

УДК 519.63

Актуальные математические проблемы термохимии с излучением

В. Н. Снытников^{1,2}, Е. Е. Пескова¹¹ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (г. Саранск, Российская Федерация)²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Российская Федерация)

Аннотация. Рассмотрены математические модели лазерной каталитической термохимии для дозвуковой динамики вязкого многокомпонентного газа. Решённые задачи с азимутальной симметрией относятся к проблеме получения ценных углеводородов из метана. В частности, численно решены задачи конверсии метана в круглой трубе с лазерным излучением и без него. Химические процессы рассчитывались по кинетической схеме радикально-цепных реакций с ведущей ролью атома водорода. Кроме того, приведены результаты моделирования каталитической конверсии метана в потоке наночастиц, в том числе при дополнительном нагреве излучением. На поверхности каталитических наночастиц от молекулы метана отрывается атом водорода с вылетом радикалов в газовую фазу. Достигнута 75%-ная расчетная конверсия метана при воздействии излучения. Определены тепловые потоки между стенкой трубы и реакционной средой. Актуальные математические задачи термохимии связаны с переходом к пространственно трехмерным постановкам, которые часто содержат бифуркации или могут быть неустойчивыми при изменении параметров. Для вычислительных экспериментов требуется иметь гибкий в работе код как исследовательский инструмент с полностью известными свойствами. Для создания подобных программ необходимо участие математиков различной специализации.

Ключевые слова: уравнения Навье-Стокса, математическое моделирование, дозвуковое течение, термохимия, излучение, природный газ, неокислительная конверсия метана

Для цитирования: Снытников В. Н., Пескова Е. Е. Актуальные математические проблемы термохимии с излучением // *Журнал Средневолжского математического общества*. 2026. Т. 28, № 3. С. 280–307. DOI: 10.15507/2079-6900.28.202603.280-307

Об авторах:

Снытников Валерий Николаевич, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры прикладной математики, ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68/1), ведущий научный сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6769-9456>, snyt@catalysis.ru

Пескова Елизавета Евгеньевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник кафедры прикладной математики, ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68/1), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2618-1674>, e.e.peskova@math.mrsu.ru



MSC2020 35Q92

Contemporary mathematical problems in thermochemistry with radiation

V. N. Snytnikov^{1,2}, E. E. Peskova¹¹National Research Mordovia State University (Saransk, Russian Federation)²Boriskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

Abstract. Mathematical models of laser catalytic thermochemistry for subsonic dynamics of a viscous multicomponent gas are considered. Solved problems with azimuthal symmetry relate to producing valuable hydrocarbons from methane. In particular, the problems of methane conversion in a round tube without and with laser radiation are numerically solved. The chemical processes were simulated using a kinetic scheme of radical-chain reactions with the leading role of the hydrogen atom. Furthermore, the results of modeling the catalytic conversion of methane in a nanoparticle flow are presented, including the conversion under additional heating by radiation. On the surface of catalytic nanoparticles a hydrogen atom detaches from a methane molecule, with radicals escaping into the gas phase. A 75% calculated conversion of methane under radiation exposure is achieved. Heat fluxes between the pipe wall and the reaction medium are determined, too. Current mathematical problems in thermochemistry are related to the transition to spatially three-dimensional formulations, which often involve bifurcations or may be unstable when parameters are changed. Computational experiments require a flexible code as a research tool with fully known properties. The creation of such programs requires the involvement of mathematicians with various specializations.

Keywords: Navier-Stokes equations, mathematical modeling, subsonic flow, thermochemistry, radiation, natural gas, non-oxidative methane conversion

For citation: V. N. Snytnikov, E. E. Peskova. Contemporary mathematical problems in thermochemistry with radiation. *Zhurnal Srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva*. 28:3(2026), 280–307. DOI: 10.15507/2079-6900.28.202603.280-307

About the authors:

Valeriy N. Snytnikov, Ph.D. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Department of Applied Mathematics, National Research Mordovia State University (68/1 Bolshevistskaya St., Saransk 430005, Russia), Leading Researcher, Boriskov Institute of Catalysis SB RAS (5 Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6769-9456>, snyt@catalysis.ru

Elizaveta E. Peskova, D.Sc. (Phys.-Math.), Chief Researcher, Department of Applied Mathematics, National Research Mordovia State University (68/1 Bolshevistskaya St., Saransk 430005, Russia), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2618-1674>, e.e.peskova@math.mrsu.ru

1. Введение

Этим обзором мы хотим привлечь внимание математиков к актуальным математическим задачам термодинамики в области дозвуковой внутренней динамики многокомпонентной среды, поглощающей излучение. Данными задачами активно занимались в

науке после изобретения лазеров до 90-х годов прошлого столетия. Общая перестройка в науке, произошедшая на рубеже веков, привела к потере многих областей исследований и, в частности, лазерной термохимии. Наш интерес к этой области связан в настоящее время с последними вызовами в переработке природного газа.

Развитие современной термохимии охватывает практически всю энергетику и природопользование. Один из важнейших разделов термохимии связан с природным газом. Добываемый в мире во всё больших объемах природный газ направляется, в частности, на получение тепла. В России на эту цель идет до 76 % потребляемого газа. Он также является источником водорода и технического углерода для химического производства. За 2024 год более 60% из 97 млн тонн мирового производства водорода получено конверсией природного газа. Водород идет на производство аммиака, метанола и в нефтепереработку. Это основы химической индустрии и современной цивилизации.

Природный газ остается на ближайшие десятилетия одним из важнейших источников сырья и экспортного ресурса для экономики России. Рациональное использование природного газа, разработка более совершенных технологий получения из него ценных продуктов остаются важнейшими научными задачами. Сложность этих задач определяется малой химической активностью метана, основной компонентой добываемого сырья. Исследования направлены на сокращение энергетических затрат, ослабление требований к материалам реакторов и, тем самым, на получение высокой добавочной стоимости.

Неокислительная конверсия метана в ценные углеводороды и водород представляет собой востребованное направление развития плазмо-, термо-, газохимии и водородной энергетики. Оно стало особенно интересным в связи с появлением на рынке углеводородов России свободных объемов природного газа и газификацией территорий. Лазерная каталитическая конверсия метана в газопылевом потоке является перспективным подходом к развитию этого важного направления.

Изучение физико-химических процессов во внутренних потоках реакционной среды составляет одну из ключевых задач гидро-газодинамики [1–3]. На практике исследуемые потоки представлены в виде многокомпонентных смесей веществ с различной молекулярной массой. Для этих условий необходимо детально исследовать массообмен, который возникает из-за конвекции и диффузии. Течения с химическими реакциями, меняющими распределение компонентного состава смеси, могут сопровождаться изменением теплопроводности среды [4]. Выделение или поглощение энергии значительно влияет на характер течения, накладывая новые условия на количественное исследование процессов тепломассопереноса. Для задач горения процессы диффузии и теплопередачи подробно рассмотрены во многих работах, например, [5]. Дальнейшее усложнение задач ламинарных дозвуковых течений многокомпонентной среды потребовало для своего решения привлечения методов численного моделирования. Построение математических моделей и численных схем для этих задач обсуждалось в [6, 7]. Особенности численного моделирования таких течений связаны с существенным преобладанием скорости акустических возмущений над скоростью потока, с малым изменением давления и с изменением плотности при изменении объема или температуры смеси. Для описания дозвуковых течений разработана модификация уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [8], скорректированная с использованием средств асимптотического анализа [9]. Вычислительные алгоритмы для исследования дозвуковых многокомпонентных потоков с химическими экзотермическими реакциями и результаты численного моделирования окислительных процессов в среде с узкими зонами горения были представлены в [10–13]. В этих работах процессы тепломассопе-

реноса исследованы для однофазных сред. Гетерогенной составляющей, как правило, служит каталитически инертная стенка области.

Изучение воздействия лазерного излучения на различные, в том числе химически активные среды, лежит в основе создания новых перспективных технологий во многих областях науки и техники. Подобное воздействие лазерного излучения сопровождается возникновением термодинамической неравновесности, усилением процессов тепло-массопереноса с возникновением локальных изменений температуры и состава смеси, расширением области диффузионных процессов [14, 15]. Лазерный равновесный нагрев газа приводит к тем же химическим превращениям, что и равновесный нагрев любым другим способом [16, 17]. При атмосферном давлении химические процессы исключают многофотонное поглощение энергии [18]. Сложность проблемы заключается в том, что при низких мощностях и интенсивностях явления идут как фотохимические, хотя потоки энергии тепловые [19]. Сложные нелинейные режимы в проточной трубе могут возникать уже при поглощении лазерного излучения в гомогенной среде с химическими реакциями. В частности, могут возникать незатухающие колебания концентраций продуктов [14] и бегущие волны [20]. Математическое моделирование задач лазерной термохимии по состоянию на конец 80-х годов прошлого столетия отражено в [21]. Во многих задачах важную роль играет нелинейность. Нелинейные процессы в реакционной среде часто приводят к возникновению пространственных диссипативных структур и диффузионного хаоса [21].

Изучаемая нами лазерная конверсия метана (ЛКМ) основана на вводе лазерного излучения в поток газа вместе с каталитически активными наночастицами, которые нагреваются под воздействием излучения. На их поверхности происходит разложение метана с вылетом в газовую фазу высоко активных радикалов. Химические радикальные реакции приводят к образованию целевых продуктов. Проведение серийных лабораторных экспериментов по изучению ЛКМ характеризуется сложностью физико-химических процессов, большим набором параметров ЛКМ, высокими трудозатратами. Поэтому ряд технологических параметров ЛКМ целесообразно определять на основе математического моделирования.

Целью этого обзора является рассмотрение возможных постановок для нелинейных решений в области с тремя пространственными переменными. Мы приводим математическую модель, результаты численного решения задач в азимутально симметричной постановке. Далее формулируется возможное направление развития этой области математического и численного моделирования.

2. Математическая модель лазерной термохимии

На первом этапе необходимо создать математические модели и численные методы их реализации для описания процессов лазерной термогазохимии. Важность численных моделей для этих исследований заключается в необходимости выявления механизмов и параметров, влияющих на динамику протекания химических превращений во внутренних потоках газа и частиц, к примеру, состава газопылевой смеси, способов ввода энергии и т.д. С точки зрения математического моделирования необходимо построение, обоснование и валидация новых математических моделей, более полно описывающих дозвуковые многокомпонентные потоки с поглощением энергии от стенок области и лазерного излучения. Для реализации этих моделей требуется разработка экономичных, надежных численных методов, позволяющих повысить точность решения задач и снизить требования к вычислительным ресурсам.

