# УДК 541.124.7

# КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В РЕЖИМЕ МЕДЛЕННОГО ГОРЕНИЯ. І. КЛЮЧЕВЫЕ СТАДИИ ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА

# А. А. Манташян, Э. М. Макарян, А. В. Чарчян

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения, 0014 Ереван adolph@ichph.sci.am

Выполнен кинетический анализ химической модели окислительного превращения метана, охватывающий все возможные элементарные реакции, которые могут иметь место в этом сложном радикально-цепном процессе. Установлено, что модель полностью отражает кинетические особенности цепных вырожденно-разветвленных реакций. Выявлены ключевые стадии процесса, ответственные за образование основных продуктов реакции и развитие процесса в целом. Определяющую роль в этих стадиях играют нелинейные реакции свободных пероксидных радикалов. Результаты кинетического анализа модели подтверждают ранее полученные прямые экспериментальные данные по свободным радикалам и их кинетическому поведению в процессе окисления метана.

Ключевые слова: цепные реакции, метан, формальдегид, метанол, радикалы.

DOI 10.15372/FGV20190501

### ВВЕДЕНИЕ

Практический интерес к процессу окислительного превращения метана (природного газа) определяется тем, что в ходе этого процесса образуются такие промышленно важные соединения, как метанол и формальдегид. Однако в настоящее время эти продукты, как известно, получают не путем прямого окисления метана, а в многостадийных процессах с использованием катализаторов. Сначала из метана в режиме окислительного крекинга получают синтез-газ (смесь H<sub>2</sub> и CO), из которого во второй стадии синтезируют метанол. Формальдегид образуется при дальнейшем окислении метанола. Все перечисленные стадии каталитические. Такой ступенчатый процесс сложен и характеризуется неизбежными потерями сырья на каждой стадии. Естественно, прямое превращение метана в эти продукты в реакциях окисления может быть более рациональным и выгодным.

Научно обоснованные поиски путей и режимов эффективного и селективного прямого окислительного превращения метана в целевые продукты связаны с достоверным знанием его детального механизма. Изучению этого механизма уделялось много внимания как модельной цепной реакции с вырожденным разветвле-

нием цепей. Предлагались различные механизмы. Так, в 50-е годы прошлого столетия на основе первых результатов систематического исследования кинетики окисления метана Н. Н. Семеновым механизм окисления был представлен модельной цепной реакцией с вырожденным разветвлением цепей [1]. Следует отметить, что во всех рассматриваемых механизмах этой реакции [1–3] в начальный период не предусматривались какие-либо элементарные реакции для образования метанола. Основным промежуточным продуктом реакции окисления метана считался формальдегид, который, взаимодействуя с кислородом, приводил к образованию радикалов HCO и HO<sub>2</sub>, и тем самым осуществлялось разветвление цепей. Образование формальдегида предполагалось по реакции

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH_2$$

Радикалы CH<sub>3</sub>, образующиеся в реакции зарождения цепей согласно Н. Н. Семенову, переходят в пероксидные радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, которые, изомеризуясь, распадаются с образованием формальдегида и свободного радикала OH. Предполагалось, что при температуре термического окисления метана (450  $\div$  500 °C) этот процесс протекает быстро, поэтому образование формальдегида можно представить в одну стадию по реакции (1) из работы [1]. Этих же взглядов придерживались Б. Льюис и Г. Эльбе

<sup>©</sup> Манташян А. А., Макарян Э. М., Чарчян А. В., 2019.

[2], ссылаясь на работы [1, 3].

Отметим, что в этом механизме образование метилового спирта никак не отражено. Между тем уже в работе [4] было показано, что при окислении метана образуется метанол. Так, в опытах при давлении 50 атм и температуре 435 °C было установлено, что в богатых метаном смесях (90 %) выход метанола достигает 50 % от израсходованного метана. Образование этого промежуточного продукта непосредственно из метилпероксидного радикала трудно представить. За его образование могут быть ответственны радикалы  $CH_3O$ , которые должны возникнуть, в частности, по реакции

$$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O.$$

Однако эта реакция сильно эндотермична и требует высокой энергии активации (см. строку 2 в табл. 1). Можно предполагать, что по этой причине ее протекание при температуре термического окисления метана  $T = 450 \div 500$  °C должно быть затруднено. Источником метоксильных радикалов CH<sub>3</sub>O может быть также реакция распада гидропероксида метила

$$CH_3OOH = CH_3O + OH,$$

если он образуется в процессе окисления метана. Наконец, радикалы CH<sub>3</sub>O могут образоваться из радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, однако только при их квадратичном взаимодействии:

$$\mathrm{CH}_3\mathrm{O}_2 + \mathrm{CH}_3\mathrm{O}_2 = 2\mathrm{CH}_3\mathrm{O} + \mathrm{O}_2.$$

Эта реакция практически не требует преодоления сколь-либо ощутимых энергетических барьеров.

