

УДК 621.762

ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОД–МЕТАН–ВОЗДУХ НАД МЕТАЛЛИЧЕСКИМ РОДИЕМ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 2 АТМ

© 2023 г. К. Я. Трошин^{1*}, Н. М. Рубцов², Г. И. Цветков², В. И. Черныш², И. О. Шамшин¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия²Институт структурной макрокинетики и материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: troshin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022;

после доработки 16.05.2022;

принята в печать 20.05.2022

Экспериментально определены значения температуры воспламенения и оценены эффективные энергии активации пределов каталитического воспламенения смесей $((40 \div 70\%)H_2 + (60 \div 30\%)CH_4)_{стех} +$ + воздух над металлическим родием при давлении 1.7 атм в температурном интервале 20–300 °С. Над поверхностью родия, обработанной воспламенениями, температура каталитического воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух составляет 62 °С, что указывает на возможность использования родия для существенного снижения температуры воспламенения топлив на основе водородно-метановых смесей. Экспериментально обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при $[H_2] = 45\%$, но отсутствует при концентрациях водорода $\leq 40\%$. Если $[H_2] \leq 40\%$, происходит только медленная поверхностная каталитическая реакция. Это явление проиллюстрировано посредством качественного расчета. Установлено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего пределов каталитического воспламенения стехиометрических смесей $H_2 + CH_4$ в диапазоне линейности равны примерно (2.5 ± 0.6) ккал/моль. Это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения, одинаковы. Показано, что при катализе родиевым катализатором процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Ключевые слова: воспламенение, пламя, горение, водородно-метановая смесь, родий, высокоскоростная цветная съемка.

DOI: 10.31857/S0207401X23030184, EDN: NDAZAT

ВВЕДЕНИЕ

Водородно-углеводородные смешанные топлива привлекают внимание в качестве альтернативных видов топлива для производства энергии по двум основным причинам, первая из которых связана с повышением эффективности использования смешанного топлива метан–водород, что приводит к улучшению характеристик устройств сжигания, увеличению срока их службы и снижению выбросов загрязняющих веществ при использовании бедных горючих смесей в стационарных и мобильных системах. Вторая причина связана с развитием водородной энергетики и перспективой использования H_2 в топливных элементах и устройствах, где используется горение [1, 2]. С коммерциализацией новых водородных технологий проблема водородной безопасности приобретает все большее значение. Извест-

но, что взрывоопасные концентрации H_2 в смеси с воздухом составляют от 4 до 75 об.%. Таким образом, транспортировка и хранение H_2 опасны при его концентрации в широком диапазоне. В работе [3] показано, что по мере увеличения содержания метана в смеси водород–метан верхний концентрационный предел горения такой смеси заметно уменьшается; это делает смесь намного безопаснее [4], т.е. метановодородные смеси более перспективны для использования. В работе [5] установлено, что природный газ и водород могут быть смешаны в двигателе непосредственно во время его работы. Метановодородная смесь “Хайтан” (НУ) была предложена в качестве горючего в США [6]. Цифра в хайтановой маркировке означает долю энергии водорода в смеси: НУ-5 = 5% (для бензиновых автомобилей) и НУ-7 = 7% (для дизельных автомобилей). Объемная доля H_2 в

смеси может достигать 20% и даже 32%, как это было осуществлено в газовом двигателе Cummins-Westport. Теоретически и экспериментально было подтверждено, что добавление водорода значительно повышает экологическую безопасность и экономичность двигателя [7].

