

## Окислительная конверсия углеводородных газов в режиме поверхностного горения\*

*В. С. Арутюнов, \* В. М. Шмелев, А. Н. Рахметов, О. В. Шаповалова, Л. Н. Стрекова, А. А. Захаров*

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.  
E-mail: arutyunov@chph.ras.ru*

Увеличение доли природного газа, добываемого из малодебитных нетрадиционных источников, требует новых малотоннажных технологий для его транспортировки, конверсии в химические продукты, а также экологически чистого использования в энергетике. В качестве эффективного метода решения этих проблем предлагается технология «беспламенного» горения и парциального окисления природного газа в горелочных устройствах или конверторах с объемной проницаемой матрицей.

**Ключевые слова:** природный газ, попутный газ, пределы горения, объемные матрицы, парциальное окисление, синтез-газ.

### Введение

Новые технологии добычи природного газа, освоённые мировой экономикой за несколько последних лет, значительно увеличили объем его ресурсов, доступных для промышленного использования. Быстрый рост ресурсов и добычи природного газа при сохраняющемся дефиците жидких углеводородов уже привел к резкому падению цен на природный газ, которые сейчас на американском рынке в 5 раз ниже цен на нефть<sup>1</sup>. В перспективе прогнозируется увеличение разрыва в ценах на нефть и газ до 30 раз, что делает природный газ крайне привлекательным сырьем не только для энергетике, но и для нефтегазохимии. Доступные и дешевые ресурсы природного газа из нетрадиционных источников уже вызвали бурный всплеск интереса к газохимии в США, где на начало 2012 г. крупнейшими нефтегазовыми компаниями было анонсировано строительство более 7 млн. т новых мощностей по пиролизу этана в этилен<sup>2</sup>. Но даже в США, обладающих наиболее развитой в мире газотранспортной системой, половина ресурсов природного газа находится вне зоны ее доступности. Мировой объем таких ресурсов втрое выше<sup>3</sup>.

Перспектива постепенного перехода на использование нетрадиционных ресурсов природного газа, представленных преимущественно рассредоточенными малодебитными и короткоживущими источниками, делает крайне острой проблему эффективной транспортировки этих ресурсов потребителям и их конверсии в более ценные химические продукты. Современные технологии трубопроводной и криогенной (в виде сжиженного природного газа) транспортиров-

ки природного газа и его конверсии в химические продукты рентабельны только при огромных объемах транспортируемого или перерабатываемого газа (на уровне миллиардов кубических метров в годовом исчислении). Поэтому наряду с новыми технологиями добычи природного газа мировой энергетике и газохимии необходимы новые технологии его транспортировки и химической переработки. Оптимальным решением обеих проблем могло бы стать создание эффективных малотоннажных процессов, применимых непосредственно в промышленных условиях, для конверсии углеводородных газов в более легко транспортируемые и более ценные жидкие углеводородные продукты. Однако возможность создания таких процессов сдерживается сложностью их ключевой стадии — конверсии природного газа в синтез-газ. На эту энерго- и капиталоемкую стадию приходится более 60% всех затрат на получение конечных продуктов.

Более широкое использование дешевого природного газа привлекательно и для одного из быстроразвивающихся секторов энергетике — систем децентрализованного автономного энергоснабжения и резервирования мощностей на базе газотурбинных электростанций небольшой мощности. Но развитие этого направления сдерживается экологическими проблемами. Хотя с экологической точки зрения природный газ считается наиболее чистым видом ископаемого топлива, высокий уровень эмиссии оксидов азота, обусловленный высокой температурой продуктов его сгорания в паровых или газотурбинных установках, не позволяет концентрировать упомянутые электростанции в густонаселенных городских агломерациях, являющихся основными потребителями электроэнергии. Существующие же методы снижения эмиссии или нейтрализации оксидов азота на тепловых и газотурбинных электростанциях приводят

\* По материалам международной конференции «Современные проблемы химической физики» (9–12 октября 2012 г., Ереван (Республика Армения)).

