



УТВЕРЖДАЮ

И. О. Директора ФИЦ ХФ РАН

доктор физико-математических наук

А. В. Чертович

19 ноября 2024 г.

ВЫПИСКА

ИЗ ПРОТОКОЛА № 15

заседания расширенного семинара лаборатории окисления углеводов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН) от 12 ноября 2024 г.

Председатель: главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводов ФИЦ ХФ РАН д.х.н., профессор Арутюнов В.С.

Секретарь: старший научный сотрудник лаборатории окисления углеводов ФИЦ ХФ РАН к.х.н. Никитин А.В.

Присутствовали: д.х.н., профессор Арутюнов В.С., д.ф.-м.н. Трошин К.Я., д.ф.-м.н. Власов П.А., д.ф.-м.н. Смирнов В.Н., к.х.н. Никитин А.В., к.ф.-м.н. Беляев А.А., к.ф.-м.н. Брюков М.Г., к.х.н. Стрекова Л.Н., к.х.н. Озерский А.В., к.х.н. Паланкочева А.С., Захаров А.А., Зимин Я.С.

Повестка дня: обсуждение диссертационной работы Ахуньянова Артура Ринатовича “Влияние продуктов газификации биомассы и процесса образования сажи на конверсию метана в синтез-газ”, представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Слушали: доклад научного сотрудника лаборатории окисления углеводов ФИЦ ХФ РАН Ахуньянова Артура Ринатовича “Влияние продуктов газификации биомассы и процесса образования сажи на конверсию метана в синтез-газ”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.
Семенова Российской академии наук

Диссертация “Влияние продуктов газификации биомассы и процесса образования сажи на конверсию метана в синтез-газ” выполнена в лаборатории окисления углеводородов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН). В период подготовки диссертации соискатель Ахуньянов Артур Ринатович был аспирантом и работал в лаборатории окисления углеводородов ФИЦ ХФ РАН.

В 2019 году Ахуньянов А.Р. окончил магистратуру Национального исследовательского ядерного университета МИФИ по специальности “физика кинетических явлений” и поступил в аспирантуру ФИЦ ХФ РАН по специальности “физика горения и взрыва”.

Научный руководитель: Власов Павел Александрович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории окисления углеводородов Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН).

После доклада состоялось обсуждение работы. Вопросы задавали и участвовали в обсуждении работы к.х.н. Никитин А.В., к.ф.-м.н. Брюков М.Г., к.ф.-м.н. Беляев А.А., д.ф.-м.н. Трошин К.Я., д.ф.-м.н. Власов П.А., д.ф.-м.н. Смирнов В.Н., д.ф.-м.н. Арутюнов В.С.

По докладу были заданы следующие вопросы:

1. к.ф.-м.н. Брюков М.Г.: На каких установках были проведены эксперименты по регистрации промежуточных продуктов риформинга метана ?
2. к.ф.-м.н. Брюков М.Г.: Какой детальный кинетический механизм использовался для моделирования реакций в газовой фазе и проводилось ли сравнение с результатами расчетов по другим существующим в литературе механизмам ?

3. д.ф.-м.н. Смирнов В.Н.: Анализировались ли экспериментальные результаты по прямому окислению молекул метана молекулами CO_2 ?
4. д.ф.-м.н. Трошин К.Я.: Каким образом рассчитывался процесс образования микрогетерогенных частиц сажи на фоне протекания большого числа химических реакций в газовой фазе ?
5. к.ф.-м.н. Беляев А.А.: Каким образом описывался процесс образования зародышей частиц сажи, т.е. переход от реакций в газовой фазе к гетерогенным реакциям с участием частиц сажи ?
6. к.х.н. Никитин А.В.: В каком предположении выполнялись кинетические расчеты – при постоянной температуре, при постоянном давлении или при постоянной плотности ?
7. д.ф.-м.н. Арутюнов В.С.: Какие структуры рассматривались в качестве зародышей частиц сажи ?
8. к.ф.-м.н. Брюков М.Г.: С чем связано появление двух максимумов температуры на расчетной зависимости температуры от времени ?
9. к.х.н. Никитин А.В.: Учитывалось ли возможное образование микрогетерогенных частиц углерода на поверхности реактора ?

Докладчик подробно ответил на все заданные вопросы.

По итогам обсуждения рассмотренной диссертации принято следующее заключение:

Личное участие соискателя. Результаты, представленные в диссертации, получены при непосредственном участии автора, включая выбор направления исследований, обоснование выбранных методов исследования, проведение кинетических расчетов и анализ полученных результатов. Формулировка и обоснование полученных результатов и выводов. Непосредственное участие соискателя в подготовке статей и докладов на конференциях, которые соискатель представлял лично.

Степень достоверности полученных результатов и обоснованность выводов работы опираются на большой экспериментальный материал, доступный в литературе, современные методы математического моделирования и используемые кинетические модели и подтверждаются опубликованными диссертантом научными работами.

Научная новизна.

1. Создана версия детального кинетического механизма, количественно описывающего процессы расходования исходного метана и

образование синтез-газа и вторичных продуктов при пиролизе метана и окислении метана с различными добавками (H_2 , H_2O , CO и CO_2), а также образование микрогетерогенных частиц сажи в газовой фазе.