Радикалы CH<sub>3</sub>O, которые могут образоваться тем или иным путем в процессе окисления метана, приводят к образованию метанола по реакции

$$CH_3O + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3$$
,

что обеспечивает дальнейшее развитие цепей. Важно отметить, что при этом радикалы CH<sub>3</sub>O одновременно могут служить источником образования формальдегида по реакциям

$$CH_3O = CH_2O + H,$$
  
$$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2.$$

Таким образом, для научно обоснованного решения задачи установления параметров, при которых можно осуществлять направленное, максимально селективное, окислительное превращение метана в тот или иной целевой продукт, необходимо наиболее полное знание детального механизма этого сложного вырожденно-разветвленного цепного процесса, охватывающего множество элементарных реакций. Следует отметить, что механизмы окисления метана [5–16] хотя и были рассмотрены на основе фундаментальных положений теории химического превращения — термодинамических и кинетических характеристик отдельных элементарных актов, тем не менее оказались не проанализированными с точки зрения выявления условий направленного осуществления окислительного превращения метана в тот или иной целевой продукт.

В настоящей работе выполнен кинетический анализ реакционной модели окисления метана, включающей в себя наиболее полный набор возможных элементарных реакций, для которых известны константы скорости. Кинетический анализ проводился численным методом. Ставилась задача выявления ключевых элементарных актов и определения параметрических условий, способствующих наиболее селективному осуществлению окислительного превращения метана в целевые продукты.

Критерием справедливости и обоснованности сделанных выводов по кинетическому анализу в определенной мере служило также их соответствие полученным ранее прямым экспериментальным данным по свободным радикалам и их поведению в цепных вырожденноразветвленных процессах окисления углеводородов, в частности метана [17–22].

# РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модель с 83 элементарными реакциями и их константами скорости представлена в табл. 1. Численный кинетический анализ модели проводился с использованием вычислительной программы SENKIN-CHEMKIN II [23].

Рассматривалась стехиометрическая реагирующая смесь  $CH_4 : O_2 = 1 : 2$  в области температур  $T = 400 \div 500$  °C, в которой реализуется медленное горение метана, при давлениях ниже атмосферного, т. е. в условиях, типичных для исследования кинетики и механизма окисления метана.