к значительному увеличению расхода топлива и стоимости отпускаемой энергии и поэтому не вызывают большого энтузиазма у энергетиков.

В настоящей работе рассматривается возможность организации процессов горения и парциального окисления углеводородных газов, которые принципиально отличаются от наиболее распространенного факельного горения и основаны на их горении в ламинарном режиме вблизи внутренней поверхности замкнутой объемной полости, образованной проницаемыми для газа стенками (матрицами).

### Общие принципы матричной конверсии природного газа

В теплотехнике широкое распространение получили так называемые «беспламенные» горелочные устройства (ИК-горелки), плоская проницаемая для газовых смесей поверхность которых, называемая матрицей, стабилизирует процесс горения и служит источником ИК-излучения. Горение вблизи поверхности проницаемой матрицы из-за сильного теплоотвода из зоны химического превращения в тело матрицы происходит при существенно более низкой температуре, чем при факельном горении. Значительная часть тепловой энергии, перешедшей в матрицу из зоны пламени, преобразуется затем в ИК-излучение с поверхности матрицы. Матричное горение газовых смесей, называемое также поверхностным горением, применяется для создания мощных радиационных потоков, используемых в технологических процессах сушки или нагрева, при этом по сравнению с факельным горением в десятки раз снижаются выбросы оксидов азота.

Исследовано<sup>4</sup> горение газовых смесей в объемных горелочных устройствах, изготовленных из проницаемых для газа материалов. Поскольку и в этом случае внутренняя поверхность горелочного устройства является матрицей, задающей форму стабилизируемого ею фронта пламени, мы полагаем правомерным использовать уже существующую терминологию и для указанного типа горелочных устройств.

Горелочные устройства с объемными матрицами обладают значительными преимуществами по сравнению с плоскими матрицами и позволяют расширить область практического применения процессов поверхностного горения. Горючая смесь в объемной матрице сгорает в узкой зоне фронта пламени вблизи внутренней поверхности ее полости (рис. 1). Вследствие интенсивного конвекционного и радиационного теплообмена продуктов сгорания, образующихся в узком фронте пламени над поверхностью проницаемой матрицы, с ее поверхностью горение протекает при значительно более низкой температуре по сравнению с факельным горением. При этом поверхность матрицы разогревается до 600–800 °С. Свежая газовая смесь, проходя сквозь нагретую матрицу, поступает в зону горения уже нагретой примерно до температуры ее поверхности, что в итоге приводит

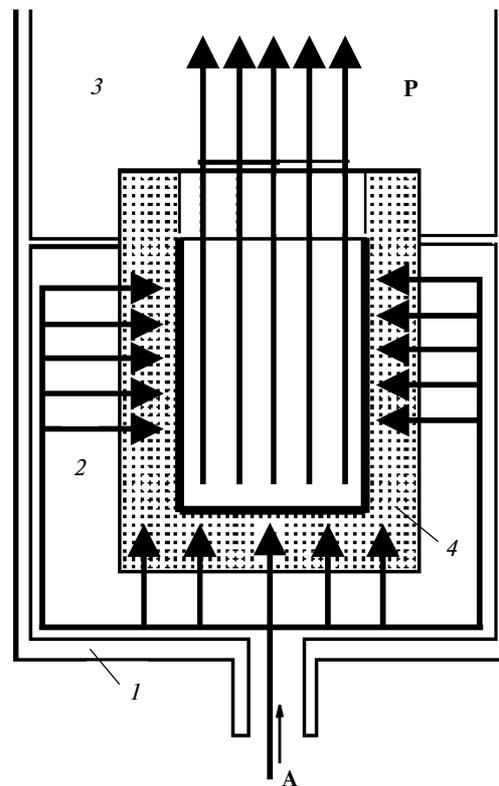
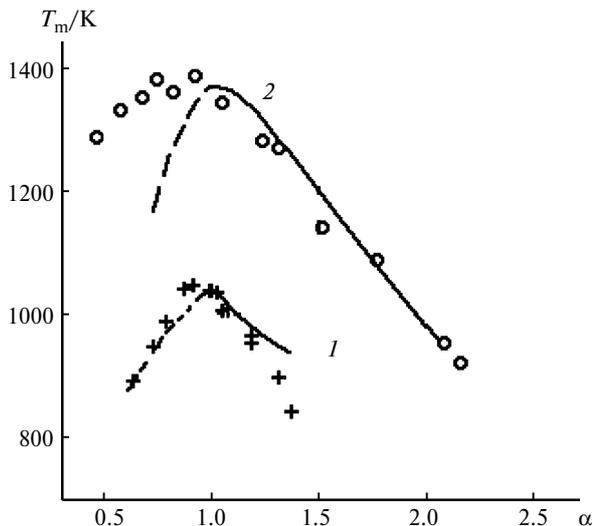