Основой математических моделей служит газодинамическая система уравнений для движения сплошной среды. Эти уравнения по сути представляют законы сохранения массы, импульса и энергии, дополненные уравнениями состояния среды, начальными и граничными условиями. В литературе эта система уравнений для газа часто называется системой Навье-Стокса, которая может быть записана в векторном виде для идеального сжимаемого газа:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} &= 0, \\ \frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) &= -\nabla \cdot p + \nabla \cdot \tau, \\ \frac{\partial (\rho E)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) &= \nabla \cdot \left(\sum_j h_j \vec{J}_j + \tau \cdot \vec{v} \right) + S_h,\end{aligned}\tag{2.1}$$

где ρ – плотность газа; $\vec{v}$ – скорость; ρE – полная энергия; p – статическое давление; τ – тензор вязкой диссипации $\tau = \mu((\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) - 2 \nabla \cdot \vec{v} I)$; I – единичная матрица; $h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{p,j} dT$, $T_{ref} = 298.15 K$; $c_{p,j}$ – удельная теплоёмкость j -го вещества; $\vec{J}_j$ – диффузный поток j -го вещества; S_h – нагрев (охлаждение) смеси.

В то же время имеющиеся модели многокомпонентных реагирующих течений на основе системы уравнений Навье-Стокса (2.1) не позволяют с должной полнотой описывать особенности протекающих при ЛКМ процессов, для которых характерно значительное локальное поглощение энергии и изменение состава среды. Поэтому для подобных задач термохимии требуются новые более совершенные подходы. Для рассматриваемых задач в этой системе можно сделать важное приближение, когда изменение давления в объеме среды является малой, но конечной величиной. К примеру, в типичных лабораторных масштабах для движения воздуха по трубе длиной 30 см и радиуса 1 см разница в давлении на входе и на выходе при нормальных условиях и расходе 30 л/час составляет величину примерно 10^{-2} Па, что на 7 порядков меньше статического давления 10^5 Па. Если движение газа происходит с низкими скоростями, значительно меньшими скорости звука, то математическая модель приводится к виду, в котором давление можно явно разделить на статическое и динамическое слагаемые. По другой терминологии в давлении выделяются основное значение и возмущенная функция (первое приближение по теории возмущений) или производится линеаризация модели по давлению. В то же время, такой подход позволяет учесть эффекты изменения объема среды и её химического состава в физико-химических процессах.

Система уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [10] была расширена на систему уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций и лазерного излучения [22]. Наша математическая модель дозвуковой динамики многокомпонентной многофазной среды представлена системой уравнений:

$$\frac{\partial \rho_g Y_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g Y_m \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_m + R_m, \quad m = \overline{1, M},\tag{2.2}$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v}) = 0, \quad i = \overline{1, N},\tag{2.3}$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) + \nabla \pi = \nabla \cdot \vec{\tau},\tag{2.4}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i) + \nabla \cdot ((\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i) \vec{v}) = \\ = -\nabla \cdot \vec{q} + (n_g \alpha + \sum_i n_i \alpha_i) F - \sum_i 4\pi s_i^2 n_i \sigma (T_i^4 - T_g^4), \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} S \equiv \nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(-\sum_{i=1}^N \rho_i \frac{C_p (T_g - T_i)}{\zeta_i} + n_g \alpha F \right) + \\ + \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(\nabla \cdot \lambda \nabla T_g + \sum_m \rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m \nabla h_m \right) + \\ + \frac{1}{\rho_g} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} (\nabla \cdot \rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m) + \frac{1}{\rho_g} \sum_m \left(\frac{M_w}{M_{wm}} - \frac{h_m}{C_p T_g} \right) R_m. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Система уравнений включает уравнения переноса массы компонент газовой смеси (2.2) и пылевых частиц (2.3), уравнение переноса импульса (2.4), уравнение для энтальпии газа и частиц (2.5) и условие на дивергенцию вектора скорости (2.6).

Здесь ρ_g – плотность газовой смеси, Y_m – массовая доля компоненты газа, M – количество компонент в газовой смеси, $\vec{J}_m$ – вектор диффузионного потока, R_m – скорость образования или расхода m -ой компоненты смеси, $\vec{v}$ – скорость потока газа и частиц,

ρ_i – плотность частицы, N – количество фракций частиц, $\rho = \rho_g + \sum_{i=1}^N \rho_i$ – суммарная плотность газа и частиц, $\pi = p_g - p_0$ – возмущение давления, p_g – давление, p_0 – давление, постоянное в области, $\bar{\tau}$ – тензор вязких напряжений, h_g – энтальпия газа, h_i – энтальпия каждой фракции частиц, $\vec{q}$ – вектор потока тепла, n_g – средняя концентрация молекул поглощающего газа в единице объема, n_i – концентрация частиц пылевой фракции, F – интенсивность излучения, α , α_i – коэффициенты поглощения, T_g – температура газа, T_i – температура частиц пылевой фракции, s_i – радиус частицы, σ – постоянная Стефана-Больцмана, C_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, ζ_i – время тепловой релаксации частицы в среде, M_w – средняя молекулярная масса смеси, M_{wm} – молекулярная масса m -ой компоненты смеси.

Для статического давления p_0 уравнение состояния газовой смеси имеет вид

$$p_0 = \rho R T \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}}. \quad (2.7)$$

Модель также необходимо дополнить выражениями для вектора диффузионного потока, вектора потока тепла для смеси, тензора вязких напряжений:

$$\vec{J}_m = -\rho D_{m,mix} \nabla Y_m, \quad D_{m,mix} = D_{m,mix}(Y_m, T_g) \quad (2.8)$$

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T - \sum_m h_m \rho D_{m,mix} \nabla Y_m, \quad \lambda = \lambda(Y_m, T_g) \quad (2.9)$$

$$\bar{\tau} = \mu \left(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{v}) I \right), \quad \mu = \mu(Y_m, T_g) \quad (2.10)$$

Коэффициенты диффузии $D_{m,mix}$, теплопроводности λ , вязкости μ являются функциями, зависящими нелинейно от температуры и концентраций компонент смеси. Для расчета коэффициентов теплопроводности и вязкости используется взвешивание вязкости

и теплопроводности по молярным долям компонент смеси. Коэффициенты диффузии компонента относительно смеси вычисляется через бинарные коэффициенты диффузии по формуле Уилки [23].

Интенсивность излучения определяется из решения уравнения

$$\frac{dF}{dl} + (n_g \alpha + \sum_i n_i \alpha_i) F = 0. \quad (2.11)$$

Здесь l – координата распространения лазерного излучения, коэффициент поглощения α газовой смеси в случае излучения CO_2 лазера и наличия этилена в смеси определен в [24], коэффициент поглощения фракцией пыли определяется по теории Ми.

Скорость образования или расхода компоненты смеси определяется суммированием по всем реакциям

$$R_m = M_{wm} \sum_{n=1}^N \nu_{mn} w_n. \quad (2.12)$$

Здесь ν_{mn} – стехиометрические коэффициенты m -ой компоненты в стадии реакции k , w_k – скорость k -ой стадии. В нашей модели мы используем двухтемпературную кинетическую схему радикально-цепных реакций, включающую 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси [25].

Энтальпия газовой смеси и энтальпия частиц твердой фазы определяются из выражений

$$h_g(T_g, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T_g), \quad h_m(T_g) = \int_{T_{ref}}^{T_g} C_{pm}(T_g) dT_g + h_m^0, \quad (2.13)$$

$$h_i(T_i) = C_{DV} T_i. \quad (2.14)$$

Здесь h_0 – энтальпия образования каждой компоненты газа, $T_{ref} = 293.15$ К, $C_{pm}(T_{mg})$ – удельная теплоемкость каждой компоненты смеси при постоянном давлении, C_{DV} – теплоемкость вещества частиц при постоянном объеме.

Для определения температуры частиц используется выражение [26]:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{m_i C_{DV}} \left(\alpha_i F - 4\pi s_i^2 \sigma (T_i^4 - T_g^4) - a\pi \frac{s_i^2}{2} p_g c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_i}{T_g} - 1 \right) - Q \cdot R \right). \quad (2.15)$$

Здесь a – коэффициент аккомодации, s_i – радиус частицы, c_t – средняя тепловая скорость молекул газа, Q – тепловой эффект реакции, R – число превращений в единицу времени.

Представленная система уравнений дополняется начальными и граничными условиями. В качестве начальных условий принимаются концентрации газовых компонент Y_m^0 , концентрации частиц n_i^0 , температура газа T_g^0 , температура частиц T_i^0 , давление p^0 , скорость потока $\vec{v}^0$. В качестве граничных условий рассматриваются условия втекания потока (Y_m^{in} , n_i^{in} , T_g^{in} , T_i^{in} , p^{in} , $\vec{v}^{in}$, F^{in}), условия вытекания (p^{out}), условия прилипания (T_g^{bound} , $\vec{v} = 0$). F^{in} может иметь постоянное значение или зависеть от времени для непрерывного, импульсного или импульсно-периодического излучения.

В лазерной термогазохимии часто используется излучение CO_2 лазеров для интенсификации процессов газозафазного пиролиза [27]. В математической модели, помимо радикальных реакций с возможным автокатализом и нелинейных эффектов при поглощении излучения, учитываются нагрев от стенок, теплопроводность и диффузия

многочисленных компонентов реакционной среды, а также другие нелинейные по температуре процессы. Локальный нагрев газа при поглощении излучения может привести к возникновению сверхравновесных концентраций радикалов, которые ускорят реакции вне областей своего зарождения.