Проблемы безопасности производства, транспортировки и хранения водородно-углеводородного топлива необходимо решить до начала его широкого использования. Одна из основных проблем – случайное воспламенение [8]. Одна из возможных источников возгорания является горячая поверхность. Таким образом, необходимо иметь возможность предотвращать и контролировать условия, при которых воспламенение происходит, когда легковоспламеняющаяся смесь подвергается воздействию горячей поверхности. Каталитическое горение чистого водорода также представляет интерес, поскольку котлы, где используется этот принцип, работают при относительно низких температурах и могут генерировать тепло для бытовых нужд без существенных выбросов CO_2 и NO_x [9]. Катализаторы горения должны обладать способностью накапливать кислород и термостабильностью; они должны обеспечивать окисление топлива без взрыва. Это достигается при использовании благородных металлов [10]. Последние по-разному влияют на воспламеняемость смесей водород–метан. Экспериментально установлено, что Pd-фольга воспламеняет смеси $((30 \div 60\%) \text{H}_2 + (70 \div 40\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}}$ + + воздух, в то время как Pt-фольга не воспламеняет эти смеси до 450°C . Оценка эффективной энергии активации процесса над палладием составляет (3.5 ± 1) ккал/моль, что характерно для поверхностных процессов [11]. Также это указывает на заметную роль темновой реакции окисления H_2 на катализаторе, наблюдаемой непосредственно при низких давлениях [12].

Обнаружено, что измеренная при нагревании реактора температура предела каталитического воспламенения смесей 30% CH_4 + 70% H_2 + воздух с коэффициентом избытка топлива $\phi = 0.9$ при давлении 1.75 атм на свежей поверхности палладия, над которой до этого не проводили воспламенений, составляет 317°C . Эта температура уменьшается после последующих воспламенений и при охлаждении реактора составляет 270°C . Предел воспламенения возвращается к исходному значению после обработки реактора кислородом или воздухом, т.е. возникает эффект гистерезиса [13]. Было показано [14], что при сгорании смесей водород–пропан–воздух ($\phi = 1$) над палладием при общих давлениях 1–2 атм периоды задержки каталитического воспламенения, τ , сначала уменьшаются с понижением температуры.

Но затем значения τ увеличиваются до тех пор, пока не достигается “нижний” предел каталитического воспламенения, т.е. существует явление отрицательного температурного коэффициента (ОТК). Было показано, что явление ОТК сильно связано с состоянием поверхности Pd.

Цель работы – экспериментальное определение значений температур и оценка эффективных энергий активации каталитического воспламенения смесей $((40 \div 70\%) \text{H}_2 + (60 \div 30\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}}$ + + воздух над поверхностью металлического родия (Rh) при давлениях 1–2 атм в температурном диапазоне $20\text{--}300^\circ\text{C}$ в статических условиях для установления каталитической эффективности Rh как перспективного инициатора горения и выявления факторов, определяющих значения эффективных энергий активации. Также предстояло выяснить, существует ли явление ОТК при каталитическом воспламенении в исследуемых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в статических условиях с газовыми стехиометрическими смесями $((40 \div 70\%) \text{H}_2 + (60 \div 30\%) \text{CH}_4)_{\text{стех}}$ + воздух над поверхностью Rh при $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Стехиометрический состав рассчитывали для суммы топлив. В экспериментах использовали нагреваемый цилиндрический реактор из нержавеющей стали длиной 25 см и диаметром 12 см, снабженный съемными крышками и оптическим сапфировым окном в одной из них [12]. Точность измерения температуры внутренней поверхности реактора составляла $\pm 0.3^\circ\text{C}$. Откачанный и нагретый до нужной температуры реактор быстро заполняли газовой смесью из буферного объема высокого давления до необходимого давления. Для открытия и закрытия газовых коммуникаций использовали электромагнитный клапан. Регистрация воспламенения и распространения пламени проводилась с помощью цветной высокоскоростной камеры Casio Exilim F1 Ex-Pro-производства компании CaSiO (Japan) с частотой 1200 кадр/с. Видеофайл сохраняли в памяти компьютера и проводили его покадровую обработку [13]. Давление в процессе напуска газа и горения регистрировали прецизионным датчиком давления КАРАТ ДИ, сигнал с которого подавали на АЦП-преобразователь и компьютер. Для осуществления каталитического воспламенения использовали палладиевую проволоку толщиной 0.3 мм и длиной 80 мм, покрытую слоем родия толщиной 15 мкм. Слой Rh был получен электрохимическим осаждением на Pd-проволоку. Выбор палладия в качестве подложки был обусловлен тем, что коэффициент его теплового расширения наиболее близок к аналогичному параметру для Rh [14]. Таким образом, Rh/Pd-проволока исполь-