Рис. 1. Схема горелочного устройства с глубокой открытой объемной матрицей: 1 — внешний кожух; 2 — объем с газовой смесью; 3 — выход продуктов сгорания; 4 — боковые стенки и дно полости матрицы из перфорированной керамики; А — смесь углеводород—окислитель, Р — продукты горения.

к увеличению скорости горения смеси. Фактически происходит рекуперация тепла продуктов сгорания в свежий поток реагентов, поступающих во фронт пламени. За счет этого повышается полнота конверсии горючего и, следовательно, значительно снижаются выбросы монооксида углерода и других продуктов неполного сгорания топлива при сохранении характерного для матричного горения низкого уровня образования оксидов азота. В результате более полной конверсии топлива и снижения выхода продуктов неполного сгорания возрастает эффективность его использования.

Важнейшим свойством горелочных устройств на основе глубоких объемных матриц с площадью выходного сечения, значительно меньшей общей внутренней площади полости матрицы, является эффективная рекуперация тепла продуктов сгорания в свежую реакционную смесь и частичное задержание ИК-излучения в объеме матрицы. Это приводит к значительному расширению пределов горения по сравнению с плоскими матричными (рис. 2) и факельными горелками<sup>4,5</sup>. Именно указанный фактор определяет важнейшие потенциальные области практического применения горелочных устройств и конвертеров на основе объемных матриц.

Проведенные экспериментальные исследования различных типов и конструкций горелочных



**Рис. 2.** Зависимость температуры поверхности матрицы ( $T_m$ ) от коэффициента избытка воздуха в смеси ( $\alpha$ ) для открытой плоской матрицы (1) и геометрически замкнутой объемной матрицы (2); точки — эксперимент, кривые — расчет.

устройств с объемными матрицами, а также теоретические оценки пределов горения в объемных матрицах<sup>4–11</sup> показывают, что, например, для метан-воздушных смесей матричные горелочные устройства позволяют расширить предел горения богатых смесей вплоть до значений коэффициента избытка окислителя  $\alpha = 0.36$  (для метана  $\alpha = [\text{O}_2]_0 / (2[\text{CH}_4]_0)$ ), а для бедных смесей — до  $\alpha \approx 2$  (см. рис. 2).

Для изготовления объемных матриц использовали различные материалы, такие как перфорированная керамика, металлические сетки, металлический войлок, пенометаллические изделия (высокопористая металлическая пена) из никеля, никрома и хромали. Исследованы объемные матрицы различных форм (прямоугольные, цилиндрические и полусферические) и геометрических размеров, с разным соотношением сечения и глубины матрицы.

### Низкоэмиссионное сжигание природного газа

В настоящее время более 85% мирового производства энергии приходится на ископаемое углеродное топливо — нефть, уголь и газ. И по всем реалистичным прогнозам эта ситуация сохранится еще в течение многих десятилетий. Экологические последствия воздействия продуктов горения на окружающую среду остаются одной из наиболее острых проблем углеродной энергетики. Переход на более широкое использование природного газа, который, несомненно, является более чистым топливом, чем нефтепродукты и тем более уголь, позволяет частично решить эти проблемы. Но факельное горение высококалорийного природного газа делает использующие его тепловые и газотурбинные установки одним из главных источников эмиссии в атмосферу оксидов азота. В настоящее время именно высокий уровень образования оксидов азота сдерживает более широкое применение

стационарных газотурбинных установок (ГТУ) в качестве резервных и маневренных автономных источников энергоснабжения густонаселенных промышленных районов. Дальнейшее совершенствование ГТУ и, прежде всего, их камер сгорания связано с необходимостью удовлетворять постоянно возрастающие требования к уровню выброса вредных веществ, а также с возможностью использования в ГТУ топлив более низкого качества, например, биогаза, производимого из местного возобновляемого сырья.