3. Лазерная каталитическая конверсия метана

3.1. Краткие данные по процессам конверсии метана

Современное состояние исследований по конверсии метана в ценные продукты приведено в обзорах [28–32]. В первом из них рассмотрены многочисленные методы переработки метана в низшие олефины и водород с первичной активацией метана путем окислительной конденсации с дальнейшим термокаталитическим расщеплением через синтез-газ и хлорирование. В [29] представлен обзор последних технологических решений по конверсии природного газа и отмечена важность процесса с точки зрения получения водорода как целевого продукта. Работа [30] посвящена обзору технологии окислительной конверсии метана в синтез-газ, водород и оксигенаты. Оценка источников по конверсии метана несомненно подводит к идее о целесообразности неокислительной конверсии метана [33–36]. Этот подход избавляет от дополнительных затрат по утилизации нежелательных продуктов окисления (монооксида и диоксида углерода). Получить углеводороды и водород из метана путем неокислительной конверсии можно при температурах выше 1200°C или в присутствии активного катализатора. В работе [37] представлены результаты по газофазному процессу с максимальной конверсией 45% при температурах выше 1150°C. Данный подход не отличается хорошей энергоэффективностью, несмотря на высокие селективности по C₂-углеводородам. Применение катализаторов в пиролизных реакторах позволяет преобразовывать метан в ценные углеводороды, ароматические соединения и водород при более низких температурах среды [38–44]. Однако эта технология чувствительна к получению кокса вместо углеводородов. В работе Guo X. [40] представлен синтезированный авторами катализатор и приведены данные с конверсией метана 48 % при 1090°C в этилен, бензол и нафталин с селективностями 46%, 30%, 24% соответственно. Данный результат по конверсии является лидирующим. Однако при понижении температуры до 950°C конверсия на этом катализаторе падает до 9%. Таким образом, в настоящее время требуемая технология переработки природного газа отсутствует. Для ее создания необходимо построить математические модели и вычислительные алгоритмы для детального исследования процессов лазерной термохимии, в частности, лазерной каталитической конверсии метана. Также требуется их обосновать на основе экспериментальных данных, средств вычислительной математики и аналитических решений. Далее мы приводим уже решенные задачи, с помощью которых можно планировать экспериментальные работы, развивать математические модели и проводить вычислительные эксперименты.

3.2. Конверсия метана в круглой трубе при высокой температуре ее стенки

Большое количество экспериментов по конверсии метана было проведено ранее в цилиндрической трубе с горячими стенками. Мы решали задачу о газофазной конверсии метана в осесимметричной геометрии трубы при высокой температуре стенки. Расчеты проводились для реактора цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 40 мм. Диаметр был выбран из условия, чтобы длина теплопроводности по газу была меньше

радиуса трубы. В начальный момент времени область заполнена метаном, температура 1073 К, давление 101325 Па. На входе слева по всему диаметру трубы подается метан температурой 1073 К с расходом 40 л/ч. Справа по всему диаметру трубы задано условие вытекания, давление 101325 Па. Температура стенок 1473 К. Данные условия приводят к значительным перепадам температуры, плотности и концентрации в расчетной области в начальные моменты времени. Для описания схемы химических превращений принята схема с 15 компонентами смеси [45]. Скорость смеси теряет свое начальное распределение на 2-х, 3-х калибрах трубы. Во второй половине трубы происходит значительное ускорение потока. Около стенок формируется зона активных химических превращений с уменьшением доли метана при поступлении энергии от горячих стенок. Вблизи оси трубы температура газовой смеси ниже пристеночных значений, поскольку здесь происходят эндотермические реакции с поглощением энергии. Поскольку давление в реакторе равно атмосферному, нагрев приводит к разрежению газа с минимальным значением плотности у стенок. Максимальные значения плотности наблюдаются у входа газовой смеси, поскольку поступает относительно холодный метан.

По распределению метана вдоль оси трубы четко выделяется начальная область 20%-ной высокой конверсии метана. Далее конверсия сравнительно слабо возрастает. Такое поведение конверсии определяется падением температуры внутрь объема трубы, когда тепловой поток от стенки ограничивает эндотермические реакции метана и других углеводородов. Таким образом, чтобы увеличить конверсию метана необходимо усилить вложение энергии. Это можно сделать с помощью внешнего источника энергии, к примеру, лазерного излучения, которое должно поглощаться в реакционном объеме.

Более подробно результаты этого и последующих подпунктов изложены в [46].

3.3. Конверсия метана с лазерным излучением без катализатора

Следующая важная задача – это воздействие лазерного излучения на поток метана. Рассматривается конверсия метана в реакторе цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм. Исходная смесь, температура которой 870.15 К, состоит из метана, который поступает в трубу слева и по всему периметру трубы на расстоянии 50 мм с суммарным расходом 40 л/ч. В начальный момент времени труба заполнена метаном. Лазерное излучение вводится через левый конец трубы, диаметр луча 4 мм. Для описания схемы реакции конверсии метана была принята 24-х стадийная радикальная кинетическая схема [45].

Вводимое через левый конец трубы лазерное излучение поглощается этиленом, который появляется при конверсии метана. В результате температура значительно увеличивается в центральной зоне реактора. Газодинамические параметры течения и выходы отдельных компонент смеси меняются на выходе трубы. Цель расчетов заключалась в определении условий для максимальной конверсии исходного сырья.

Расчеты проводились с мощностью излучения 8 Вт, 32 Вт, 64 Вт. Температура стенок задавалась 870 К у левого конца трубы и до входа газовой смеси по периметру, далее температура стенок задана 1373 К. Такое распределение температур выбрано для смещения зоны поглощения излучения и активных химических превращений в область смещения потоков.

Из рассчитанных распределений температуры вдоль оси реактора для различной мощности лазерного излучения следует, что уже при незначительной мощности излучения в 8 Вт происходит увеличение температуры на 150 К по сравнению с температурой в отсутствии излучения. При увеличении мощности до 64 Вт температура сохраняет

свои максимальные значения на всей длине трубы.

Содержания основных компонент смеси вдоль оси реактора с вводом лазерного излучения нарастают. Конверсия метана при значениях мощности выше 32 Вт увеличивается приблизительно в 1.5 – 2 раза уже в центральной части трубы. Последующее увеличение мощности (64 Вт) не оказывает сильного влияния на конверсию. В случае заданных начальных и граничных условий увеличение мощности излучения способствует выработке водорода и ацетилена, максимальное их содержание наблюдается на выходе из трубы. На расстоянии двух калибров трубы, в зоне смешения и активного поглощения лазерного излучения, наблюдается максимальный выход этилена. Уменьшение его выхода во второй половине трубы связано с повышением температуры в этой области, при которой происходит образование водорода и ацетилена.

Таким образом, управляя размерами реактора, мощностью подаваемого излучения, температурой стенок, составом исходной смеси можно найти решение задачи максимальной конверсии метана для получения целевого продукта. Полученные результаты указывают на возможность дальнейшего совершенствования процесса лазерного пиролиза метана на малотоннажных установках в целях получения таких ценных продуктов, как этилен, водород, ацетилен.

3.4. Каталитическая конверсия метана в потоке наночастиц без лазерного излучения

В настоящем разделе представлены результаты исследования течения реакционной газопылевой среды в круглой осесимметричной трубе с нагретыми стенками. Химические процессы описаны с использованием схемы радикально-цепных реакций [25]. Схема включает в себя стадии, протекающие как в газовой фазе, так и на поверхности каталитических наночастиц. В ней учтено наличие радикалов и продуктов реакции с сильно отличающимися массами, коэффициентами диффузии, теплопроводности и теплоемкости. Одна из брутто-реакций, отвечающих за увеличение объема среды, может быть записана как $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$. На поверхности каталитических наночастиц имеет место реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ с вылетом радикалов в газовую фазу. Энергия активации этой реакции является параметром задачи. Она определяется веществом частиц, природой и числом активных центров на их поверхности. Численные коэффициенты в кинетической схеме определяют жесткую систему ОДУ. Исследовано изменение теплового режима по длине трубы при изменении теплопроводности реакционной среды. В расчетах варьировались следующие параметры: температура стенок трубы; концентрация частиц твердой фазы; энергия активации метана на частицах; расход смеси; размер частиц; диаметр трубы.

Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.02 м. Давление 1 атмосфера, начальная температура газа и частиц 1073 К. Начальный состав газа 100% CH_4 . Температура стенок трубы 1123 К. Задается расход газа и частиц на входе через левый торец 60 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100% CH_4 , концентрация частиц 10^{19} 1/м^3 , радиус частиц $s_i = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Энергию активации метана на частицах задана равной 140 кДж/моль. На правом торце трубы задано условие вытекания потока. Размеры цилиндрической трубы выбраны с целью обеспечения полного прогрева газопылевой смеси от стенок и компенсации энергии, поглощаемой в ходе эндотермических химических реакций.

На рис. 3.1-3.2 представлены распределения скорости и массовой доли этилена в смеси для установившегося течения. Слева в трубу втекают холодный газ и частицы.

Концентрация частиц отвечает изменению скорости газа по длине трубы с ускорением и замедлением потока. На расстоянии свыше двух калибров трубы тепловой поток от стенок прогревает среду и запускаются химические реакции на наночастицах и в газовой фазе, вследствие чего наблюдается значительное ускорение потока (рис. 3.1). Оставаясь параболическим в радиальном направлении по длине трубы, далее поток испытывает торможение с уменьшением скорости примерно в 2 раза к выходу из трубы. Такое падение скорости объясняется существенным увеличением силы трения между стенками и более плотной, чем газовая, газопылевой средой. Этим наше течение в трубе отличается от течения Пуазейля, для которого скорость не меняется по длине трубы. Температура газопылевой смеси на расстоянии примерно двух калибров трубы становится близкой к температуре стенок, а ее градиент по радиусу обеспечивает необходимый поток энергии для эндотермической конверсии метана. Повышенная температура смеси в пристеночной области дает увеличенное содержание водородного радикала, количество которого продолжает в целом нарастать по длине трубы. В целом, в трубе интенсивно протекают гетерогенно-гомогенные реакции, индикатором которых служит атом водорода. По длине трубы наблюдается значительное перераспределение компонентного состава (рис. 3.2) с выравниванием по радиусу массовых долей к выходу трубы. Для заданных параметров расчета конверсия метана на выходе примерно 52%, массовая доля этилена составила 27%.

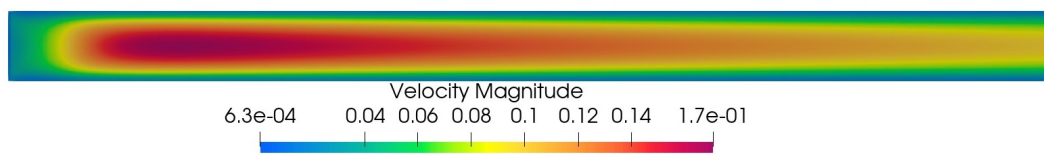


Рис. 3.1. Распределение скорости, м/с
Fig. 3.1. Velocity distribution, m/s

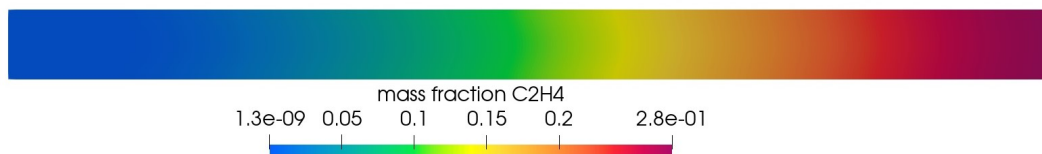


Рис. 3.2. Распределение этилена
Fig. 3.2. Ethylene distribution

Далее приведены результаты численных расчетов с изменением энергии активации метана на частицах, температуры стенок трубы, размера частиц, концентрации частиц твердой фазы с целью определения их влияния на компонентный состав смеси.