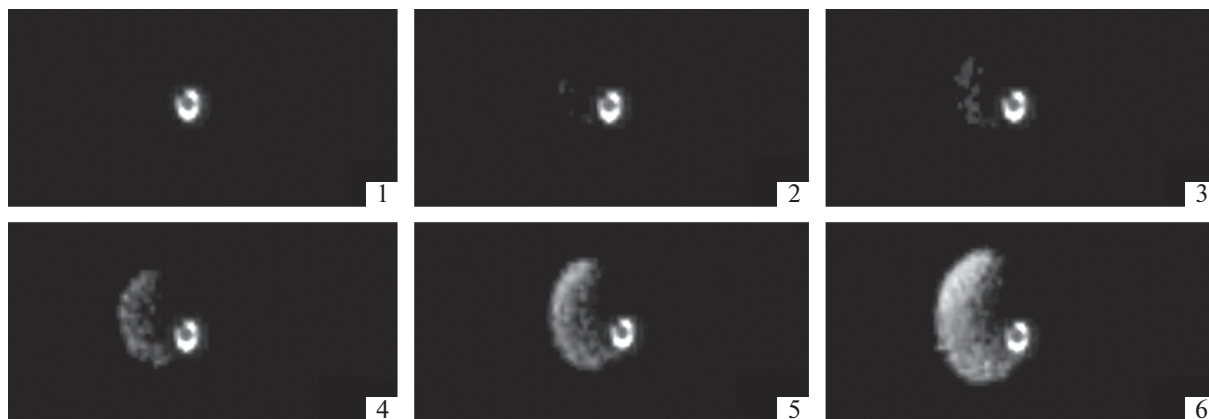


Рис. 1. Типичные последовательности кадров высокоскоростной киносъемки (с частотой 1200 кадр/с) инициирования и распространения пламени в воздушной смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью Rh/Pd при $P_0 = 1.7$ атм, $T_0 = 71.1$ °С. Цифры на каждом кадре соответствуют номеру видеоизображения во время зажигания.

зовалась для воспламенения газовой смеси; при этом температуру проволоки измеряли, включая ее в качестве плеча моста Уитстона и калибруя предварительно по температуре. Сигнал подавали на АЦП-преобразователь и компьютер.

Перед каждым экспериментом реактор откачивали до 0.1 Торр. Верхний предел каталитического воспламенения определяли как значение температуры первого воспламенения, при заданном давлении при нагреве, начиная с низких температур в необработанном воспламенениями сосуде. Нижний предел каталитического воспламенения определяли как среднее между двумя значениями температуры, при большем из которых воспламенение наблюдалось, а при меньшем – отсутствовало при охлаждении в обработанном воспламенениями сосуде. Время задержки воспламенения, τ , измеряли как время между окончанием напуска газа и началом воспламенения по кривой давления. Общее давление в реакторе контролировали с помощью образцового вакуумметра, а давление в буферном объеме – с помощью образцового манометра. Использовали химически чистые газы и палладий чистотой 99.85%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все эксперименты по высокоскоростной регистрации каталитического воспламенения смеси водород–метан–воздух над поверхностью Rh/Pd (1200 с^{-1}) показали, что начальный очаг воспламенения зарождается на поверхности проволоки (см. рис. 1 [13]); в последующих экспериментах в тех же условиях место возникновения исходного центра изменяется подобно каталитическому воспламенению на поверхности Pd, изученному ранее [15]. Таким образом, термическое воспламенение над благородным металлом определяет-

ся реакциями адсорбированных активных центров на поверхности. Их скорость зависит как от концентрации поверхностных дефектов с избытком свободной энергии, так и от природы катализатора. Весь процесс воспламенения состоит из стадий прогрева проволоки каталитической реакцией, локального зажигания нагретой поверхностью и распространения пламени. Химическая активность различных участков поверхности изменяется от одного воспламенения к другому.