Номер реакции	Реакция	Константа реакции $k = AT^n \exp(-E/RT)$			Поря-	Источ-
		А, моль, см, с	n	$E,  \kappa ал/моль$	ДОК	ник
1	$\rm CH_4 + O_2 \rightarrow \rm CH_3 + \rm HO_2$	$3.97\cdot 10^{13}$	0	56800	2	[28]
2	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	$7.52\cdot 10^{12}$	0	28200	2	[29]
3	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$1.85\cdot 10^{12}$	0	20 260	2	[30]
4	$\rm CH_3 + O_2 \rightarrow \rm CH_3O_2$	$8.1 \cdot 10^{11}$	0	0	2	[31]
5	$CH_3 + CH_2O \rightarrow CH_4 + HCO$	$4.10 \cdot 10^{12}$	0	8 8 4 0	2	[28]
6	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$	$1.20\cdot 10^{14}$	0	0	2	[32]
7	$\rm CH_3 + \rm CH_3 \rightarrow \rm C_2H_6$	$3.60\cdot 10^{13}$	0	0	2	[33]
8	$\mathrm{CH}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CH}_4 + \mathrm{HO}_2$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0	-600	2	[32]
9	$\rm CH_3 + \rm M \rightarrow \rm CH_2 + \rm H + \rm M$	$1.00\cdot 10^{16}$	0	90 500	2	[28]
10	$CH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + CH_4$	$2.40 \cdot 10^{11}$	0	10400	2	[34]
11	$\mathrm{CH_3O_2} + \mathrm{CH_3O_2} \rightarrow \mathrm{CH_3O} + \mathrm{CH_3O} + \mathrm{O_2}$	$4.45\cdot10^{11}$	0	1000	2	[35]
12	$\mathrm{CH}_3\mathrm{O}_2 + \mathrm{CH}_3\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CH}_3\mathrm{OH} + \mathrm{CH}_2\mathrm{O} + \mathrm{O}_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0	1 000	2	[35]
13	$\mathrm{CH_3O_2} + \mathrm{H_2O_2} \rightarrow \mathrm{CH_3O_2H} + \mathrm{HO_2}$	$2.40\cdot10^{12}$	0	9930	2	[32]
14	$CH_3O_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3OOH$	$1.80 \cdot 10^{11}$	0	18500	2	[32]
15	$\rm CH_3O_2 + \rm CH_3OH \rightarrow \rm CH_3O + \rm CH_3OOH$	$1.81 \cdot 10^{12}$	0	13700	2	[36]
16	$\rm CH_3O_2 + \rm CH_3O \rightarrow \rm CH_3OOH + \rm CH_2O$	$3.01\cdot10^{11}$	0	0	2	[32]
17	$\rm CH_3O_2 \rightarrow \rm CH_2O + \rm OH$	$2.48 \cdot 10^3$	2.98	40000	1	[25]
18	$\rm CH_3O + \rm CH_4 \rightarrow \rm CH_3OH + \rm CH_3$	$3.01\cdot 10^{13}$	0	26000	2	[32]
19	$\rm CH_3O_2 + H_2 \rightarrow \rm CH_3OOH + H$	$1.57\cdot 10^{11}$	0	8 8 4 0	2	[32]
20	$\rm CH_3O + \rm CH_2O \rightarrow \rm HCO + \rm CH_3OH$	$1.00\cdot 10^{11}$	0	2980	2	[32]
21	$\rm CH_3O + \rm CH_3OH \rightarrow \rm CH_3OH + \rm CH_2OH$	$3.00\cdot10^{11}$	0	4060	2	[36]
22	$\rm CH_3O + H_2O_2 \rightarrow \rm HO_2 + \rm CH_3OH$	$3.01\cdot 10^9$	0	2580	2	[36]
23	$\rm CH_3O + \rm CH_3O \rightarrow \rm CH_2O + \rm CH_3OH$	$6.02\cdot10^{13}$	0	0	2	[32]
24	$\rm CH_3O \rightarrow \rm CH_2O + \rm H$	$6.80\cdot10^{13}$	0	26320	1	[37]
25	$\rm CH_3O + \rm M \rightarrow \rm H + \rm CH_2O + \rm M$	$5.42\cdot10^{13}$	0	13500	2	[38]
26	$\rm CH_3O+O_2\rightarrow\rm HO_2+\rm CH_2O$	$4.70\cdot 10^{10}$	0	2280	2	[39]
27	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{CH}_4 \rightarrow \mathrm{CH}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2$	$9.03\cdot10^{12}$	0	24630	2	[28]
28	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{CH}_3 \rightarrow \mathrm{CH}_3\mathrm{O} + \mathrm{OH}$	$2.00\cdot 10^{13}$	0	0	2	[32]
29	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{CH}_3 \rightarrow \mathrm{CH}_4 + \mathrm{O}_2$	$3.60\cdot 10^{12}$	0	0	2	[32]
30	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{CH}_3\mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{CH}_3\mathrm{OOH} + \mathrm{O}_2$	$2.20\cdot 10^{11}$	0	-1550	2	[35]
31	$HO_2 + CH_2O \rightarrow HCO + H_2O_2$	$3.01\cdot 10^{12}$	0	13070	2	[28]
32	$\rm HO_2 + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	$9.60\cdot 10^{10}$	0	12570	2	[36]
33	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2$	$1.14\cdot 10^{12}$	0	0	2	[40]

таолица .	Т	блица	]
-----------	---	-------	---

Набор возможных элементарных реакций окислительного превращения метана в режиме медленного горения