Влияние энергии каталитической активации метана в пределах 100-170 кДж/моль на его конверсию представлено на рис. 3.3а. Повышение активности наночастиц, соответствующее снижению энергии активации при создании более совершенных катализаторов, приводит к резкому росту конверсии метана. Так, при энергии активации 100 кДж/моль, конверсия метана составила почти 100%. Низкая активность катализатора (энергия активации составляет 170 кДж/моль) приводит к критически низкой

конверсии – менее 3%. Это требует дополнительного вложения энергии в систему для запуска разложения метана. По литературным данным [25, 47, 48] энергия активации метана на активных центрах Fe/SiO₂ может быть близка к 140 кДж/моль, которую мы берем за основу в наших расчетах. Конверсия метана свыше 50% для этой энергии активации позволяет получать в лабораторном реакторе с ламинарными потоками этилен, этан и водород в качестве основных продуктов при умеренном содержании ароматических и других углеводородов.

Результаты расчетов при снижении и увеличении температуры стенки трубы представлены на рис. 3.3б. Увеличение температуры стенки на 50 К с сохранением остальных параметров сопровождается увеличением температуры газовой смеси и, соответственно, более высокой, 74%-ной конверсией метана в другие компоненты смеси. Основными продуктами является этилен и ароматические углеводороды. Образующийся этан при этой температуре газофазно дегидрируется в этилен и другие соединения. В случае понижения температуры стенки трубы до 1073 К на выходе из трубы наблюдается резкое снижение конверсии метана с увеличением доли этилена и неизрасходовавшегося этана. Тем самым, расчеты показывают высокую чувствительность химического процесса к температурным изменениям в диапазоне от 1073 К до 1173 К. В этом относительно узком температурном диапазоне гетерогенно-гомогенный процесс с радикальными цепными реакциями может дать высокую, свыше 70%, конверсию метана одновременно с высокими выходами этилена и водорода.

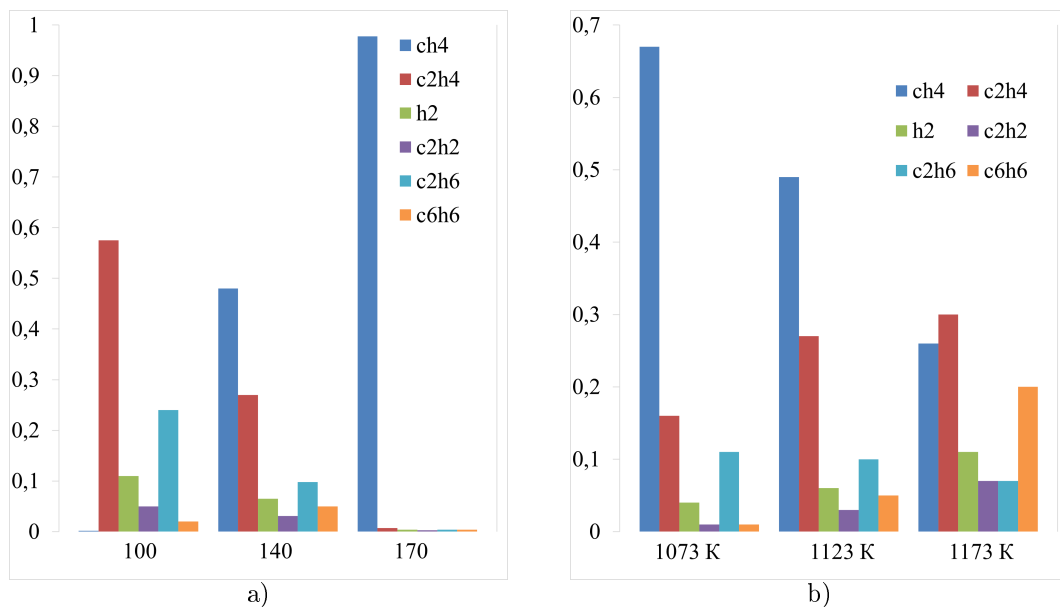


Рис. 3.3. Распределение массовых долей на выходе трубы: а) расчет с энергией активации метана на каталитических частицах 100 кДж/моль, 140 кДж/моль, 170 кДж/моль, б) расчет с температурой стенок 1073 К, 1123 К, 1173 К

Fig. 3.3. Distribution of mass fractions at the tube outlet: а) calculation with the activation energy of methane on catalytic particles of 100 kJ/mol, 140 kJ/mol, 170 kJ/mol, б) calculation with wall temperatures of 1073 K, 1123 K, 1173 K

Диаграммы на рис. 3.4 построены для результатов расчета при разных разме-

рах (рис. 3.4a) и концентрациях (рис. 3.4b) каталитических наночастиц в смеси. Изменение этих параметров существенно влияют на гетерогенную часть химического процесса прежде всего через изменение удельной каталитической поверхности, которая равна $\pi d^2 n_i$, и перераспределение компонентного состава наночастиц. При снижении диаметра наночастиц с 10 нм до 4 нм с общим уменьшением каталитической поверхности в 6.25 раз конверсия метана почти линейно падает от 52% и составляет 9%. При диаметре наночастиц 16 нм, что в 2.56 раза выше, конверсия увеличивается почти до 99%. Подобные высокие конверсии, по-видимому, выходят за рамки обоснованности использованной кинетической схемы радикальных цепных реакций, так как в ней не учитываются реакции продуктов на каталитической поверхности. Её увеличение сверх необходимых значений становится также отрицательным фактором для выхода ценных продуктов химического процесса. Качественно аналогичные результаты наблюдаются при изменениях концентраций наночастиц в 4 раза – рис. 3.4b. Режимы с высокой концентрацией или крупными частицами требуют отдельного изучения, поскольку в таких режимах на временах течения среды в трубе может измениться доступная для химических реакций каталитическая поверхность из-за объединения наночастиц в агломераты, что не учитывается в модели.

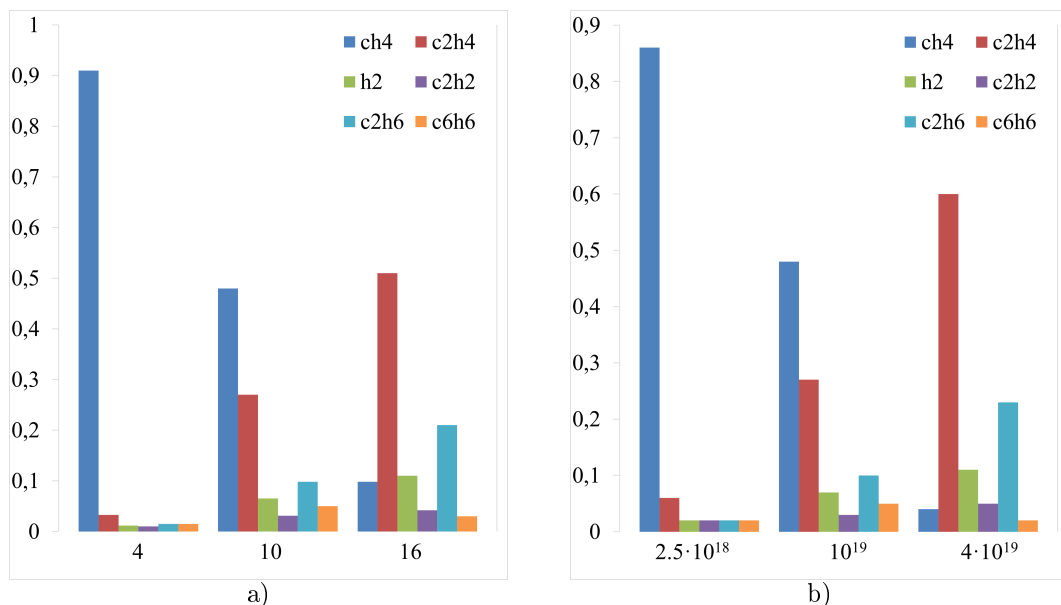


Рис. 3.4. Распределение массовых долей на выходе трубы: а) расчет с диаметром каталитических частиц 4 нм, 10 нм, 16 нм; б) расчет концентрацией частиц $2.5 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^3$, 10^{19} 1/m^3 , $4 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$

Fig. 3.4. Distribution of mass fractions at the tube outlet: a) calculation with a catalytic particle diameter of 4 nm, 10 nm, 16 nm, b) calculation with a particle concentration of $2.5 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^3$, 10^{19} 1/m^3 , $4 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$

Проведенные вычислительные эксперименты с различными расходами смеси газа и частиц (30 л/ч, 60 л/ч, 120 л/ч) показывают, что наиболее высокая конверсия метана (около 81%) с преимущественным образованием этилена, водорода и этана наблюдается в случае низкого расхода метана. При этом относительно большое содержание этилена

и этана указывает на оптимальную область проведения гетерогенно-гомогенной конверсии метана с умеренно высокой температурой смеси. Для расхода 60 л/ч конверсия метана достигает 52%, при 120 л/ч – 28%. Понижение расхода ведет к увеличению конверсии метана за счет длительности пребывания реакционной смеси в трубе. Однако, в случае низких расходов, общая производительность получения целевых продуктов снижается.

Эффект различных диаметров трубы связан с теплопередачей от поверхности трубы в реакционный объем. Для проведения расчетов были выбраны трубы диаметра 20 мм, 30 мм, 40 мм при прочих равных условиях: длина трубы и скорость потока неизменны, сохранение удельного расхода достигнуто путем его пересчета пропорционально квадрату радиуса трубы. Максимальная конверсия метана получена в трубе диаметра 20 мм. Выше было показано, что в трубе этого диаметра тепловой поток со стенок трубы может обеспечить необходимую энергию для эндотермического процесса конверсии метана. Как оказалось, в трубах круглого сечения с большим диаметром конверсия метана ограничивается теплообменом со стенкой трубы. Это ограничение производительности для каталитической конверсии можно снять увеличением длины реакционного объема или дополнительной генерацией радикалов при создании неравновесных условий лазерным излучением в газе [25].