Зависимости давления от времени при каталитически инициированном воспламенении горючей смеси 45% H_2 + 55% CH_4 + воздух при $P_0 = 2$ атм над поверхностью Rh/Pd при трех температурах (201, 189.8 и 181.4 °С) показаны на рис. 2. Напомним, что верхний предел каталитического воспламенения – это минимальная температура, при которой происходит воспламенение на необработанной воспламенениями каталитической поверхности, т.е. в “свежем” реакторе [15]. Он определяется в серии последовательных экспериментов, проводимых с выбранным шагом при нагреве реактора.

После того как установлен верхний предел каталитического воспламенения, дальнейшие эксперименты проводят при температуре ниже температуры верхнего предела в уже обработанном воспламенениями реакторе. Опыты продолжают до тех пор, пока не будет достигнут нижний предел каталитического воспламенения (подход “сверху вниз”). Таким образом, нижний предел воспламенения соответствует поверхности родиевого катализатора, обработанного воспламенениями; верхний соответствует “свежему” реактору, в котором ранее воспламенения не происходило.

Типичные временные зависимости давления, соответствующие последовательным значениям температуры ниже верхнего предела воспламене-

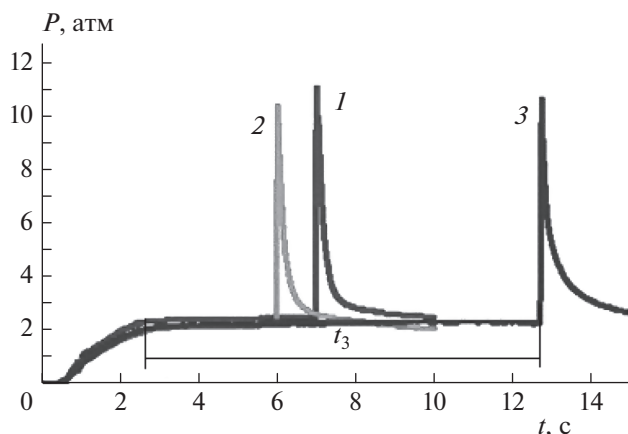


Рис. 2. Изменение давления во времени при каталитическом воспламенении воздушной смеси 45% H_2 + 55% CH_4 над поверхностью Rh/Pd при $P_0 = 2$ атм: 1 – $T_0 = 201$ °С, 2 – $T_0 = 189.8$ °С, 3 – $T_0 = 181.4$ °С. В качестве примера показано время задержки воспламенения t_3 как время между окончанием напуска газа и началом воспламенения.

ния, показаны на рис. 2. Как видно из этого рисунка, периоды задержки зажигания τ сначала уменьшаются с понижением температуры. Как известно, явление ОТК проявляется в уменьшении времени задержки самовоспламенения при уменьшении температуры реактора в некотором интервале температур. Таким образом, мы наблюдаем явление ОТК, подобное описанному в работах [13, 14]. Затем значения τ увеличиваются до тех пор, пока не достигается нижний предел температуры каталитического воспламенения

(при более высоких температурах происходит воспламенение, при более низких – воспламенение отсутствует). Явление ОТК вызвано изменением состояния поверхности родия. Как показано в работе [15], на поверхности благородных металлов (Rh, Pd, Ru), обработанной воспламенениями, проявляются дефекты в форме отверстий (рис. 5 из [15]), т.е. площадь поверхности и состояние поверхности изменяются от воспламенения к воспламенению.