2. Данный механизм протестирован путем прямого сравнения результатов расчетов с результатами экспериментов по пиролизу и окислению метана, полученных на трех ударных трубах различной конструкции, оснащенных различными методами регистрации исходных компонентов и продуктов. В целом, кинетический механизм продемонстрировал хорошее согласие результатов расчетов с экспериментами разных авторов по расходу метана и образованию продуктов его пиролиза и окисления на различных установках.
3. Впервые методом кинетического моделирования исследовано влияние образования микрогетерогенных частиц сажи на газофазную конверсию в синтез-газ богатых неразбавленных смесей метана с кислородом ($3 < \phi < 10$) в диапазоне температур от 1500 до 1800 К в условиях адиабатического реактора. Показано, что образование сажи сильно влияет на температуру процесса. В частности, для добавки H_2O наблюдается второй максимум температуры на временах порядка 0.1 с. В случае смесей, содержащих CO_2 , второй максимум на профиле температуры почти не выражен.
4. Впервые проведено кинетическое моделирование высокотемпературного риформинга бескислородных смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 в синтез-газ при сильном разбавлении аргоном в условиях непостоянной температуры и образования микрогетерогенных частиц сажи. Такие смеси характерны для продуктов газификации биомассы, в которых в качестве окислителя выступают добавки CO и CO_2 . Проведено прямое сравнение кинетических расчетов с результатами экспериментов в проточном реакторе при температурах 1100–1800 К, атмосферном давлении и времени пребывания реагирующей смеси 0.68 с. Для всех

исследованных смесей и условий проведен расчет выхода сажи. Сопоставление результатов кинетических расчетов и экспериментов позволило оценить влияние сажеобразования на риформинг метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 . В данной работе проанализированы два пути расходования атомов углерода в реагирующей газофазной системе. Первый путь – гетерогенное осаждение молекул ацетилена из газовой фазы на поверхность реактора с последующим образованием твердого углерода, второй путь – образование микрогетерогенных частиц сажи из зародышей в газовой фазе.

5. Выполнено сравнение результатов экспериментов в отраженных ударных волнах и наших кинетических расчетов абсолютной концентрации CO для процесса окисления метана в бескислородных смесях метана и CO_2 . Исследовались бескислородные смеси с различным соотношением $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 90/10; 75/25; 50/50$ при температурах выше 2200 К и атмосферном давлении. Показано, что совпадение расчетных и экспериментально измеренных концентрации CO улучшается с ростом температуры и доли CO_2 в смеси с метаном.
6. Получены абсолютные значения выхода сажи и построены температурные зависимости выхода сажи при пиролизе и окислении метана в отраженных ударных волнах для смесей 5% $\text{CH}_4 + \text{Ar}$, 10% $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ и 5% $\text{CH}_4 + 1.1\% \text{O}_2 + \text{Ar}$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Показана возможность количественного кинетического описания процессов кислородной и бескислородной конверсии метана с различными добавками в синтез-газ с учетом образования в газовой фазе частиц сажи модифицированной версией кинетического механизма. Полученные экспериментальные профили выхода сажи для процесса пиролиза и окисления метана важны для валидации новых, более совершенных кинетических моделей сажеобразования.

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов и выводов, представленных в диссертационной работе, обусловлена использованием современных экспериментальных диагностических средств и методов численного моделирования. В процессе выполнения исследований соблюдалась методология проведения экспериментов, что обеспечило воспроизводимость измерений и их согласие с численным моделированием. Достоверность результатов по численному моделированию подтверждается их соответствием имеющимся в литературе экспериментальным данным.

Значимость результатов и выводов работы подтверждается публикациями в рецензируемых международных и отечественных журналах, высокими оценками на российских и международных конференциях, а также ссылками на работы автора по данной тематике.

Апробация результатов. Результаты исследований, представленных в диссертации, докладывались и обсуждались на: XXXV Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия 2023); 16-ой Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия 2023); IX Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2023» (Москва, Россия 2023); XXXVI Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, Россия 2024); X Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2024» (Москва, Россия 2024); 17-ой Научной конференции отдела горения и взрыва ФИЦ ХФ РАН (Москва, Россия 2024).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ. Статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК – 6. Материалы диссертации полностью изложены в опубликованных работах.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года и

“Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней”, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №335 от 21 апреля 2016 года. Она является научно-квалификационной работой, в которой существенно расширены и уточнены существующие представления о влиянии различных добавок и микрогетерогенных части сажи на процесс риформинга метана в синтез-газ.

Диссертация Ахуньянова Артура Ринатовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Заключение принято на заседании объединенного семинара лаборатории окисления углеводородов ФИЦ ХФ РАН. Присутствовало на заседании 12 человек. Результаты голосования:

“За” – 12,

“Против” – нет

“Воздержалось” – нет

Председатель семинара

г.н.с. лаборатории окисления углеводородов
ФИЦ ХФ РАН, д.х.н., профессор

В.С. Арутюнов

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории окисления углеводородов
ФИЦ ХФ РАН, к.х.н.

А.В. Никитин

“19” ноября 2024 г.