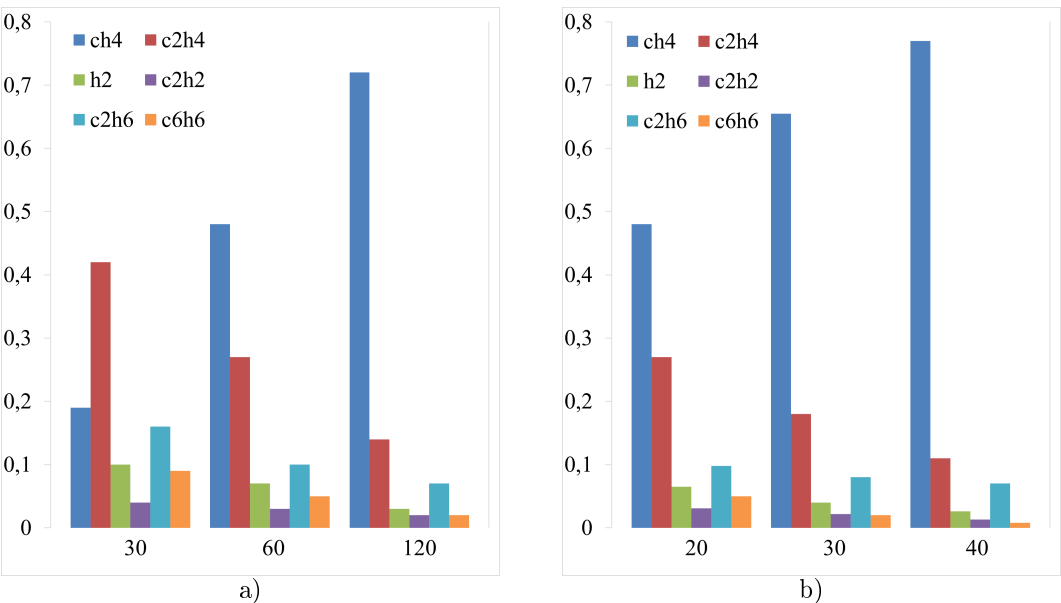


Рис. 3.5. Распределение массовых долей на выходе трубы: а) расчет с расходом смеси 30 л/ч, 60 л/ч, 120 л/ч, б) расчет с диаметром трубы 20 мм, 30 мм, 40 мм
Fig. 3.5. Distribution of mass fractions at the tube outlet: a) calculation with a mixture flow rate of 30 l/h, 60 l/h, 120 l/h, b) calculation with a tube diameter of 20 mm, 30 mm, 40 mm

3.5. Каталитическая конверсия метана в потоке наночастиц и с лазерным излучением

В данном разделе представлены результаты расчетов при воздействии ИК-лазерного излучения на дозвуковое течение двухфазной среды метана и наночастиц пыли в прямой трубе круглого сечения [49]. Лазерное излучение возбуждает колебательные степени свободы у молекул этилена, который появляется в химических газофазных реакциях и на поверхности каталитически активных наночастиц. Тепловая релаксация этилена, поглотившего лазерное излучение, ведет к нагреву всех компонентов газа. Теплообмен между газом и наночастицами, который идет в свободномолекулярном режиме при диаметрах наночастиц в первых десятках нанометров, стремится привести температуры частиц и газа к тепловому равновесию. Обогреваемые стенки трубы обеспечивают основную долю энергии, необходимой для высоко эндотермической конверсии метана. Химические процессы в нагретой среде рассчитываются по кинетической схеме связанных между собой гетерогенных и гомогенных радикально-цепных реакций, включающую 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси [25]. Лазерное излучение вводится соосно в левый торец трубы вместе с газопылевой смесью метана с наночастицами. Диаметр пучка лазерного излучения, его мощность и длительность являются параметрами, которые задаются в начальных и граничных условиях. Предполагается использование непрерывного излучения CO_2 -лазера.

Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.02 м. Давление 101325 Па, начальная температура газа и частиц 1073 К. Начальный состав газа 100% CH_4 . Расход газа и частиц на входе через левый торец 60 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100% CH_4 , концентрация частиц 10^{19} м^{-3} , радиус частиц $s_i = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. В качестве материала частиц принят оксид алюминия, допированный каталитически активным железом, с плотностью $3.95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, так что масса частицы $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$. Значения реальной и мнимой частей показателя преломления у этого материала на длине волны 10.6 мкм равны 1.12 и $2.0 \cdot 10^{-2}$. Энергию активации метана на частицах зададим равной 140 кДж/моль, коэффициент аккомодации 0.0015. С этого же торца вводится направленное вдоль оси лазерное излучение мощности 30 Вт, диаметр луча 0.012 м. Для смещения области запуска химических реакций от входа температура стенок трубы на участке от 0 до 0.02 м увеличивается линейно от 300 К до 1123 К, далее температура стенок задана 1123 К. На правом торце трубы задано условие вытекания потока.

На рис. 3.6-3.9 представлены картины распределения скорости, атомов водорода, температурного поля и интенсивности лазерного излучения в результате установления процесса выходом на стационарные значения функций, описывающих характеристики газа, частиц и лазерного излучения. Скорость смеси, как следует из рис. 3.6, увеличивается при переходе к области поглощения лазерного излучения под нагревом от стенок. При этом распределение остается параболическим в радиальном направлении практически везде по длине трубы. Далее происходит торможение потока с примерно двукратным уменьшением скорости в направлении выхода потока из трубы. В области поглощения лазерного излучения температура среды повышается (рис. 3.8), что способствует интенсивному течению гетерогенно-гомогенных реакций. Об этом свидетельствует активная генерация атомов водорода (рис. 3.7). В небольшой области, смещенной к входу в трубу достигнуто его пиковое значение – массовая доля более чем в 6 раз превышает значения в областях без поглощения лазерного излучения. Эта область служит местом инициирования радикальных цепных реакций, отвечающих за

конверсию метана в газовой фазе.

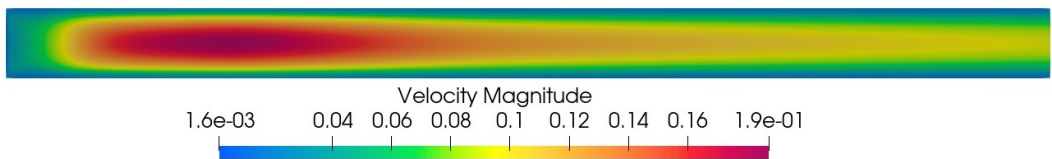


Рис. 3.6. Распределение скорости, м/с
Fig. 3.6. Velocity distribution, m/s

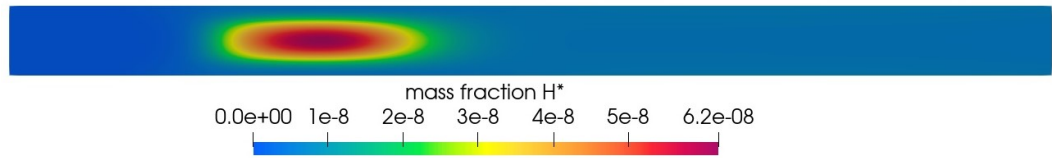


Рис. 3.7. Распределение атома водорода
Fig. 3.7. Distribution of the hydrogen atom

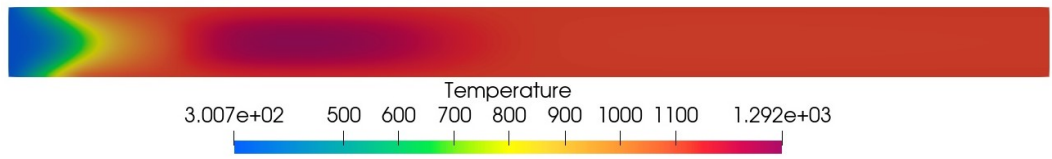


Рис. 3.8. Распределение температуры, К
Fig. 3.8. Temperature distribution, K

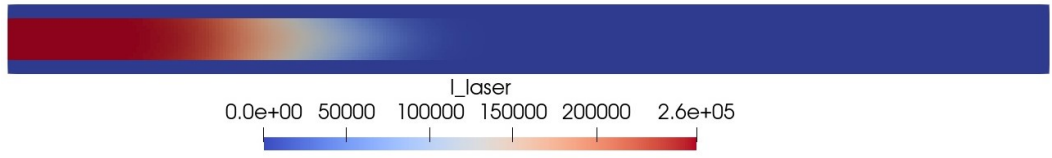


Рис. 3.9. Распределение интенсивности лазерного излучения, Вт/м²
Fig. 3.9. Distribution of laser radiation intensity, W/m²

Температура смеси и интенсивность излучения (рис. 3.8-3.9) демонстрируют быстрый нагрев среды поглощением энергии излучения и теплопередачей к стенкам и от стенок горячей трубы. На больших удалениях от входа и области поглощения излучения конверсия метана идет практически в изотермическом режиме. Там температура газопылевой смеси близка к температуре стенок трубы.

В расчете без лазерного излучения с увеличением конверсии метана наблюдается равномерное нарастание продуктов реакции. В расчете с лазерным излучением в

области поглощения излучения (на расстоянии от 0.03 м до 0.13 м от входа) происходит значительное перераспределение массовых долей компонент смеси с возрастанием конверсии метана от 1% до 33%, в этой же области без подвода излучения конверсия меняется от 1% до 17%. Наряду с конверсией метана в области поглощения излучения и повышенной температуры происходит пиролиз этана с преимущественным образованием ацетилена, водорода и бензола. Далее, в области выравнивания температуры стенок и смеси, происходит равномерное накопление продуктов реакции, схожее с картиной без излучения. Полученные результаты распределения компонент смеси вдоль оси реактора приводят к выводу о возможности смещения области поглощения лазерного излучения с целью повышения конверсии метана и образования необходимых компонент смеси. Данный вывод подтверждает, что пиролиз этана активно протекает в области поглощения излучения.

В расчетах рассматриваются относительно умеренные мощности и интенсивности лазерного излучения, при которых не происходит плазмообразование, но возможны нелинейные эффекты при резонансном поглощении излучения молекулами этилена [24]. Результаты численного расчета для умеренной мощности лазерного излучения 30 Вт (рис. 3.8-3.9) для распределений температуры и интенсивности лазерного излучения вдоль оси показывают слабое изменение излучения в поперечном радиальном направлении и относительно постоянную концентрацию этилена по радиусу. Благодаря этим обстоятельствам формируется область повышенной температуры, которая занимает поперечное сечение лазерного излучения. На подъем температуры в этой области определяющее влияние оказывает теплопроводность среды, характерный масштаб которой превышает радиус трубы. Поэтому изменение интенсивности излучения варьированием диаметра его пучка внутри диаметра трубы в рассмотренном режиме не приводит к значительным изменениям в конверсии метана и выходам продуктов к концу трубы. Значительно более сильный эффект вызывает изменение самой мощности излучения.