Для установления границ каталитического воспламенения смесей H_2 – CH_4 над родием экспериментально были определены температурные зависимости концентрации водорода как на верхнем, так и на нижнем пределе каталитического воспламенения. Экспериментальные зависимости содержания H_2 в смеси при 1.7 атм от температуры на верхнем (черные точки) и нижнем (светлые точки) пределах каталитического воспламенения стехиометрических смесей H_2 –метан–воздух над поверхностью Rh/Pd представлены на рис. 3а. Из этого рисунка видно, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Для сравнения, нижний предел воспламенения той же смеси над поверхностью палладия составляет 270 °С при этом же давлении – 1.75 атм [16].

Результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород–метан. Кроме того, Rh наиболее стабилен в пламени H_2 + O_2 , чем Pd, Ru и Pt [15]. Как видно из рис. 3а, имеет место критический характер осуществления объемной

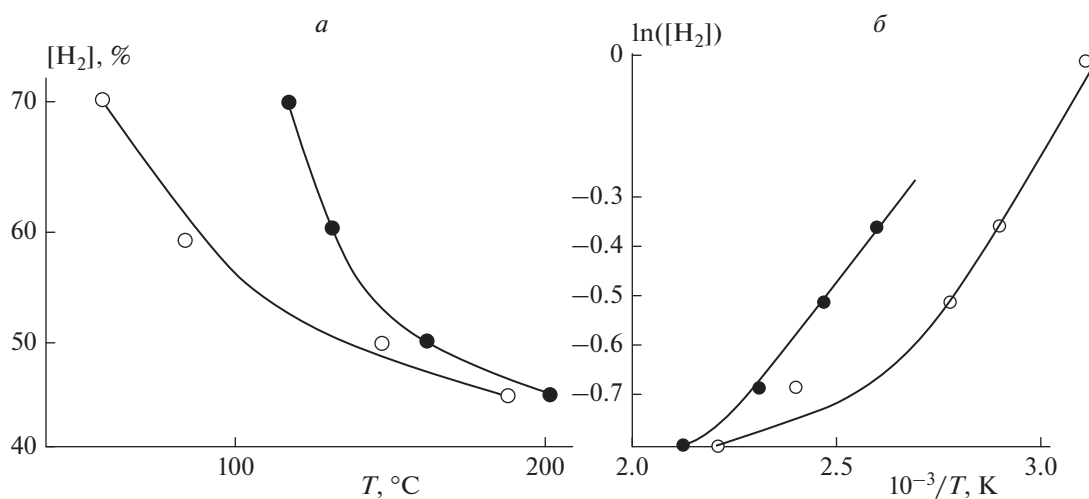


Рис. 3. а – Экспериментальные зависимости содержания H_2 в смеси H_2 – CH_4 –воздух на верхнем (●) и нижнем (○) пределах воспламенения над Rh/Pd–проволокой (при содержании $H_2 < 40\%$ воспламенения нет) от температуры при $P_0 = 1.7$ атм; б – аррениусовские зависимости логарифма содержания H_2 на верхнем (●) и нижнем (○) пределах каталитического воспламенения смеси H_2 – CH_4 –воздух над Rh/Pd–проволокой от обратной температуры.

реакции: объемный процесс, сопровождающийся воспламенением и резким ростом давления, происходит при $[H_2] = 45\%$, но он отсутствует при $[H_2] \leq 40\%$. При содержании $H_2 \leq 40\%$ происходит только медленная поверхностная реакция, при которой резкий рост давления и воспламенение отсутствуют: Rh/Pd-проволока остается ярко-красной в течение нескольких минут. Характер этого критического явления требует дальнейшего изучения.