Номер	Реакция	Konctan $k = AT^n$	Поря-	Источ-		
реакции		А, моль, см, с	n	Е, кал/моль	док	ник
34	$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{H}_2 \rightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{H}$	$7.30\cdot10^{11}$	0	18470	2	[41]
35	$\rm HO_2 + \rm CO \rightarrow \rm OH + \rm CO_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	23700	2	[41]
36	$\rm H + \rm CH_4 \rightarrow \rm CH_3 + \rm H_2$	$1.77\cdot 10^{14}$	0	13770	2	[42]
37	$\rm H + \rm CH_3O \rightarrow \rm CH_2O + \rm H_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[41]
38	$\rm H + CH_2O \rightarrow H_2 + HCO$	$8.60 \cdot 10^{12}$	0	3460	2	[43]
39	$\rm H + \rm O_2 \rightarrow \rm OH + \rm O$	$1.10\cdot 10^{14}$	0	15500	2	[44]
40	$\rm H + O_2 + M \rightarrow \rm HO_2 + M$	$1.95\cdot 10^{16}$	0	0	3	[45]
41	$\rm H + \rm CH_3\rm OH \rightarrow \rm CH_2\rm OH + \rm H_2$	$2.99\cdot10^{11}$	0	14 140	2	[46]
42	$\rm H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	$1.69\cdot 10^{12}$	0	3760	2	[28]
43	$\rm H + \rm HO_2 \rightarrow \rm H_2 + \rm O_2$	$4.28\cdot 10^{13}$	0	1 410	2	[28]
44	$\rm H + \rm HCO \rightarrow \rm CO + \rm H_2$	$1.20 \cdot 10^{11}$	0	0	2	[32]
45	$\rm H + \rm CH_2\rm OH \rightarrow \rm CH_3 + \rm OH$	$1.00\cdot 10^{13}$	0	0	2	[36]
46	$\rm H + \rm CH_2\rm OH \rightarrow \rm CH_2\rm O + \rm H_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[36]
47	$\rm OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$5.70 \cdot 10^{13}$	0	8 200	2	[47]
48	$OH + CH_3O \rightarrow CH_2O + H_2O$	$1.81\cdot 10^{13}$	0	0	2	[33]
49	$\rm OH + CH_2O \rightarrow HCO + H_2O$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[48]
50	$\rm OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[45]
51	$\rm OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$3.30\cdot10^{13}$	0	0	2	[49]
52	$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	$8.50\cdot10^{10}$	0	0	2	[50]
53	$\rm OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3O$	$9.99\cdot 10^{12}$	0	1 700	2	[41]
54	$\rm OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_2OH$	$1.86 \cdot 10^{12}$	0	720	2	[35]
55	$\rm OH + CH_3 \rightarrow CH_3OH$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[51]
56	$\rm OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$4.60 \cdot 10^{12}$	0	4170	2	[45]
57	$\rm OH + HCO \rightarrow \rm CO + H_2O$	$1.10\cdot 10^{14}$	0	0	2	[52]
58	$\rm O + CH_4 \rightarrow CH_3 + OH$	$2.83\cdot10^{14}$	0	12930	2	[53]
59	$\rm O + CH_3 \rightarrow CH_2O + H$	$8.40 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[28]
60	$\rm O + CH_3O \rightarrow CH_2O + OH$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[32]
61	$O + CH_2O \rightarrow HCO + OH$	$1.80\cdot 10^{13}$	0	3 0 8 0	2	[32]
62	$\rm O+CH_2OH\rightarrow CH_2O+OH$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[36]
63	$\rm O+CH_3OH\rightarrow CH_3O+OH$	$9.99\cdot 10^{12}$	0	4690	2	[41]
64	$\rm O + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + OH$	$9.81 \cdot 10^{12}$	0	4510	2	[54]
65	$O + HCO \rightarrow CO_2 + H$	$3.00\cdot 10^{13}$	0	0	2	[28]
66	$\rm O+HCO\rightarrowCO+OH$	$3.00\cdot 10^{13}$	0	0	2	[28]
67	$\rm O+H_2\rightarrow OH+H$	$4.30\cdot 10^{13}$	0	10430	2	[55]

Продолжение таблицы 1

Номер реакции	Реакция	Констан $k = AT^n$ е	Поря-	Источ-		
		А, моль, см, с	n	Е, кал/моль	ДОК	ник
68	$\rm CH_3OOH \rightarrow \rm CH_3O + OH$	$6.00\cdot10^{14}$	0	42280	2	[38]
69	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00\cdot 10^{14}$	0	48500	1	[28]
70	$\rm H_2O_2 + \rm M \rightarrow \rm OH + \rm OH + \rm M$	$9.31\cdot10^{15}$	0	42110	2	[56]
71	$\rm CH_2OH + O_2 \rightarrow \rm CH_2O + \rm HO_2$	$5.80\cdot10^{12}$	0	0	2	[35]
72	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$8.00\cdot10^{15}$	0	53500	2	[29]
73	$\rm CH_2O + M \rightarrow \rm CHO + H + M$	$1.26\cdot 10^{16}$	0	77860	2	[28]
74	$\rm CH_2O+M\rightarrow \rm CO+H_2+M$	$5.65\cdot10^{15}$	0	69550	2	[57]
75	$\rm CH_2O + \rm CH_3O_2 \rightarrow \rm HCO + \rm CH_3OOH$	$1.98\cdot 10^{12}$	0	11660	2	[32]
76	$\rm HCO + \rm M \rightarrow \rm H + \rm CO + \rm M$	$3.99\cdot 10^{13}$	0	15520	2	[58]
77	$\mathrm{HCO} + \mathrm{O}_2 \rightarrow \mathrm{HO}_2 + \mathrm{CO}$	$3.10\cdot10^{12}$	0	0	2	[35]
78	$\rm CH_3O_2 \rightarrow 0.5C_2H_6 + O_2$	$7.94 \cdot 10^{-1}$	0	0	_	
79	$\mathrm{HO_2} \rightarrow 0.5\mathrm{H_2O} + 0.75\mathrm{O_2}$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	0	20000	_	_
80	$\mathrm{CH_3O} \rightarrow 0.5\mathrm{C_2H_6} + 0.5\mathrm{O_2}$	$2.51 \cdot 10^{-2}$	0	0	_	_
81	$\rm CH_3 \rightarrow 0.5 C_2 H_6$	$5.01 \cdot 10^1$	0	0	_	_
82	$\rm CH_3OOH \rightarrow 0.5C_2H_6 + 0.5H_2O + 0.75O_2$	$1.00 \cdot 10^{10}$	0	40000		_
83	$\rm OH \rightarrow 0.5 H_2 O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0		

