Problems in the reaction mechanism of methane pyrolysis for hydrogen production // Intern. J. Hydrog. Energy. Vol. 72. P. 850–860.

Kruse A., Dinjus E. 2003. Hydrogen from methane and supercritical water // Angew. Chem. Intern. Ed. Vol. 42, No. 8. P. 909–911.

Lee J.H., Foster N.R. 1996. Direct partial oxidation of methane to methanol in supercritical water // J. Supercrit. Fluids. Vol. 9. P. 99–105.

Liu P., Guo J.J., Quadarella E., Bennet A., Gubba S.R., Saxena S., Chatakonda O., Kloosterman J.W., He X., Im H.G., Roberts W.L. 2022. The effect of preheating temperature on PAH/soot formation in methane/air co-flow flames at elevated pressure // Fuel. Vol. 313. P. 122656-1–122656-15.

Liu F., Thomson K.A., Guo H., Smallwood G.I. 2006. Numerical and experimental study of an axisymmetric coflow laminar methane–air diffusion flame at pressures between 5 and 40 atmospheres // Comb. Flame. Vol. 146. P. 456–471.

Lucas P., Marchand A. 1990. Pyrolytic carbon deposition from methane: an analytical approach to the chemical process // Carbon. Vol. 28, No. 1. P. 207–219.

Ma R., Wang X., Zhang N., Cao Y., Yao Q., Wang Q.-D., Liang J. 2024. An experimental and chemical kinetic simulation study of the high-temperature pyrolysis of linear C_1–C_5 alcohols // J. Analyt. Appl. Pyr. Vol. 177. P. 106345-1–106345-14.

MacDonald G.J. 1990. The future of methane as an energy resource // Annu. Rev. Energy. Vol. 15. P. 53–83.

Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D., Burgess D.R. Jr., Orkin V.L., Tsang W., McGivern W.S., Hudgens J.W., Knyazev V.D., Atkinson D.B., Chai E., Tereza A.M., Lin C.-Y., Allison T.C., Mallard W.G., Westley F., Herron J.T., Hampson R.F., Frizzell D.H. 2015. NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. https://kinetics.nist.gov/

McCrain L.L., Roberts W.L. 2005. Measurements of the soot volume field in laminar diffusion flames at elevated pressures // Comb. Flame. Vol. 140. P. 60–69.

Mokashi M., Shirsath A.B., Lott P., Müller H., Tischer S., Maier L., Deutschmann O. 2024. Understanding of gas-phase methane pyrolysis towards hydrogen and solid carbon with detailed kinetic simulations and experiments // Chem. Eng. J. Vol. 479. P. 147556-1–147556-13.

Muradov N. 2001. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon // Catal. Commun. Vol. 2, No. 3–4. P. 89–94.

Nie B., Peng C., Wang K., Yang L. 2020. Structure and formation mechanism of methane explosion soot // ACS Omega. Vol. 5. P. 31716–31723.

Nikoo M.K., Amin N.A.S. 2011. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // Fuel Process. Technol. Vol. 92. P. 678–691.

NIST Chemistry WebBook. 2018. NIST Standard reference database number 69 / Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg, MD, http://webbook.nist.gov/chemistry/.

Qian L.L., Wang S.Z., Li Y.H. Review of supercritical water oxidation in hydrothermal flames // Adv. Mater Res. 2014. Vol. 908. P. 239–242.

Saito K., Williams F.A., Gordon A.S. 1986. Effects of oxygen on soot formation in methane diffusion flames // Comb. Sci. Techn. Vol. 47. P. 117–138.

Sato T., Watanabe M., Smith R.L. Jr., Adshiri T., Arai K. 2004. Analysis of the density effect on partial oxidation of methane in supercritical water // J. Supercrit. Fluids. Vol. 28. P. 69–77.

Savage P.E., Li R., Santini J.T. Yr. 1994. Methane to methanol in supercritical water // J. Supercrit. Fluids. Vol. 7. P. 135–144.

Schilling W., Franck E.U. 1988. Combustion and diffusion flames at high-pressures to 2000 bar // Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 92, No. 5. P. 631–636.

Shao J., Ferris A.M., Choudhary R., Cassady S.J., Davidson D.F., Hanson R.K. 2020. Shock-induced ignition and pyrolysis of high-pressure methane and natural gas mixtures // Comb. Flame. Vol. 221. P. 364–370.