С увеличением мощности происходит расширение области поглощения излучения с ростом температуры и массовой доли атома водорода. В этой области образуются зоны повышенной конверсии метана на частицах с вылетом атома водорода, который интенсифицирует химические процессы в газовой фазе. Теплопроводность среды и теплообмен со стенками ограничивают температуру в зоне поглощения излучения. Если излучение в 15 Вт вызвало подъем температуры примерно на 100 К, то каждое следующее добавление 15 Вт вызывает все меньший и меньший подъем температуры из-за интенсификации химического процесса и теплоотдачи на стенку трубы. Тепловой фронт, установившийся и направленный против потока реакционной среды, имеет характерный размер примерно 4 см. В то же время тепловой фронт вдоль потока имеет почти в два раза большее значение. Он простирается за область поглощения лазерного излучения (рис. 3.9). В распределении атома водорода H на рис. 3.7 имеются свои особенности, связанные с генерацией H в разных химических реакциях по длине зоны поглощения излучения, продолжением цепных реакций и диффузией H против и вдоль потока.

Прежде всего, наблюдается большой снос H диффузией по потоку вне области с излучением для 30 Вт и 60 Вт излучения. Повышение концентрации H далее к выходу трубы дополнительно стимулирует химический процесс в газе. Кроме того, максимумы в концентрации H смещены далее по потоку относительно распределений температуры в области относительно низких интенсивностей излучения после его поглощения. Это говорит о том, что добавочная энергия от излучения в середине зоны поглощения

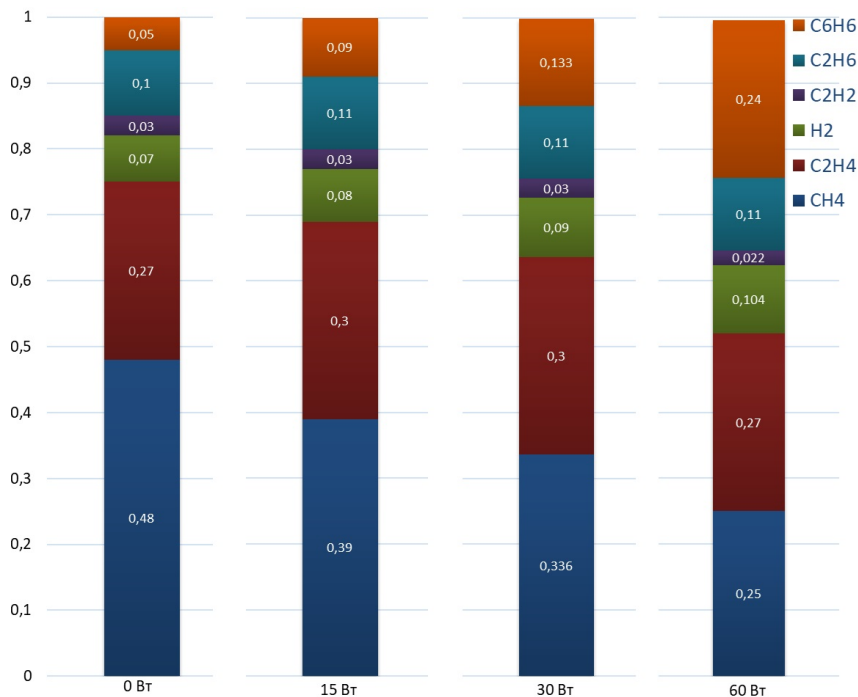


Рис. 3.10. Массовые доли компонент смеси при разной мощности лазерного излучения

Fig. 3.10. Mass fractions of the mixture components at different laser radiation powers

начинает расходоваться не на конверсию метана, а на вторичные химические реакции с продуктами конверсии. Это может оказаться важным, если целевыми продуктами будут ароматические соединения.

Диаграммы распределения массовых долей у основных компонент газовой смеси на выходе из трубы представлены на рис. 3.10 для значений мощности 0 Вт, 15 Вт, 30 Вт, 60 Вт. При заданных расчетных начальных и граничных условиях массовые выходы C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 меняются незначительно. В то же время массовая доля бензола C_6H_6 и других ароматических соединений увеличивается почти в 5 раз. При повышении мощности излучения от 0 до 60 Вт увеличивается конверсия метана с 52% до 75%. Нарастание выхода таких вторичных продуктов как ароматические соединения при относительно постоянном выходе первичных углеводородов подтверждает, что высокое дополнительное вложение энергии формирует в трубе две зоны. В первой с поглощением излучения и повышенной температурой происходит синтез ароматики, а во второй зоне происходит синтез непредельных углеводородов. Дополнительное воздействие лазерного излучения в 15 Вт, почти в 2 раза меньшего теплового потока со стенок трубы, увеличивает конверсию метана, выходы непредельных углеводородов и водорода.

Таким образом, относительно невысокие мощности лазерного излучения выступают как управляющее воздействие высокой эффективности на процесс конверсии метана в режиме поступления основной энергии со стороны горячих стенок для эндотермиче-

ского процесса. Этот режим легко реализуется в трубе небольшого диаметра. Однако уже на данном этапе можно сделать вывод, что изменение мощности и интенсивности излучения открывает возможность управления химическими реакциями в трубах с получением заранее определенных компонент смеси.

4. Постановка 3D задач для математического моделирования

В предыдущих разделах обзора были представлены задачи лазерной термогазохимии, решенные в осесимметричной постановке в цилиндрической системе координат с потоком среды и излучения вдоль оси симметрии. Во всех этих задачах получаемые решения пространственно зависят от двух координат. Подобные решения представляют большой интерес для экспериментального изучения непосредственно самих физико-химических процессов. Однако в экспериментах азимутальная симметрия чаще всего отсутствует. Чтобы вычислительные эксперименты точнее отражали экспериментальные результаты, необходимо разрабатывать пространственно трехмерные математические и численные модели. Кроме того, подобные модели нужны на этапе проектирования укрупненных лабораторных установок и опытно-демонстрационных реакторов, в которых проверяются технические решения для разрабатываемых технологий. В то же время, численные модели должны развиваться на основе уже созданных и опробованных программ математического моделирования. Поэтому следующим этапом развития численных моделей лазерной каталитической термохимии мы видим создание пространственно трехмерных программ с использованием цилиндрической системы координат. Такие программы будут востребованы для решения следующих задач.

Излучение лазера может быть заведено внутрь трубы не строго вдоль оси симметрии. Подобное условие вызовет изменения в поглощении энергии, распределении радикалов по реакционному объему и, в конечном итоге, в выходе продуктов конверсии. Кроме того, при локальном поглощении лазерной энергии среда разогревается, ее плотность падает, и могут развиваться эффекты самофокусировки лазерного излучения, просветления среды и прочие явления, связанные с распространением в среде мощного потока излучения. Нагревательные элементы, располагаемые по поверхности трубы, могут несколько по-разному греть внешнюю поверхность трубы с нарушением однородности распределения температуры по ее поверхности.

Задачи ввода-вывода газа вместе с наночастицами в локальной точке на поверхности реакционной трубы. Сюда же примыкает целый пласт задач по расчету встречных потоков газа с их смешением, поворотом в нужном направлении для создания потока реагентов с необходимыми характеристиками в реакционной зоне с излучением. Несмотря на невысокие числа Рейнольдса для течения газа из-за отсутствия азимутальной симметрии возможно появление неустойчивостей, винтовых и спиральных структур в условиях протекания химических реакций.

Интересный и важный класс задач лазерной термохимии, для которых необходимо решать пространственно трехмерные уравнения, связан с воздействием лазерного излучения умеренной мощности на твердые таблетки в режиме испарения конденсированной среды без перехода в режимы лазерной абляции с образованием плазмы. При подаче газа в качестве окислителя – это резка металлов; при подаче инертного газа на твердые оксиды – это синтезы нанодисперсных нанопорошков, представляющих собой функциональные материалы для ряда применений и использования во многих технологиях. Одна из них была подробно описанная выше технология каталитической конверсии метана с использованием наночастиц.

Для того, чтобы реакционный газ был достаточно однородно заполнен наночастицами, необходимо предварительно его перемешать с частицами. Идея подобного перемешивания и заполнения была предложена нами в [50] через разлет предварительно сжатых в сгусток наночастиц в плотном газе с испаряемой оболочкой. Трудно ожидать, что в этом случае экспериментально будет достигнута аксиальная симметричность распределения частиц в объеме трубы. Поэтому решение пространственно трехмерных задач должно помочь определить параметры создаваемой технологии.

Актуально развитие моделей лазерной термогазохимии для критических и переходных явлений, которые возникают при воздействии лазерного излучения на реакционную среду с формированием областей сжатия и разрежения. В них условие малости величины отклонения давления от своего статического значения нарушается, и необходимо переходить на решение уравнений более общего вида. Другое направление связано с решением задач для более мощного лазерного излучения и/или экзотермических гетерогенных реакций на поверхности наночастиц. В этих случаях возможен отрыв температуры наночастиц от температуры окружающего газа. Перспективным направлением является переход к уравнениям сплошной среды со слоями неподвижной твердой фазы, через которую фильтруется поток газа и поглощается внешняя энергия, к примеру, лазерного, индукционного, СВЧ или электронагрева. Все эти направления могут развиваться как сугубо фундаментальные, так и ориентированные на создание ряда новых технологий с определением требуемых параметров на основе математического моделирования и вычислительных экспериментов. Очевидно, что для реализации этих моделей требуется создание параллельных численных методов, позволяющих достигать необходимую точность решения задач на имеющихся вычислительных ресурсах.

5. Заключение

В настоящем обзоре рассмотрен комплекс как решенных нами, так и актуальных задач численного моделирования в области лазерной термохимии применительно к проблеме получения целевых продуктов из природного газа. В лазерной термохимии ранее работало значительное число известных ученых. Пик развития в мире этой области исследований пришелся на конец 80-х годов прошлого столетия. Создание высокоэффективных лазерных систем, развитие математического моделирования с решением сугубо нелинейных задач, современная необходимость решить проблему прямой конверсии метана в ценные продукты, все это определило новый интерес к подходам лазерной термохимии. Как правило, математические задачи в этой области требуют пространственно трехмерных постановок. Но решения в такой постановке часто содержат бифуркации или могут быть неустойчивыми при изменении параметров. Развитие численных методов для решения подобных нелинейных задач должно предусматривать возможность появления пространственных диссипативных структур и диффузионного хаоса. Поэтому применение коммерческих кодов CFD, ориентированных на расчеты технических задач у потребителя, в этой области в основном оправдано как дополнительный инструмент численного моделирования. Для вычислительных экспериментов требуется иметь гибкий в работе код как исследовательский инструмент с полностью известными свойствами. Для создания подобных программ для задач лазерной термохимии необходимо привлекать математиков с широким участием разных специалистов по аналитическим решениям, по численным методам, по задачам для систем уравнений математической физики, прикладного и параллельного программирования, специалистов-предметников для анализа и использования полученных результатов.