Продолжение таблицы 1

Необходимо отметить, что для представленной в модели реакции изомеризации и распада метилпероксидных радикалов

$$CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + OH,$$
 (17)

которая согласно [1–3] должна быть основным каналом образования главного промежуточного продукта формальдегида и должна играть ключевую роль в механизме цепной реакции окисления метана, отсутствуют прямые экспериментальные данные по константе скорости. Экспериментально определена лишь константа скорости распада изомеризованной формы этого радикала

$$CH_2OOH \rightarrow CH_2O + OH$$
 (17')

при T = 249 °С —  $k_{17'} = 5 \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup> [24]. В работе [25] приведена теоретическая константа скорости реакции (17):  $k_{17} = 5.86 \cdot 10^{10} \cdot (T/298)^{2.98} \exp(-163 \text{ кДж/моль})$ . В рассматриваемой модели (см. табл. 1) для реакции (17) используется именно это значение константы скорости.

Результаты численного анализа всех обсуждаемых случаев представлены в табл. 2. В нее включены основные показатели, характеризующие динамику процесса: время индукции (период индукции)  $\tau_{ind}$ , время завершения процесса  $\tau_r$  (время, за которое израсходовано  $\approx 90$  % исходного метана), концентрации представляющих практический интерес продуктов реакции (CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CO и H<sub>2</sub>), концентрации радикалов ( $CH_3O_2$ ,  $CH_3O$  и  $HO_2$ ), onpeделяющих основные характеристики динамики процесса химического превращения, а также такие производные показатели процесса, как  $\alpha = [CH_3OH] : [CH_2O]$  и  $\beta = [H_2] : [CO]$ , характеризующие направленность процесса по этим продуктам.

Все показатели в табл. 2 приведены для условий, когда достигается максимальная скорость процесса. Естественно, по ходу процесса эти показатели меняются. Изучение динамики их изменения с целью установления оптимальных условий осуществления процесса является отдельной задачей.

В первую очередь необходимо было про-

вести кинетический анализ модели, охватывающий все возможные элементарные реакции, с тем чтобы установить общую кинетическую картину этого сложного радикально-цепного процесса окислительного превращения метана. Для константы скорости реакции (17) вначале использовалось экспериментальное значение  $k_{17} = 5 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  [24]. Результаты расчета (строка 1 в табл. 2) показали, что в этом случае процесс протекает с периодом индукции  $\tau_{ind}=34.2$ с и завершается за время  $\tau_r=67.6$  с. Процесс протекает направленно с образованием формальдегида, а концентрация метанола в продуктах примерно на четыре порядка ниже концентрации формальдегида ( $\alpha \approx 10^{-4}$ ). На два порядка отличаются концентрации таких продуктов реакции, как CO и H<sub>2</sub> ( $\beta = 2 \cdot 10^{-2}$ ). Важно отметить, что концентрация радикалов  $CH_3O_2$  при этом более чем на два порядка ниже концентрации радикалов HO<sub>2</sub>. Это, очевидно, является результатом того, что радикалы СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> с высокой скоростью расходуются по реакции (17), образуя формальдегид. В результате такой направленности процесса замедляются каналы, приводящие к образованию метанола. Об этом свидетельствуют результаты расчета (строка 2 в табл. 2) со значением константы скорости реакции (17), полученным в работе [25]. В этом случае процесс ускорился:  $\tau_{ind} = 14.6$  с,  $\tau_r = 50.9$  с, а концентрация метанола возросла на три порядка ( $\alpha =$  $2.07 \cdot 10^{-1}$ ). На два порядка увеличилась концентрация радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, которые по каналам (11) и (12) должны приводить к образованию не только формальдегида, но и метанола. Высокие концентрации радикалов HO<sub>2</sub> образуются и в этом случае. Однако теперь концентрации CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub> соизмеримы. Важно отметить, что именно такие высокие концентрации пероксидных радикалов, достигающие значений  $10^{13} \div 10^{14}$  радикал/см<sup>3</sup>, были зарегистрированы экспериментально в процессах фотохимического и термического окисления метана [17–21], а также в холодных пламенах углеводородов [22], благодаря применению специально разработанного кинетического метода вымораживания радикалов с регистрацией парамагнитных частиц радиоспектрометром ЭПР [26, 27].