Shirsath A.B., Mokashi M., Lott P., Müller H., Pashminehazar R., Sheppard T., Tischer S., Maier L., Grunwaldt J.-D., Deutschmann O. 2023. Soot formation in methane pyrolysis reactor: Modeling soot growth and particle characterization // J. Phys. Chem. A. Vol. 127, No. 9. P. 2136–2147.

Shuyan W., Lijie Y., Huilin L., Yurong H., Ding J., Guodong L., Xiang L. 2008. Simulation of effect of catalytic particle clustering on methane steam reforming in a circulating fluidized bed reformer // Chem. Eng. J. Vol. 139, No. 1. P. 136–146.

Steeper R.R., Rice S.F., Brown M.S., Johnston S.C. 1992. Methane and methanol diffusion flames in supercritical water // J. Supercrit. Fluids. Vol. 5. P. 262–268.

Tabrizi F.F., Mousavi S.A.H.S., Atashi H. 2015. Thermodynamic analysis of steam reforming of methane with statistical approaches // Energy Conv. Managem. Vol. 103. P. 1065–1077.

Thomson K.A., Gülder Ö.L., Weckman E.J., Fraser R.A., Smallwood G.J., Snelling D.R. 2005. Soot concentration and temperature measurements in co-annular, nonpremixed CH_4/air laminar flames at pressures up to 4 MPa // Comb. Flame. Vol. 140. P. 222–232.

Thomson M., Mitra T. 2018. A radical approach to soot formation // Science. Vol. 361, No. 6406. P. 978–979.

Tokunaga T., Kuno K., Kawakami T., Yamamoto T., Yoshigoe A. 2020. H_2 production from methane decomposition by fullerene at low temperature // Intern. J. Hydrog. Energy. Vol. 45, No. 28. P. 14347–14353.

Vecino-Mantilla S., Simon P., Huvé M., Gauthier G., Gauthier-Maradei P. 2020. Methane steam reforming in water-deficient conditions on a new Ni-exsolved Ruddlesden-Popper manganite: Coke formation and H_2S poisoning // Intern. J. Hydrog. Energy. Vol. 45. P. 27145–27159.

Vostrikov A.A., Fedyaeva O.N., Shishkin A.V., Sokol M.Ya., Kolobov F.I., Kolobov V.I. 2016. Partial and complete methane oxidation in supercritical water // J. Eng. Thermophys. Vol. 25, No. 4. P. 474–484.

Watanabe M., Sato T., Inimata H., Smith R.L.Yr., Arai K., Kruse A., Dinjus E. 2004. Chemical reactions of C1 compounds in near-critical and supercritical water // Chem. Rev. Vol. 104. P. 5803–5821.

Wu R., Xie F., Wei J., Song X., Yang H., Lv P., Yu G. 2021. Study on soot emission characteristics of methane/oxygen inverse diffusion flame // ACS Omega. Vol. 6. P. 23191–23202.

Xu J., Froment G.F. 1989. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift. 1. Intrinsic kinetics // AIChE J. Vol. 35, No. 1. P. 88–96.

Zacharia R., Ulbricht H., Hertel T. 2004. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons // Phys. Rev. B. Vol.69. P.155406-1–155406-7.

Статья поступила в редакцию 5 июля 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.