Область применения разработанных нами математической модели, численного алгоритма и программы для вычислительных экспериментов значительно шире, чем задачи газохимии метана. Большой научный интерес представляет изучение и анализ нелинейных процессов, стимулированных излучением, в химически активных гетерогенно-гомогенных средах. Полученные результаты могут быть востребованы в практических приложениях, например, при разработке новых и экономически востребованных химических технологий получения водорода для топливных элементов. Это и предварительная подготовка реакционного газа для камер сгорания в энергоустановках, лазерная резка материалов, напыление покрытий и многие другие современные технологические задачи.

Благодарности. Исследование выполнено при поддержке РФФ (грант № 26-11-00095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Гидродинамика. Т. VI М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1986. 736 с.
2. Кутепов А. М., Полянин А. Д., Запryanов З. Д., Вязьмин А. В., Казенин Д. А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. Москва: Квантум, 1996. 336 с.
3. Котляр Я. М. Методы математической физики и задачи гидроаэродинамики. Учеб. пособие для втузов. М: Высшая школа, 1991. 208 с.
4. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. М: Атомиздат, 1979. 416 с.
5. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М: Наука, 1987. 502 с.
6. Лапин Ю. В., Стрелец М. Х. Внутренние течения газовых смесей. М: Наука, 1989. 368 с.
7. Патанкар С. Численные методы решения задач тепломассообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
8. Rehm R. G., Baum H. R. The equation of motion for thermally driven, buoyant flows. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1978. Vol. 83, no. 3. P. 297–308.
9. Majda A., Sethian J. The derivation and numerical solution of the equations for zero Mach number combustion. *Combustion Science and Technology*. 1985. Vol. 42, no. 3-4. P. 185–205.
10. Day M. S., Bell J. B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry. *Combustion Theory and Modelling*. 2000. Vol. 4, no. 4. P. 535–556. DOI: 10.1088/1364-7830/4/4/309
11. Борисов В. Е., Якуш С. Е. Применение адаптивных иерархических сеток для расчета течений реагирующих газов // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2015. Т. 16, № 2. С. 1–13.

12. Motheauna E., Abrahama J. A high-order numerical algorithm for DNS of low-Mach-number reactive flows with detailed chemistry and quasi-spectral accuracy // *Journal of Computational Physics*. 2016. Vol. 313. P. 430–454. DOI: 10.1016/j.jcp.2016.02.059
13. Борисов В. Е., Якуш С. Е., Сысоева Е. Я. Численное моделирование распространения ячеистых пламен в узком зазоре между пластинами // *Математическое моделирование*. 2022. Т. 34, № 3. С. 3–25. DOI: 10.20948/mm-2022-03-01
14. Карлов Н. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Лазерная термохимия. М.: ЦентрКом, 1995. 368 с.
15. Басов Н. Г., Маркин Е. П., Ораевский А. Н., Панкратов А. В. Фотохимическое действие инфракрасного излучения // *Докл. АН СССР*. 1971. Т. 198, № 5. С. 1043–1045.
16. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Термохимическое действие лазерного излучения // *Успехи физических наук*. 1982. Т. 138, № 1. С. 45–94.
17. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С., Шафеев Г. А. Термокаталитические процессы, индуцируемые лазерным излучением в химически активных газовых средах // *Квантовая электроника*. 1983. Т. 10, № 7. С. 1373–1379.
18. Молин Ю. Н., Панфилов В. Н., Петров А. К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 254 с.
19. Гуназе О. А., Трофимов В. А. Об эффективности стимулирования химической газовой реакции световым пучком при поглощении его энергии на колебательных переходах // *Журнал технической физики*. 1999. Т. 69, № 4. С. 65–73.
20. Козлов Г. И. Исследование закономерностей распространения волн пиролиза и горения по лазерному лучу в пропане // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 24, № 6. С. 13–17.
21. Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г., Самарский А. А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992. 544 с.
22. Snytnikov V. N., Peskova E. E., Stoyanovskaya O. P. Mathematical Model of a Two-Temperature Medium of Gas-Solid Nanoparticles with Laser Methane Pyrolysis. *Mathematical Models and Computer Simulations*. 2023. Vol. 15, no. 5. P. 877–893. DOI: 10.1134/S2070048223050095
23. Fairbanks D. F., Wilke C. R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1950. Vol. 42. P. 471–475.
24. Snytnikov V. N., Snytnikov V. N., Masyuk N. S., Markelova T. V. The Absorption of CO₂ laser radiation by ethylene in mixtures with methane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2020. Vol. 253. 107119. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107119
25. Lashina E. A., Peskova E. E., Snytnikov V. N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2023. Vol. 136. P. 1775–1789. DOI: 10.1007/s11144-023-02442-8

26. Гуренцов Е. В., Еремин А. В., Фальченко М. Г. Моделирование процессов теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2011. Т. 11, № 1.
27. Masyuk N., Sherin A., Snytnikov V. N., Snytnikov, Vl. N. Effect of infrared laser radiation on gas-phase pyrolysis of ethane. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. Vol. 134. P. 122–129. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.05.017
28. Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н., Снатенкова Ю. М. Низшие олефины на основе метана: последние достижения // *Успехи химии*. 2020. Т. 89, № 2. С. 191–224. DOI: 10.1070/RCR4900
29. Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas. *ChemBioEng Rev.* 2020. Vol. 7, no. 5. P. 150–158. DOI: 10.1002/cben.202000014
30. Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительная конверсия метана // *Успехи химии*. 2005. Vol. 74, № 12. С. 1216–1245. DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH001199
31. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Изд-во Красанд, 2011. 636 с.
32. Пинаева Л. Г., Носков А. С., Пармон В. Н. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор // *Катализ в промышленности*. 2017. Т. 17, № 3. С. 184–200. DOI: 10.18412/1816-0387-2017-3-184-200
33. Holmen A., Rokstad O. A., Solbakken A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1. Methane to acetylene. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1976. Vol. 15, no. 3. P. 439–444.
34. Palmer H. B., Lahaye J., Hou K. C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system. *The Journal of Physical Chemistry*. 1968. Vol. 72, no. 1. P. 348–353. DOI: 10.1021/j100847a068
35. Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today*. 2009. Vol. 142, no. 1–2. P. 2–8. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.004
36. Holmen A., Olsvik O., Rokstad O. A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. *Fuel Processing Technology*. 1995. Vol. 42, no. 2–3. P. 249–267. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00109-7
37. Sung S. W., Gebreyohannes T. G., Shin J. H., Kim H. W., Kim Y. T. Carbon-efficient reaction optimization of nonoxidative direct methane conversion based on the integrated reactor system. *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 481. 148286. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148286
38. Dong Q., Yao Y., Cheng S., Alexopoulos K., Gao J., Srinivas S., Programmable heating and quenching for efficient thermochemical synthesis. *Nature*. 2022. Vol. 605. P. 470–476. DOI: 10.1038/s41586-022-04568-6

39. Zhang J., Zhao Y., Guo X., Chen C., Dong C.-L., Liu R.-S., et al. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nature Catalysis*. 2018. Vol. 1. P. 985–992. DOI: 10.1038/s41929-018-0195-1
40. Guo X., Fang G., Li G. et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. *Science*. 2014. Vol. 344, no. 6184. P. 616–619. DOI: 10.1126/science.1253150
41. Postma R. S., Lefferts L. Effect of ethane and ethylene on catalytic non oxidative coupling of methane. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2021. Vol. 6. P. 2425–2433. DOI: 10.1039/d1re00261a
42. Kim S. K., Kim H. W., Han S. J., Lee S. W., Shin J., Kim Y. T. Mechanistic and microkinetic study of non-oxidative methane coupling on a single-atom iron catalyst. *Communications Chemistry*. 2020. Vol. 3. Article number 58. DOI: 10.1038/s42004-020-0306-1
43. Sim E., Lee S. W., Lee J. J., Han S. J., Shin J. H., Lee G., et al. Effect of silicon carbide-based iron catalyst on reactor optimization for non-oxidative direct conversion of methane. *Journal of Energy Chemistry*. 2023. Vol. 81. P. 519–532. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.03.019
44. Zhang W., Fu C., Low J. et al. High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO₂. *Nature Communications*. 2022. Vol. 13. Article number 2806. DOI: 10.1038/s41467-022-30532-z
45. Lashina E. A., Peskova E. E., Snytnikov V. N. Mathematical modelling of the dynamics of thermal conversion of methane-ethane mixtures in a wide temperature range. *Chemistry for Sustainable Development*. 2023. Т. 31, № 3. С. 278–286. DOI: 10.15372/CSD2023467
46. Пескова Е. Е. Математическое моделирование процессов лазерной термохимии : специальность 1.2.2 «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» : диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук / Пескова Елизавета Евгеньевна ; ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. – Москва, 2025. – 219 с.
47. Kostyukov A. I., Zaitseva N. A., Baronskiy M. G., Nashivochnikov A. A., Snytnikov V. N. Catalytic activity of laser-synthesized CrOx/Al₂O₃ nanocatalysts with different particle sizes in isobutane dehydrogenation. *Journal of Nanoparticle Research*. 2022. Vol. 24, № 7. 144. DOI: 10.1007/s11051-022-05532-1
48. Kovalskii V. Y., Ruzankin S. P., Snytnikov V. N., Zilberberg I. L. Extremely Low Barrier Activation of Methane on Spin-Polarized Ferryl Ion [FeO]₂⁺ at the Four-Membered Ring of Zeolite. *Molecular Catalysis*. 2022. Vol. 528. 112468. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112468
49. Peskova E. E., Snytnikov V. N. Computer simulation of laser radiation influence at internal flows of reactive hydrocarbons. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2024. Vol. 58. P. 526–536. DOI: 10.1134/S0040579524600876

50. Снытников В. Н., Пескова Е. Е. Волновая динамика радикалов в газопылевой среде при каталитической конверсии углеводородов // Волны и вихри в сложных средах. Сборник материалов 16-й международной конференции - школы молодых ученых. Москва, 2025. С. 227–228.