Для того чтобы определить вклад реакции (17) в развитие процесса и в образование продуктов реакции, проведены расчеты при исключении этой реакции из модели  $(k_{17} = 0)$  (строка 3 в табл. 2). Как видно из сравнения данных в табл. 2 (см. строки 2, 3), реакция (17) с такой константой скорости из работы [25] ничего не привносит в динамику процесса. Неизменными остаются все показатели концентрации продуктов реакции и радикалов, а также время процесса. Увеличение константы скорости этой реакции на один и даже на два порядка также не оказывает какого-либо влияния на процесс. Только при увеличении  $k_{17}$  в  $10^3$  раз наблюдается определенное влияние реакции (17) (строка 4 в табл. 2).

Суммируя результаты кинетического анализа, можно заключить, что имеющиеся в литературе данные не позволяют однозначно судить о существовании и протекании реакции (17). Тем не менее, в анализируемой модели эта реакция остается во всех расчетах с представленной в табл. 1 константой скорости  $k_{17}$ , несмотря на то, что при температурах и давлениях, для которых проводился кинетический анализ модели, она практически ничего не привносит в развитие процесса. Радикалы СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> остаются устойчивыми при температурах окисления и медленного горения метана. Равновесие в обратимой реакции их образования в данных условиях сдвинуто вправо. Как показывают расчеты, если ввести в модель реакцию распада

$$CH_3O_2 \rightarrow CH_3 + O_2,$$
 (4')

то в динамике развития процесса и в образовании продуктов реакции ничего не меняется.

На рис. 1–3 представлены кинетические кривые, отражающие развитие процесса, построенные на основе расчетных данных по анализу полной модели, охватывающей 83 элементарные реакции. Они характеризуют автокаталитический характер процесса, отражая физическую его суть — цепная вырожденноразветвленная реакция, и служат наглядным доказательством того, что анализируемая модель охватывает достаточно полный набор элементарных реакций механизма окислительного превращения метана.

Что касается образования формальдегида, то согласно анализируемой модели он может образоваться по другим каналам, в частности, при прямом взаимодействии радикалов CH<sub>3</sub> с O<sub>2</sub> по реакции (3), минуя промежуточное образование пероксидного радикала CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Обычно реакцию (3) рассматривают как основную реакцию образования формальде-



 $\Delta p$ , Topp

25

20

15

Рис. 1. Расходование реагентов CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> и изменение давления:

смесь CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> состава 1 : 2, T=500 °C, p=200 Topp



Рис. 2. Расходование метана  $CH_4$  и накопление радикалов  $CH_3O_2$ ,  $HO_2$ :

смесь CH4 : O2 состава 1 : 2, T=500°C, p=200 Topp

гида. Формальдегид может образоваться также в реакциях (11) и (12), продуктами которых являются формальдегид, метанол и радикалы СН<sub>3</sub>О. Последние приводят к образованию этих же продуктов в реакциях (19)–(26). Радикалы СН<sub>3</sub>О образуются также в реакциях (68) и (2).

С целью установления вклада каждого из перечисленных каналов в образование формальдегида, а также влияния их на другие показатели процесса и динамику его развития, проведены расчеты с исключением из модели отдельно каждого из этих каналов. Реакция

$$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH$$
 (68)



Рис. 3. Образование продуктов реакции  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $H_2$ , CO:

смесь CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> состава 1 : 2, T = 500 °C, p = 200 Topp

как источник радикалов CH<sub>3</sub>O может вносить определенный вклад не только в образование формальдегида, но и в процесс в целом. Исключение ее из модели приводит к резкому увеличению периода индукции —  $\tau_{ind}=83.1~{\rm c}$ и времени процесса в целом —  $\tau_r = 146$  с (ср. строки 2, 5 в табл. 2). Эти результаты свидетельствуют о том, что реакция (68) обеспечивает развитие цепей посредством реакций малоактивных радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> со всеми промежуточными продуктами и некоторыми свободными радикалами (реакции (16), (30)), образуя гидропероксид метила CH<sub>3</sub>OOH. Последний распадается с образованием двух активных радикалов — CH<sub>3</sub>O и OH. Реакцию (30) можно рассматривать как процесс положительного взаимодействия цепей, в котором малоактивные радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub>, взаимодействуя друг с другом, образуют два более активных радикала СН<sub>3</sub>О и ОН. При исключении из модели реакции (68) из процесса цепного превращения исключаются также все перечисленные реакции продолжения и положительного взаимодействия цепей. Это и приводит к замедлению цепного процесса как в период индукции, так и на протяжении всего процесса превращения метанокислородной смеси.