Отказ от традиционного для современных камер сгорания ГТУ факельного горения топлива в турбулентном потоке со ступенчатой подачей воздуха и переход на его беспламенное структурированное горение в ламинарном режиме вблизи поверхности проницаемой для газа объемной матрицы позволяет практически полностью снять проблему образования оксидов азота. При этом развитая поверхность объемной матрицы заменяет развитую поверхность фронта пламени при турбулентном горении в факеле традиционной камеры сгорания, а обратная тепловая связь через поверхность матрицы заменяет обратную конвективную связь в турбулентном потоке. Следует отметить, что матричное сжигание топлива принципиально отличается от каталитического сжигания, так как процесс горения протекает в газовой фазе над поверхностью матрицы, которая играет роль химически нейтрального теплоносителя, рекуперирующего часть тепла химической реакции горения для подогрева входящей в зону реакции топливно-воздушной смеси. В отличие от каталитического горения, при горении топлива над поверхностью матрицы продукты сгорания практически не взаимодействуют с твердой поверхностью, что снимает многие проблемы, свойственные каталитическому горению (высокие требования к чистоте топлива, дезактивация катализатора, его закоксовывание и др.) и ограничивающие более широкое применение указанного метода.

Как было показано выше, эффективная рекуперация тепла из зоны горения в тело матрицы в таком устройстве позволяет сжигать очень бедные смеси, горение которых протекает при более низкой температуре, чем при факельном горении. При этом равновесная концентрация оксидов азота, образующихся в пламени в соответствии с механизмом Зельдовича (уравнения (1) и (2)), становится очень низкой.

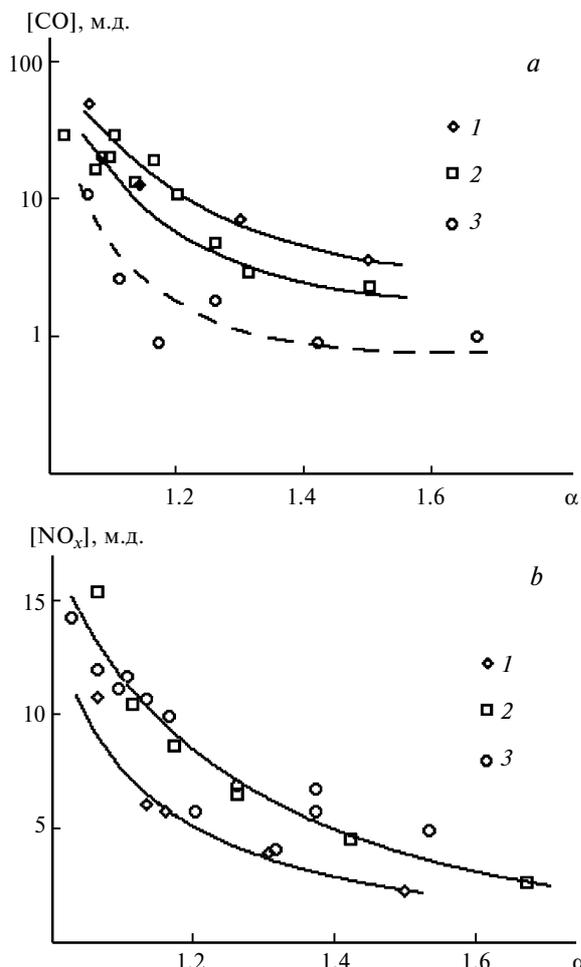


Образование «термического» NO резко снижается уже при температурах горения ниже 1500 °С, а при характерных температурах «беспламенного» матричного горения, не превышающих 1300 °С, экспериментально наблюдаемая концентрация NO, как правило, не превышает нескольких миллионных долей. При этом обеспечиваемая за время пребывания в полости матрицы высокая полнота сгорания топлива одновременно приводит к низкой эмиссии CO, полиарома-