Зависимости содержания H_2 в легковоспламеняющихся смесях от температуры в координатах Аррениуса (обоснование этой зависимости приведено в [11]) представлены на рис. 3б. Как видно из этого рисунка, эти зависимости при содержании $H_2 > 50\%$ могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициенты корреляции $R > 0.98$). Данные обрабатывали с помощью программного пакета Statistica 9 (Statsoft). Рисунок 3б показывает, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего предела окисления $H_2 + CH_4$ в диапазоне линейности приблизительно равны (2.5 ± 0.6) ккал/моль; это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения должны быть, скорее всего, одинаковы. Отметим что для обеспечения воспламенения должен быть реализован набор реакций, в которых происходит развитие цепей (увеличение или сохранение [15] количества свободных валентностей) [11]. Следовательно, энергия активации развития цепи должна определять температурную зависимость всего процесса, как это наблюдается в аналогичных экспериментах с Pt-катализатором [17, 18]. Таким образом, в случае Rh/Pd-катализатора процесс развития цепи имеет, видимо, гетерогенную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Мы попытались качественно проиллюстрировать возникновение пределов каталитического воспламенения по температуре с использованием безразмерных уравнений Навье–Стокса для сжимаемой реагирующей среды в приближении малого числа Маха [16]. Скорость реакции в объеме была представлена элементарным цепным механизмом: $C \xrightarrow{w_0} 2n$ и $n + C \xrightarrow{W} 3n$ + Продукты, где w_0 и W – скорости реакций зарождения и разветвления цепей соответственно. В этом случае уравнения (6)–(10) из работы [16] были заменены на следующие:

$$\rho [C_t + vC_y + uC_x] = \Delta^2 C - \beta_0 n W,$$

$$\rho [n_t + vn_y + un_x] = \Delta^2 n + 2\beta_0 n W,$$

$$W = S \exp(\zeta - \zeta_1/T) - \text{объемная реакция},$$

$$W_1 = S \exp(\zeta_1 - \zeta_1/T) - \text{поверхностная реакция},$$

где β_0 – кинетический коэффициент, пропорциональный числу Дамкелера. Каталитическую проволоку имитировали прямоугольной областью в середине прямоугольного реактора.

В приведенных уравнениях нижние индексы “ x ”, “ y ”, “ t ” означают дифференцирование по соответствующим переменным; u и v – компоненты скорости в направлениях x и y , соответственно; ζ и ζ_1 – безразмерные коэффициенты, пропорциональные E/R для объемной и поверхностной реакций (E – энергия активации соответствующей реакции, R – газовая постоянная); P – плотность, T – температура, C – концентрация исходного вещества, n – концентрация промежуточного продукта. Все величины – безразмерные.

Химическая экзотермическая цепная реакция протекает на границах “проволоки”; граничные условия на ней имеют вид $\partial T/\partial t = \alpha \delta \beta_1 W_1$ (β_1 характеризует тепловыделение, $\alpha = 1$ для гомогенной поверхности), $\partial n/\partial t = \alpha \delta \beta W_1$ (поверхностное развитие реакционных цепей), $\partial c/\partial t = 0.2C$ (адсорбция исходного реагента); здесь δ – масштабный коэффициент, определяющий длительность вычислений. На стенках реактора $n = 0$ (гетерогенный обрыв), $u = 0$, $v = 0$, $\partial p/\partial x = 0$, $\partial C/\partial x = 0$, $\partial T/\partial x = 0$, где x – безразмерная координата. Безразмерные коэффициенты составляли: $\zeta = 7.5$ (близкие к энергии активации реакции объемного разветвления при окислении H_2 [8]), $\zeta_1 = 1.5$ (оценка величины энергии активации поверхностного процесса, см. выше), $\beta = 0.15$, $\beta_1 = 0.22$. Начальная температура газа определялась исходными условиями: $T_0 = 1$ для темновой реакции и $T_0 = 2$ для обеспечения воспламенения.