Возвращаясь к исключению из модели каналов, приводящих к образованию радикалов CH<sub>3</sub>O, устраним из модели реакцию (11) (строка 6 в табл. 2) и восстановим в ней реакцию (68). В этом случае процесс протекает быстрее и с меньшим периодом индукции. Несколько возрастают концентрации радикалов. В ре-

p, Topp

140

120

100

80

зультате квадратичного взаимодействия радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> по реакции (12) формальдегид и метанол должны образоваться в равных количествах, и тот факт, что формальдегида накапливается все же больше, чем метанола, очевидно, связан с образованием его и по другим каналам. Исключение из модели только реакции (12) резко уменьшает содержание метанола, а формальдегид накапливается практически в прежних количествах (строка 7 в табл. 2). При исключении из модели обеих реакций (11) и (12) (строка 8 в табл. 2) такие характеристики процесса, как концентрации СН<sub>2</sub>О и СН<sub>3</sub>ОН, их отношение  $\alpha$ , концентрация радикалов HO<sub>2</sub>, остаются практически неизменными. Возрастает концентрация радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, так как они расходуются в основном в исключенных реакциях (11), (12). Таким образом, кинетический анализ модели показывает, что реакции (11) и (12) являются основными в образовании формальдегида и метанола. Исключение из модели реакции (3) наряду с реакциями (11), (12) практически не вносит ощутимых изменений в процесс (строка 9 в табл. 2). Исключение реакции (68) приводит к замедлению процесса и уменьшению показателя  $\alpha$  (строка 10 в табл. 2) в результате резкого уменьшения концентрации радикалов СН<sub>3</sub>О. Практически не изменяет результатов исключение из модели реакции (2) (строка 11 в табл. 2), так как при этой температуре (T = 500 °C) ее протекание затруднено из-за высокой энергии активации E =88.2 ккал/моль (см. табл. 1). В случае протекания реакции радикалы CH<sub>3</sub>O стали бы источником образования как метанола, так и формальдегида в результате элементарных стадий (19)-(26).

Таким образом, как следует из кинетического анализа, ключевыми реакциями образования  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  являются реакции (11) и (12). В реакции (11) возникают радикалы  $CH_3O$ , ведущие к образованию этих продуктов в последующих реакциях (19)–(26). По реакции (12) формальдегид и метанол образуются в равных количествах, минуя промежуточное образование радикалов  $CH_3O$ .

Прямые экспериментальные данные по обнаружению радикалов в реакции термического окисления метана, полученные в работах [18, 19], и по изучению закономерностей их накопления при различных условиях показали, что в этом процессе накапливаются высокие концентрации радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и скорости как общего процесса окисления, так и образования промежуточного продукта реакции формальдегида пропорциональны концентрации этих радикалов во второй степени. В процессе фотохимического окисления метана наблюдаются такие же закономерности [17]. Начиная от комнатной температуры и вплоть до температур термического окисления концентрация радикалов  $CH_3O_2$  так же высока, как при термическом окислении, а их стационарная концентрация меняется с изменением интенсивности света I по закону  $\sqrt{I}$ , в то время как скорость процесса в целом пропорциональна интенсивности света в первой степени. Это означает, что и в случае фотохимического окисления скорость процесса пропорциональна квадрату концентрации радикалов. Таким образом, согласно прямым экспериментальным данным по радикалам квадратичные реакции пероксидных радикалов играют ключевую роль в окислении метана при температуре от комнатной и выше, включая область медленного горения — окисления метана. При этом концентрация пероксидных радикалов, фиксируемая в работах [21– 25], практически одинаковая при разных условиях и температурах, начиная от комнатной и до температур термического окисления, так как эта реакция не требует существенной энергии активации. Эти результаты вносят новые представления в кинетику газофазных химических реакций вопреки существующему мнению, что в газофазных процессах квадратичные нелинейные реакции маловероятны.

Говоря о реакциях (11) и (12), следует обратить внимание на одно обстоятельство. По реакции (11) свободные валентности — неспаренные спины на пероксидном радикале CH<sub>3</sub>— О—О• — при встрече этих радикалов спариваются: образуется молекула кислорода и высвобождаются два более активных радикала CH<sub>3</sub>O по реакции

В результате малоактивные пероксидные радикалы CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> переходят в более активные метоксильные радикалы CH<sub>3</sub>O.

Непосредственное образование  $CH_2O$  и  $CH_3OH$  в аналогичном акте (12) взаимодействия двух пероксидных радикалов, минуя промежуточное образование алкоксильных радикалов, может иметь место при определенной структурной перестройке взаимодействующих пероксидных радикалов. В результате такой элементарный акт представляется более затрудненным. Между тем в литературе для этих реакций (11) и (12) приводятся одинаковые константы скорости. Можно предположить, что реакция (12) в действительности является брутто-реакцией, состоящей из двух стадий. В первой стадии по реакции (11) образуются радикалы CH<sub>3</sub>O, которые затем в квадратичной реакции

$$CH_3O + CH_3O \rightarrow CH_2O + CH_3OH$$
 (23)

приводят к одновременному образованию  $CH_2O$  и  $CH_3OH$ . Отметим, что реакция (23) при этом является реакцией рекомбинации радикалов, как и сама реакция (12) в целом.