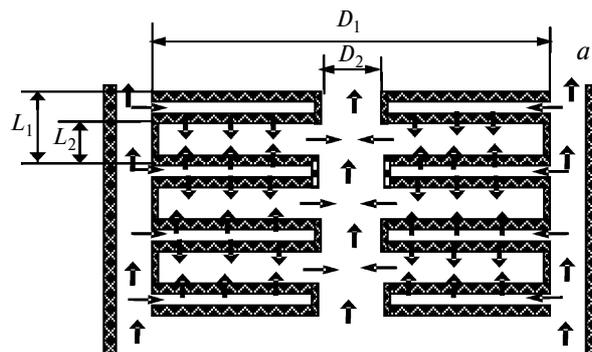
тических углеводородов и других продуктов неполного сгорания топлива. Экспериментально полученная зависимость концентрации монооксида углерода и оксидов азота в продуктах сгорания от коэффициента избытка воздуха при удельной тепловой нагрузке  $w_0 = 20\text{--}21.8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  для плоских матриц и глубоких открытых объемных матриц из различных материалов<sup>4</sup> показана на рисунке 3.

На основании проведенных экспериментальных исследований, теоретических оценок и математического моделирования процесса матричного горения разработана концептуальная схема многополостной малоэмиссионной камеры сгорания ГТУ (рис. 4, а) для работы при давлениях до 10 атм. Лабораторный макет такой малоэмиссионной камеры сгорания представлен на рисунке 4, б.

Испытания лабораторного макета камеры сгорания подтвердили уникально низкую концентрацию NO в продуктах сгорания (<3 м.д.) на всех режимах работы. При этом обеспечивается полнота сгорания



**Рис. 3.** Зависимость концентрации монооксида углерода (а) и оксидов азота (б) в продуктах сгорания от коэффициента избытка воздуха ( $\alpha$ ) при удельной тепловой нагрузке  $w_0 = 20\text{--}21.8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  для плоской матрицы из высокопористой металлической пены (1), объемной матрицы из высокопористой металлической пены (2) и объемной керамической матрицы (3).



**Рис. 4.** Концептуальная схема многокамерной малоэмиссионной камеры сгорания ГТУ (а) и ее лабораторный макет (б);  $D_1$  и  $D_2$  — наружный диаметр колец из проницаемого для газа материала, образующих полости матрицы, и диаметр выходного канала соответственно;  $L_1$  и  $L_2$  — линейный размер единичного звена матрицы и расстояние между рабочими поверхностями в единичном звене матрицы соответственно.

топлива. При удельной тепловой нагрузке на поверхность матрицы до  $20 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  концентрация CO в продуктах сгорания не превышала 40 м.д. (рис. 5). Полученное значение концентрации CO в несколько раз, а NO — в 20—25 раз ниже, чем для камер сгорания традиционного типа.

Таким образом, уникально низкий уровень эмиссии вредных веществ, высокая удельная плотность потока энергии, значительное упрощение конструкции камеры сгорания и прогнозируемые в связи с этим повышение ее ресурса и снижение металлоемкости создают хорошие предпосылки для практического использования матричных камер сгорания в энергетике.