Решение задачи осуществлялось методом конечно-элементного анализа с использованием программного пакета FlexPDE 6.08, 1996-2008, PDE Solutions Inc. [19]. Результаты расчета показаны на рис. 4. Как видно из этого рисунка, учитываются и качественно согласуются с экспериментом основные наблюдаемые особенности каталитического воспламенения: в темновой реакции скорость потребления исходного реагента медленнее, чем во время воспламенения, и в реакции нагревается весь материал проволоки (рис. 4а); возникают локальные очаги возгорания на каталитической проволоке в случае возгорания (рис. 4б), а также качественно описывается динамика роста очага возгорания (ср. экспериментальный кадр из [19] и вычисленное значение T на рис. 4б при $t = 0.0392$ с). Таким образом, качественная модель, предложенная в [15] и использованная в настоящей работе позволяет получить как режим возникновения первичных очагов зажигания на проводе с последующим ло-

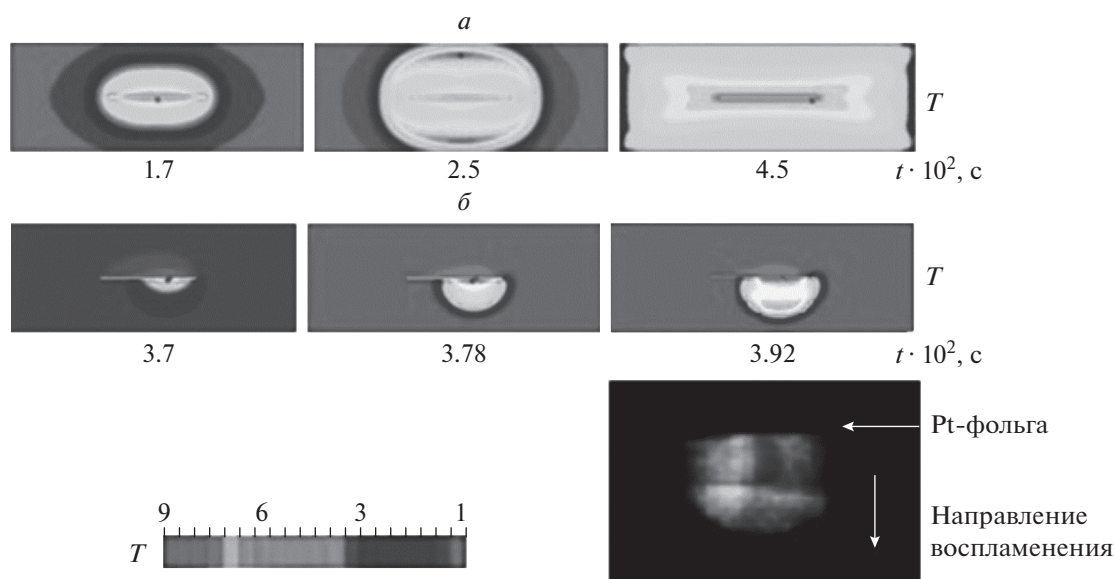


Рис. 4. Численное качественное моделирование зажигания на каталитической проволоке: *a* – изменение безразмерной температуры T для темновой реакции при $T_0 = 1$; *б* – изменение безразмерной температуры T для процесса зажигания при $T_0 = 2$. В нижней части – фото растущего очага возгорания на Pt-фольге ([19], Fig. 1.3). Шкала безразмерной температуры показана слева.

кальным зажиганием, так и режим темновой каталитической реакции расщепления исходного реагента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в реакторе, обработанном воспламенениями, температура воспламенения смеси 70% H_2 + 30% CH_4 + воздух над поверхностью родия составляет 62 °С. Полученный результат указывает на возможность использования родиевого катализатора для значительного снижения температуры воспламенения топлив на основе смесей водород–метан.

Обнаружен критический характер осуществления объемной реакции: объемный процесс происходит при содержании H_2 45%, но отсутствует при содержании $H_2 \leq 40\%$. Если $[H_2] \leq 40\%$, происходит только медленная поверхностная реакция.