Поступила 21.07.2026; доработана после рецензирования 21.08.2026;
принята к публикации 25.08.2026

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

REFERENCES

1. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Theoretical Physics. Hydrodynamics*, Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., Moscow, 1986 (In Russ.), 736 p.
2. A. M. Kutepov, A. D. Polyanin, Z. D. Zapryanov, A. V. Vyazmin, D. A. Kazenin, *Chemical Hydrodynamics. A Reference Guide*, Kvantum, Moscow, 1996 (In Russ.), 336 p.
3. Ya. M. Kotlyar, *Methods of Mathematical Physics and Problems of Hydroaerodynamics. A Textbook for Technical Colleges*, Vysshaya Shkola, Moscow, 1991 (In Russ.), 208 p.
4. S. S. Kutateladze, *Fundamentals of Heat Transfer Theory*, Atomizdat, Moscow, 1979 (In Russ.), 416 p.
5. D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, Nauka, Moscow, 1987 (In Russ.), 502 p.
6. Yu. V. Lapin, M. Kh. Strelets, *Internal Flows of Gas Mixtures*, Nauka, Moscow, 1989 (In Russ.), 368 p.
7. S. Patankar, *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Energoatomizdat, Moscow, 1984 (In Russ.), 152 p.
8. R. G. Rehm, H. R. Baum, "The equation of motion for thermally driven, buoyant flows", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **83:3** (1978), 297–308.
9. A. Majda, J. Sethian, "The derivation and numerical solution of the equations for zero Mach number combustion", *Combustion Science and Technology*, **42:3–4** (1985), 185–205.
10. M. S. Day, J. B. Bell, "Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry", *Combustion Theory and Modelling*, **4:4** (2000), 535–556. DOI: 10.1088/1364-7830/4/4/309
11. V. E. Borisov, S. E. Yakush, "Application of adaptive hierarchical grids for computing reacting gas flows", *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, **16:2** (2015), 1–13 (In Russ.).
12. E. Motheau, J. Abraham, "A high-order numerical algorithm for DNS of low-Mach-number reactive flows with detailed chemistry and quasi-spectral accuracy", *Journal of Computational Physics*, **313** (2016), 430–454. DOI: 10.1016/j.jcp.2016.02.059

13. V. E. Borisov, S. E. Yakush, E. Ya. Sysoeva, "Numerical simulation of cellular flame propagation in a narrow gaps", *Mathematical Models and Computer Simulations*, **14**:5 (2022), 755–770. DOI: 10.1134/S2070048222050039
14. N. V. Karlov, N. A. Kirichenko, B. S. Luk'yanchuk, *Laser Thermochemistry*, TsentrKom, Moscow, 1995 (In Russ.), 368 p.
15. N. G. Basov, E. P. Markin, A. N. Oraevskii, A. V. Pankratov, "Photochemical action of infrared radiation", *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **198**:5 (1971), 1043–1045 (In Russ.).
16. F. V. Bunkin, N. A. Kirichenko, B. S. Luk'yanchuk, "Thermochemical action of laser radiation", *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **138**:1 (1982), 45–94 (In Russ.).
17. F. V. Bunkin, N. A. Kirichenko, B. S. Luk'yanchuk, G. A. Shafeev, "Thermocatalytic processes induced by laser radiation in chemically active gas media", *Kvantovaya Elektronika*, **10**:7 (1983), 1373–1379 (In Russ.).
18. Yu. N. Molin, V. N. Panfilov, A. K. Petrov, *Infrared Photochemistry*, Nauka, Novosibirsk, 1985 (In Russ.), 254 p.
19. O. A. Gunaze, V. A. Trofimov, "On the efficiency of stimulating a chemical gas reaction by a light beam under absorption of its energy at vibrational transitions", *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **69**:4 (1999), 65–73 (In Russ.).
20. G. I. Kozlov, "Investigation of the propagation of pyrolysis and combustion waves along a laser beam in propane", *Pis'ma v ZhTF*, **24**:6 (1998), 13–17 (In Russ.).
21. T. S. Akhromeeva, S. P. Kurdyumov, G. G. Malinetskii, A. A. Samarskii, *Nonstationary Structures and Diffusion Chaos*, Nauka, Moscow, 1992 (In Russ.), 544 p.
22. V. N. Snytnikov, E. E. Peskova, O. P. Stoyanovskaya, "Mathematical Model of a Two-Temperature Medium of Gas-Solid Nanoparticles with Laser Methane Pyrolysis", *Mathematical Models and Computer Simulations*, **15** (2023), 877–893. DOI: 10.1134/S2070048223050095
23. D. F. Fairbanks, C. R. Wilke, "Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry*, **42** (1950), 471–475.
24. Vl. N. Snytnikov, V. N. Snytnikov, N. S. Masyuk, T. V. Markelova, "The Absorption of CO₂ laser radiation by ethylene in mixtures with methane", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **253** (2020). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107119
25. E. A. Lashina, E. E. Peskova, V. N. Snytnikov, "Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃", *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **136** (2023), 1775–1789. DOI: 10.1007/s11144-023-02442-8
26. E. V. Gurentsov, A. V. Eremin, M. G. Falchenko, "Modeling of heat exchange processes between laser-heated nanoparticles and the surrounding gas medium", *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, **11**:1 (2011) (In Russ.).
27. N. Masyuk, A. Sherin, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, "Effect of Infrared Laser Radiation on Gas-Phase Pyrolysis of Ethane", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **134** (2018), 122–129. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.05.017

28. N. V. Kolesnichenko, N. N. Ezhova, Yu. M. Snatenkova, “Lower olefins from methane: recent advances”, *Uspekhi Khimii*, **89**:2 (2020), 191–224 (In Russ.). DOI: 10.1070/RCR4900
29. S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb, “State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas”, *ChemBioEng Reviews*, **7**:5 (2020), 150–158. DOI: 10.1002/cben.202000014
30. V. S. Arutyunov, O. V. Krylov, “Oxidative conversion of methane”, *Uspekhi Khimii*, **74**:12 (2005), 1216–1245 (In Russ.). DOI: 10.1070/RC2005v074n12ABEH001199
31. V. S. Arutyunov, *Oxidative Conversion of Natural Gas*, Krasand, Moscow, 2011 (In Russ.), 636 p.
32. L. G. Pinaeva, A. S. Noskov, V. N. Parmon, “Prospects for direct catalytic processing of methane into demanded chemical products. A review”, *Kataliz v Promyshlennosti*, **17**:3 (2017), 184–200 (In Russ.). DOI: 10.18412/1816-0387-2017-3-184-200
33. A. Holmen, O. A. Rokstad, A. Solbakken, “High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1. Methane to acetylene”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **15**:3 (1976), 439–444.
34. H. B. Palmer, J. Lahaye, K. C. Hou, “Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system”, *The Journal of Physical Chemistry*, **72**:1 (1968), 348–353. DOI: 10.1021/j100847a068
35. A. Holmen, “Direct conversion of methane to fuels and chemicals”, *Catalysis Today*, **142**:1–2 (2009), 2–8. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.004
36. A. Holmen, O. Olsvik, O. A. Rokstad, “Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts”, *Fuel Processing Technology*, **42**:2–3 (1995), 249–267. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00109-7
37. S. W. Sung, T. G. Gebreyohannes, J. H. Shin, H. W. Kim, Y. T. Kim, “Carbon-efficient reaction optimization of nonoxidative direct methane conversion based on the integrated reactor system”, *Chemical Engineering Journal*, **481** (2024), 148286. DOI: 10.1016/j.cej.2023.148286
38. Q. Dong, Y. Yao, S. Cheng, K. Alexopoulos, J. Gao, S. Srinivas, “Programmable heating and quenching for efficient thermochemical synthesis”, *Nature*, **605** (2022), 470–476. DOI: 10.1038/s41586-022-04568-6
39. J. Zhang, Y. Zhao, X. Guo, C. Chen, C.-L. Dong, R.-S. Liu, et al., “Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction”, *Nature Catalysis*, **1** (2018), 985–992. DOI: 10.1038/s41929-018-0195-1
40. X. Guo, G. Fang, G. Li, et al., “Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen”, *Science*, **344**:6184 (2014), 616–619. DOI: 10.1126/science.1253150
41. R. S. Postma, L. Lefferts, “Effect of ethane and ethylene on catalytic non oxidative coupling of methane”, *Reaction Chemistry & Engineering*, **6** (2021), 2425–2433. DOI: 10.1039/d1re00261a

42. S. K. Kim, H. W. Kim, S. J. Han, S. W. Lee, J. Shin, Y. T. Kim, “Mechanistic and microkinetic study of non-oxidative methane coupling on a single-atom iron catalyst”, *Communications Chemistry*, **3** (2020), 58. DOI: 10.1038/s42004-020-0306-1
43. E. Sim, S. W. Lee, J. J. Lee, S. J. Han, J. H. Shin, G. Lee, et al., “Effect of silicon carbide-based iron catalyst on reactor optimization for non-oxidative direct conversion of methane”, *Journal of Energy Chemistry*, **81** (2023), 519–532. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.03.019
44. W. Zhang, C. Fu, J. Low, et al., “High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO₂”, *Nature Communications*, **13** (2022), 2806. DOI: 10.1038/s41467-022-30532-z
45. E. A. Lashina, E. E. Peskova, V. N. Snytnikov, “Mathematical modelling of the dynamics of thermal conversion of methane-ethane mixtures in a wide temperature range”, *Chemistry for Sustainable Development*, **31**:3 (2023), 278–286. DOI: 10.15372/CSD2023467
46. E. E. Peskova, *Mathematical modeling of laser thermochemistry processes : specialty 1.2.2 «Mathematical modeling, numerical methods and software packages» : dissertation for the degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences*, Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS, Moscow, 2025.
47. A. I. Kostyukov, N. A. Zaitseva, M. G. Baronskiy, A. A. Nashivochnikov, V. N. Snytnikov, “Catalytic Activity of Laser-Synthesized CrOx/Al₂O₃ Nanocatalysts with Different Particle Sizes in Isobutane Dehydrogenation”, *Journal of Nanoparticle Research*, **24**:7 (2022). DOI: 10.1007/s11051-022-05532-1
48. V. Y. Kovalskii, S. P. Ruzankin, V. N. Snytnikov, I. L. Zilberberg, “Extremely Low Barrier Activation of Methane on Spin-Polarized Ferryl Ion [FeO]₂⁺ at the Four-Membered Ring of Zeolite”, *Molecular Catalysis*, **528** (2022). DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112468
49. E. E. Peskova, V. N. Snytnikov, “Computer simulation of laser radiation influence at internal flows of reactive hydrocarbons”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, **58** (2024), 526–536. DOI: 10.1134/S0040579524600876
50. V. N. Snytnikov, E. E. Peskova, *Waves and Vortices in Complex Media. Proceedings of the 16th International Conference – School of Young Scientists*, Moscow, 2025 (In Russ.).

Submitted 21.07.2026; Revised 21.08.2026; Accepted 25.08.2026

The authors have read and approved the final manuscript.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.