Еще одним достоинством матричных камер сгорания, обусловленным высокой эффективностью конверсии горючего и низким уровнем теплопотерь, является возможность использования низкокалорийных топлив, например, биогаза. Как показали эксперименты (рис. б), дополнительная рекуперация тепла

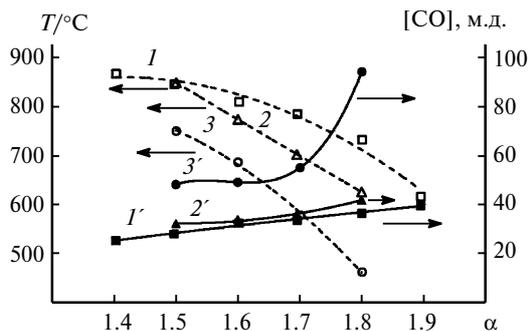


Рис. 5. Зависимость температуры внутренней поверхности матрицы (1–3) и концентрации CO (1'–3') от коэффициента избытка окислителя ( $\alpha$ ) при различной удельной тепловой нагрузке: 10 (1, 1'), 20 (2, 2') и 30 Вт·см<sup>-2</sup> (3, 3');  $P = 1$  атм. Концентрация NO в продуктах сгорания при всех режимах менее <3 м.д.

отходящих газов позволяет сжигать в матричных горелочных устройствах биогаз с содержанием CO<sub>2</sub> более 50%,<sup>9</sup> в то время как в горелочных устройствах традиционного типа добавление уже 30% CO<sub>2</sub> к любому газообразным углеводородам делает такую газовую смесь негорючей.

#### Конверсия природного газа в синтез-газ на основе матричных риформеров

Появление технологий добычи нетрадиционных ресурсов природного, в первую очередь сланцевого, газа, источники которого, как правило, рассредоточены по большим площадям, имеют низкий дебит и низкую продолжительность активной эксплуатации, обусловило возникновение перед энергетикой и газохимией задачи создания адекватных малотоннажных технологий транспортировки и химической конверсии этих ресурсов. Идеальным решением было бы создание эффективных малотоннажных технологий конверсии природного газа непосредственно в промышленных условиях в синтетические жидкие углево-

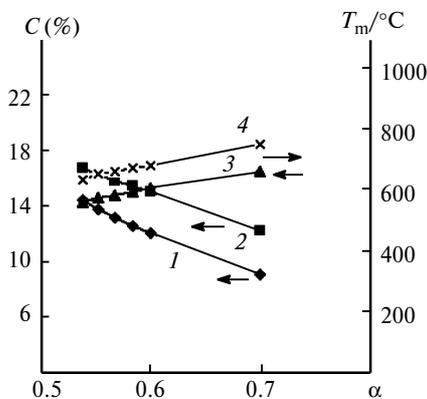


Рис. 6. Зависимость концентрации (C) продуктов конверсии H<sub>2</sub> (1), CO (2) и CO<sub>2</sub> (3) и температуры матрицы (T<sub>m</sub>) (4) от отношения  $\alpha = [O_2]/[CH_4]$  при конверсии биогаза CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> (50 : 50) в воздухе в объемной матричной горелке с дополнительной рекуперацией тепла отходящих газов<sup>9</sup>.

дороды, метанол или другие более ценные и легче транспортируемые жидкие продукты. Ключом к решению этой проблемы является эффективная конверсия природного газа в синтез-газ.

Существенное расширение пределов устойчивого горения (парциального окисления) богатых смесей углеводородных газов с окислителем в глубоких объемных матрицах (см. рис. 2) позволило предложить принципиально новый способ конверсии углеводородов в синтез-газ<sup>8–11</sup>.

Принцип работы конвертора на основе объемной матричной горелки более подробно описан в работе<sup>8</sup>. Смесь горючего газа с окислителем проходит сквозь проницаемые боковые стенки и дно геометрически замкнутой или открытой, но глубокой объемной матрицы и горит вблизи внутренней поверхности. В отличие от горелочных ИК-устройств с плоскими матрицами в геометрически замкнутой полости объемной матрицы происходит «запирание» ИК-излучения поверхности матрицы, на которое может приходиться до 30–40% химической энергии углеводородного газа. Наряду с рекуперацией тепла продуктов сгорания в свежий поток реагентов, это позволяет существенно расширить пределы горения и реализовать окислительное превращение очень богатых смесей, устойчивая конверсия которых в нормальных условиях невозможна. В результате в некаталитическом газофазном процессе в течение миллисекунд удается получать выход синтез-газа, близкий к термодинамически равновесному (рис. 7). При оптимальных условиях конверсии и низких значениях коэффициента избытка окислителя отношение H<sub>2</sub>/CO практически достигает значения 2, идеального для последующего технологического использования синтез-газа<sup>8,10</sup>. Данная технология открывает возможность создания простых и компактных устройств получения синтез-газа из углеводородных газов практически любого состава.