Обнаружено, что эффективные энергии активации как верхнего, так и нижнего предела окисления смесей H_2 + CH_4 в области линейности зависимостей $\ln(H_2)$ от $1/T$ примерно равны ($2.5 \pm \pm 0.6$) ккал/моль. Это означает, что ключевые реакции, ответственные за возникновение верхнего и нижнего пределов воспламенения, должны быть одинаковыми.

Было показано, что для Rh/Pd-катализатора процесс развития цепи, скорее всего, имеет гетеро-

генную природу, поскольку эффективная энергия активации составляет менее 3 ккал/моль.

Наличие верхнего и нижнего пределов каталитического воспламенения можно интерпретировать, используя результаты работы [15]. При повышении температуры и обработке Rh/Pd-проволоки водородсодержащей газовой смесью на поверхности проволоки образуется эффективный катализатор гидрид родия. При достижении температуры, соответствующей верхнему пределу, смесь воспламеняется над слоем гидроксида родия. Затем, при понижении температуры, достигается нижний предел каталитического воспламенения над тем же гидридом родия. Следовательно, тот факт, что энергии активации верхнего и нижнего пределов очень близки, связан с тем, что воспламенение на обоих пределах происходит над одной и той же поверхностью.

В части изучения горения над поверхностью металлических родия и палладия при использовании скоростной цветной киносъемки работа выполнена в рамках госзадания АААА-А17-117011910011-09 и госзадания ИСМАН; в части изучения горения смесей водород–метан–воздух – в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН по теме 1.4.1.5 “Процессы горения и взрыва” и ИСМАН (регистрационный номер АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagalim B., Duebel F., Schmillen K. // Intern. J. Hydrogen Energy. 1983. V. 8. P. 715.

2. Бунёв В.А., Коржавин А.А., Сеначин П.К. // Ползуновский вестн. 2012. № 3. С. 5.
3. Бунёв В.А., Бабкин В.С., Бакланов А.В., Заматицков В.В., Намятов И.Г. // Физика горения и взрыва. 2007. Т. 43. № 3. С. 493.
4. Akansu S.O., Dulger Z., Kahranman N., Veziroglu N.T. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2004. V. 29. P. 1527.
5. Ma F., Ding S., Wang Y. et al. // Ibid. 2008. V. 33. P. 7245.
6. Lynch F.E., Marmaro R.W. Patent USA. № 5139002. United States of America, 1992.
7. Ma F., Liu H., Wang Y., Wang J., Ding S., Zhao S. SAE Paper. 2008-01-1633.
8. Lewis B., Von Elbe G. Combustion, Explosions and Flame in Gases. N.Y.–London: Acad. Press, 1987.
9. Persson K., Pfefferle L.D., Schwartz W., Ersson A., Jarras S.G. // Appl. Catal. B. 2007. V. 74. P. 242.
10. Fernández A., Arzac G.M., Vogt U.F. et al. // Appl. Catal. B. 2016. V. 180. P. 336.
11. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 469.
12. Rubtsov N.M., Chernysh V.I., Tsvetkov G.I., Troshin K.Ya., Shamshin I.O. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. P. 216.
13. Рубцов Н.М., Калинин А.П., Цветков Г.И. др. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 11. С. 42.
14. Rubtsov N.M., Seplyarski B.S., Alymov M.I. Initiation and flame propagation in combustion of gases and pyrophoric metal nanostructures, Switzerland AG: Springer Nature, 2021.
15. Rubtsov N.M., Tsvetkov G.I., Chernysh V.I., Troshin K.Ya. // Combust. and Flame. 2020. V. 218. P. 179.
16. Калинин А.П., Рубцов Н.М., Виноградов А.Н. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 5. С. 23.
17. Рубцов Н.М., Виноградов А.Н., Калинин А.П. и др. // Хим. физика. 2019. № 4. Т. 38. С. 53.
18. Трошин К.Я., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 25.
19. Backstrom G. Simple Fields of Physics by Finite Element Analysis GB Publishing, 2005.
20. Rubtsov N.M. The Modes of Gaseous Combustion. Springer International Publishing, 2016.