Таблица 1

Условия пиролиза метана

T, K	P_t, МПа	$P_{CH_4,0}$ кПа	OR	τ_r, с (V_{CH_4}, н.л/мин)	Состав газовой смеси	Тип и материал реактора	τ_{exp}, мин	Ссылка
1148 – 1223	0,1	100	–	(30 – 60)	CH_4	Проточный, SiO_2	90 – 360	Busillo et al., 2024
1273 – 1673	0,1	100	–	(1 и 5)	CH_4	Проточный, Al_2O_3	60	Galtsov-Tsientsiala et al., 2023
1323 – 1398	$(5 – 60)\cdot10^{-3}$	5 – 60	–	1	CH_4	Проточный, Al_2O_3, кордиерит	–	Hu et al., 2003
1273 – 1873	0,1	25 – 100	–	3, 5, 7	CH_4, CH_4/H_2 = 1…1/4	Проточный, Al_2O_3	–	Mokashi et al., 2024
1473 – 1873	0,1	33	–	5	CH_4/H_2 = 1/2	Проточный, Al_2O_3	1 – 20	Shirsath et al., 2023
1503	0,1	50	–	0,1 – 0,7	CH_4/H_2 = 1/1	Проточный, Al_2O_3, SiC	25 – 180	Guéret et al., 1995
1142 – 1486	0,1	1,0	–	0,50 – 1,96	CH_4/N_2	Проточный, Al_2O_3	–	Khan et al., 2023
1373	0,1	5–75	–	0,1 – 1	CH_4/Ar и CH_4/H_2/Ar	Проточный, Al_2O_3	–	Becker, Hüttinger, 1998a
1373	0,1	5–75	–	0,1 – 1	CH_4/Ar	Проточный, Al_2O_3	240	Becker, Hüttinger, 1998b
1400 – 2400	0,2 – 26	20 – 128*	0,11	–	CH_4/Ar и CH_4/O_2/Ar	Ударная труба	–	Agafonov et al., 2008
1600 – 2150	1,5 – 10	40 – 244*	0,2 – 0,33	–	CH_4/O_2/Ar	Ударная труба	–	Kellerer et al., 1996
1450 – 1850	1,0 – 5,5	59 – 550*	0,2; 1; 0,5	–	CH_4/O_2/Ar	Ударная труба	–	Shao et al., 2020

* Расчет по уравнению идеального газа.

Таблица 2

Условия горения метана в диффузионном пламени

T_s, K	$P_{CH_4,0}$, кПа	P_t, МПа	Состав газовой смеси	G, мг/с	Ссылка
≤ 2100*; ≤ 2500*	0,5; 0,55	0,1 – 0,5; 0,1 – 6**	CH_4 /воздух; CH_4/O_2	1,1 (CH_4)	Joo et al., 2013
≤ 2500	0,27 – 0,55	1 – 10	CH_4/O_2	0,55 и 1,1 (CH_4)	Joo, Gülder, 2010
< 2000	0,25	1 – 6**	CH_4/воздух	0,55 (CH_4), 400 (воздух)	Joo, Gülder, 2009
≤ 2200	0,25 – 0,3	0,5–4	CH_4/воздух	0,55 и 0,66 (CH_4), 400 (воздух)	Thomson et al., 2005
–	0,25	0,5 – 4	CH_4/воздух	0,55 (CH_4), 400 (воздух)	Liu et al., 2006
–	0,37	0,1 – 2,5	CH_4/воздух	0,89 (CH_4), 432 (воздухг)	McCrain, Roberts, 2005
–	0,19 – 0,37	0,5 – 6**	CH_4/воздух	0,83 (CH_4) при 0,5 – 2 МПа, 0,43 (CH_4) при 1,5 – 6 МПа	Gülder et al., 2011
≤ 2300	0,98	0,1 – 0,5	CH_4/воздух	1,095 (CH_4), 201 (воздух)	Liu et al., 2022
–	38 – 68	0,1	CH_4/O_2	2,2 – 17,9 (CH_4), 7,1 – 16,7 (O_2)	Wu et al., 2021

* При P_t = 0,1 МПа; ** давление >5 МПа является сверхкритическим: для кислорода 5,04 МПа, метана 4,61 МПа и азота 3,40 МПа (Linstrom, Mallard, 2018); при расчете $P_{CH_4,0}$ в работах (Joo et al., 2013; Joo et al., 2010; Gülder et al., 2011) принят расход окислителя в 400 мг/с в соответствии со ссылкой на (Thomson et al., 2005) о дополнительных особенностях проведенных экспериментов.

Таблица 3

Условия окисления метана в предварительно перемешанных смесях

$P_{t,0}$, МПа	OR	$P_{CH_4,0}$, МПа*	T_{ph}, K	T_{max}, K	Состав газовой смеси	Способ воспламенения	Ссылка
0,1	1,2	0,008	≈ 293	> 1200	CH_4/воздух	Зажигание	Nie et al., 2020
1,5 – 4	0,25 – 0,35	0,94 – 2,50***	295 – 873	–	CH_4/O_2	Зажигание, самовоспламенение	Систер и др., 2006; Билера и др., 2010
1,5	0,3 – 0,35	0,79 – 0,94	573	–	$CH_4/O_2/H_2O$**	То же	
1,5 – 7	0,35 – 0,45	0,28 – 1,62	295 – 623	–	CH_4/воздух	То же	
1,5	0,35 – 0,45	–	573	–	CH_4/воздух/O_2	То же	
0,1	0,35	0,023	373	1800 – 2000	CH_4/воздух	Адиабатическое сжатие	
0,5 – 1,0	0,35 – 0,45	0,095 – 0,23	293 – 393	–	CH_4/воздух	Зажигание в процессе сжатия – расширения	

* Расчет по идеальному газу; ** $[H_2O]_0/[CH_4]_0$ = 0,05 – 0,20; *** для OR = 0,3.