Использование воздуха, обогащенного кислородом, не только существенно повышает максимально достижимую концентрацию компонентов синтез-газа

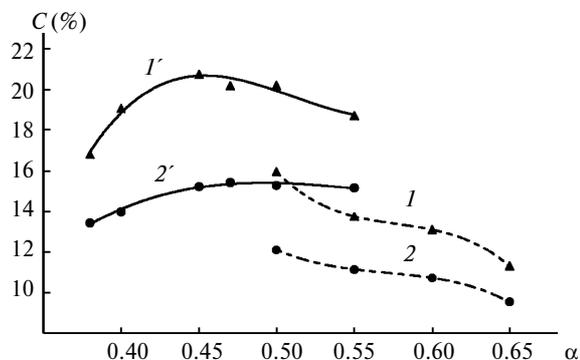


Рис. 7. Зависимость предела устойчивой конверсии богатой метан-воздушной смеси и концентрации (C) компонентов синтез-газа H<sub>2</sub> (1, 1') и CO (2, 2') от коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  при окислении обычным (1, 2) и обогащенным кислородом до 33.6% воздухом в глубокой открытой матрице (1', 2');  $P = 1$  атм,  $w_0 = 20$  Вт·см<sup>-2</sup>.

в продуктах (причем в этом случае заметно выше, чем при снижении концентрации азота), но и расширяет пределы горения. Фактически, лимитирующим фактором становится уже не предел горения, а снижение конверсии природного газа из-за слишком низкой температуры во фронте пламени, приводящее к снижению выхода синтез-газа (см. рис. 7). В настоящее время изучается возможность повышения конверсии метана при низких значениях коэффициента избытка окислителя за счет оптимизации конструкции горелочного устройства, дополнительной рекуперации тепла продуктов сгорания<sup>9</sup> и использования объемных матриц с каталитически активной поверхностью, что способствует частичной предпламенной активации исходных реагентов за счет реакций, аналогичных протекающим за период индукции обычных пламен.

Конверторы (риформеры) для получения синтез-газа на основе объемных матриц значительно проще известных типов подобных устройств, в частности, реакторов каталитического парового риформинга, и при этом способны стабильно обеспечивать показатели конверсии метана и выхода водорода и оксида углерода, близкие к таковым для известных процессов. Их производительность, в зависимости от расхода горючей смеси, может изменяться в широких пределах. А с учетом возможности широкого варьирования мощности отдельного горелочного устройства и модульной компоновки различного числа однотипных горелочных устройств подобные конверторы способны перекрыть весь диапазон практически интересных для получения синтез-газа мощностей.

Помимо большого диапазона изменения производительности, компактности (удельная термическая мощность достигает  $30 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  рабочей поверхности матрицы) и автотермичности процесса к достоинствам генератора синтез-газа на основе объемной матрицы следует отнести простоту конструкции и обслуживания, отсутствие катализатора и сажеобразования в полости реактора, а также отсутствие требований к конструкционным материалам. Важным достоинством является возможность конвертировать в синтез-газ углеводородные газы практически любого состава, включая попутный нефтяной газ и более тяжелые, в том числе жидкие, углеводороды, а также отсутствие проблемы загрязнения рабочей поверхности матрицы продуктами конверсии, так как процесс протекает в газовой фазе и его продукты не взаимодействуют с поверхностью. Конверсию природного газа в горелочном устройстве с объемной матрицей можно проводить и при повышенных давлениях. Это делает его привлекательным для технологических процессов, требующих высокого давления синтез-газа. В зависимости от предъявляемых к синтез-газу требований в качестве окислителя можно использовать воздух, обогащенный воздух или кислород. Важным достоинством матричных горелочных устройств является возможность конвертировать в синтез-газ низкокалорийное углеводородное сырье из местных возобновляемых источников, включая биогаз<sup>9</sup>.

При использовании каталитической реакции водяного газа



простые в изготовлении и обслуживании, производительные и компактные источники синтез-газа на основе горелочных устройств с объемной матрицей могут стать удобными источниками водорода. Наличие таких источников позволит сделать реальным широкое внедрение автономных электрохимических источников тока на водороде мощностью от нескольких киловатт до нескольких мегаватт для надежного энергоснабжения удаленных регионов, а также для водородного автотранспорта.

### Заключение

Использование принципиально новой технологии для создания горелочных устройств и парциального окисления углеводородных газов на основе их горения в ламинарном режиме вблизи внутренней поверхности объемной матрицы позволяет решить ряд важных задач энергетики и газохимии. Низкая температура «беспламенного» горения, стабилизированного поверхностью матрицы, снимает проблему образования оксидов азота. Достижимая при этом полнота сгорания топлива, обеспечиваемая большим избытком окислителя и условиями для завершения процессов горения внутри полости матрицы, приводит к низкому уровню эмиссии продуктов неполного сгорания, в том числе CO и полиароматических углеводородов.

В то же время возможность создания простых и эффективных газофазных риформеров для конверсии (парциального окисления) очень богатых углеводородных смесей в синтез-газ открывает перспективы внедрения нового поколения малотоннажных газохимических процессов конверсии углеводородных газов в более легко транспортируемые и более ценные синтетические жидкие углеводороды. Это позволит эффективнее использовать огромные ресурсы нетрадиционных природных, а также попутных газов, конвертируя их на основе новых малотоннажных технологий GTL (Gas to Liquid) в жидкие продукты непосредственно в промышленных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. контракт № 11.519.11.6039) и Президиума Российской академии наук (программа фундаментальных научных исследований № 26 «Горение и взрыв»).

### Список литературы

1. F. Asche, A. Oglend, P. Osmundsen, *Energy Policy*, 2012, **47**, 117.
2. *Oil Gas J.*, 2012, **110**, No. 1, 15.
3. P. E. Lewis, M. J. Economides, O. Ajao, *Oil Gas J.*, 2012, **110**, No. 10, 30.

4. В. М. Шмелев, *Хим. физика*, 2010, **29**, 7 [*Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*, 2010, **4**, No. 4, 593].
5. В. М. Шмелев, В. М. Николаев, В. С. Арутюнов, *Газохимия*, 2009, **4**, 28.
6. В. М. Шмелев, *Хим. физика*, 2013, **32**, № 2, 38 [*Russ. J. Phys. Chem. B (Engl. Transl.)*, 2013, **7**, No. 1, 23].
7. V. S. Arutyunov, V. M. Shmelev, O. V. Shapovalova, A. N. Rakhmetov, L. N. Strekova, in *Progress in Propulsion Physics*, Vol. **4**. Eds L. DeLuca, C. Bonnal, O. Haidn, S. Frolov, EUCASS Advances in Aerospace Scie., book ser. EDP Sci., TORUS PRESS, Moscow, 2013, p. 489.
8. В. С. Арутюнов, В. М. Шмелев, И. Н. Лобанов, Г. Г. Политенкова, *ТОХТ*, 2010, **44**, № 1, 21 [*Theor. Found. of Chem. Engin. (Engl. Transl.)*, 2010, **44**, No. 1, 20].
9. O. V. Shapovalova, Young Nam Chun, V. S. Arutyunov, V. M. Shmelev, *Int. J. Hydr. Energy*, 2012, **37**, 14040.
10. V. S. Arutyunov, V. M. Shmelev, M. Yu. Sinev, O. V. Shapovalova, *Chem. Eng. J.*, 2011, **176—177**, 291.
11. V. Arutyunov, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2011, **291**, 012001.

Поступила в редакцию 12 ноября 2012;  
после доработки — 24 июня 2013