Таблица 4

Условия при паровой и сверхкритической водной конверсии метана

$P_{CH_4,0}$, кПа*	$[X]_0/[CH_4]_0$	$[H_2O]_0/[CH_4]_0$	T, K	P_t, МПа	τ_r, с	Тип и материал реактора	Осаждение углерода	Ссылка
40 – 210	X = H_2; 1,25	3; 5	773 – 848	0,3 – 1,5	–	Автоклав, НК 40, катализатор Ni/$MgAl_2O_4$	н.о.	Xu, Froment, 1989
0,67	X = Ar; 150; X = CO + H_2(1:1) +Ar; 78	7,6 4	1200 – 1800	0,107	0,68	Проточный, муллит	+	Hiblot et al., 2016
0,14	X = CO_2; 1	3	773	0,7	–	Проточный, кварц, катализатор Ni/ZrCeLa	+	Angeli et al., 2013
9,1	X = смесь газов; 11, 9,7, 9	2,1 – 4,3	1223 – 1783	0,13	2,1	Проточный, нержавеющая сталь	+	Cances et al., 2008
0,07	X = N_2; 0,22	0,15	1123	0,1	–	Проточный, кварц, катализатор Ni/LaSrMn, Ni/YZr	+	Vecino-Mantilla et al., 2020
490	–	143	923	56	–	Автоклав, Hastelloy	+	Kruse, Dinjus, 2003
1140; 1870	–	17,3; 29,8	723	25	78,2; 84,1	Проточный, Hastelloy C276	н.о.	Lee, Foster, 1996
7100	–	10	873	60	60; 120	Автоклав, Ni-сплав	+	Hirth, Franck, 1993

* Расчет по данным из соответствующего источника проведен без учета эффекта смешения; н.о. — не обсуждается, не обнаружена или не исследуется.

Таблица 5

Условия пламенного и беспламенного окисления метана в водокислородном флюиде высокого давления

$P_{CH_4,0}$, МПа***	$[O_2]_0/[CH_4]_0$	$[H_2O]_0/[CH_4]_0$	T, K	P_t, МПа	τ_r, с	Тип и материал реактора	Осаждение углерода	Ссылка
1,0 – 2,2	5/95 и 3/97	17 – 32	673 – 723	25	6,4 – 32,5	Проточный, Hastelloy C276	н.о.	Lee, Foster, 1996
7,2 – 54,8	0,025 – 0,4	7/3	653 – 713	30 – 100	200 – 1800	Автоклав, Ni-сплав	+	Hirth, Franck, 1993
–	– , пламенное окисление	7/3	673 – 773	10 – 200	–	Автоклав, Ni-сплав	н.о.	Schilling, Franck, 1988
0,4 – 3,9	1 и 2	6,6 – 39	587 – 873*	25 – 32**	$17 \cdot 10^3$	Автоклав, 12Х18Н10Т	н.о.	Vostrikov et al., 2016
2,3 – 3,0	2,2	7,4 – 14	673 – 884	30	740 – 1480	Проточный, 12Х18Н10Т	н.о.	Vostrikov et al., 2016
0,3 – 4,2	≈ 2	2 – 100	653 – 783	27,5	≤ 900	Автоклав, Inconel 718	н.о.	Steeper et al., 1992
0,4 – 5,8	0,03	16 – 83	673	20 – 35	30 – 110	Проточный, сталь 316	н.о.	Sato et al., 2004
4,0 – 21,6	0,038 – 0,1	3,8 – 20	622 – 754	≈ 28 – 53	1 – 9	Автоклав, нержавеющая сталь, эмалирование	н.о.	Savage et al., 1994

* Равномерный нагрев 1 или 1,5 К/мин; ** при 873 К; *** расчет по данным из соответствующего источника проведен без учета эффекта смешения;
н.о. — не обсуждается, не обнаружена или не исследуется.