Развитие цепной реакции окисления метана, определяемое, в частности, реакцией (11), связано с дальнейшими линейными реакциями радикалов CH<sub>3</sub>O с исходными реагентами и промежуточными продуктами.

Так, согласно рассматриваемой модели метанол образуется по реакции активных метоксильных радикалов  $CH_3O$  с исходным метаном:

$$CH_3O + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3,$$
 (18)

а также с промежуточными стабильными продуктами и радикалами по реакциям (20)–(23).

Другим направлением реакций радикалов СН<sub>3</sub>О являются реакции, приводящие к образованию формальдегида:

$$CH_3O \rightarrow CH_2O + H,$$
 (24)

$$CH_3O + M \rightarrow CH_2O + H + M,$$
 (25)

$$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2.$$
 (26)

Реакции (24) и (25) требуют более высокой энергии активации, чем реакция (18), и поэтому с понижением температуры соотношение  $\alpha$  будет расти в пользу образования метанола. Однако по реакции (26) CH<sub>2</sub>O образуется практически без энергии активации ( $E_2 =$ 2.28 ккал/моль), и поэтому при всех температурах реакция (26) будет сильно конкурировать с реакцией (18) и препятствовать возрастанию  $\alpha$ . На протекание реакции (26) может оказать влияние только уменьшение содержания кислорода в реагирующей смеси. Возрастанию  $\alpha$  при всех температурах препятствует также элементарная реакция (23), которая, по сути, является реакцией рекомбинации радикалов с образованием формальдегида и метанола в одинаковых количествах.

В развитии процесса окисления важную роль играют также радикалы HO<sub>2</sub> и их реакции. В экспериментах [21] показано, что соотношение концентраций радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub> в реагирующей метанокислородной смеси меняется в зависимости от условий. В частности, с повышением давления содержание радикалов HO<sub>2</sub> в реагирующей смеси увеличивается. На рис. 4 представлены результаты расчета изменения соотношения [HO<sub>2</sub>] : [CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>] с повышением давления. Видно, что анализируемая модель окислительного превращения метана в целом и результаты по кинетическому анализу вполне согласуются с экспериментальными данными по свободным радикалам и их поведению, полученными в работах по окислению метана и других углеводородов [17–22].

С увеличением содержания радикалов HO<sub>2</sub> в реагирующей смеси возрастает их роль в развитии вырожденно-разветвленного цепного процесса окислительного превращения метана, в том числе процесса разветвления цепей. Как мы видим, радикалы HO<sub>2</sub> действительно способствуют развитию процесса, взаимодействуя, в частности, с радикалами CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> по реакции (30) с образованием CH<sub>3</sub>OOH, пероксида, который далее распадается на CH<sub>3</sub>O и OH (68). В результате реализуется положительное взаимодействие цепей. Радикал HO<sub>2</sub>,



Рис. 4. Изменение соотношения концентраций пероксидных радикалов ( $\gamma = [\text{HO}_2] : [\text{CH}_3\text{O}_2]$ ) в зависимости от давления реагирующей смеси CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> состава 1 : 2 (T = 500 °C)

как и радикал  $CH_3O_2$ , вступает в квадратичные взаимодействия (33), образуя пероксид водорода  $H_2O_2$ , который так же, как и  $CH_3OOH$ , распадается с образованием двух более активных радикалов OH:

$$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \to \mathrm{H}_2\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}_2, \qquad (33)$$

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH,$$
 (69)

$$H_2O_2 + M \to 2OH + M. \tag{70}$$

Реакция (33) в совокупности с реакциями (69) и (70), так же как и реакции (11) и (30), является, по существу, нелинейной реакцией положительного взаимодействия цепей. Если квадратичное взаимодействие радикалов  $HO_2$  будет приводить к образованию радикалов OH, минуя промежуточное образование  $H_2O_2$  и дальнейший его распад по реакции

$$\mathrm{HO}_2 + \mathrm{HO}_2 \to 2\mathrm{OH} + \mathrm{O}_2, \qquad (33')$$

то, очевидно, положительное взаимодействие цепей будет в этом случае более эффективным.

Первоисточниками образования радикалов HO<sub>2</sub> являются реакции (1), (22), (26), (40), (71), (72). Принципиально важным источником образования радикалов HO<sub>2</sub> может быть реакция (72). Она предполагается в качестве реакции разветвления цепей [1–3] в первой модели вырожденно-разветвленной цепной реакции. Образовавшиеся в этой реакции радикалы HCO и HO<sub>2</sub> участвуют в дальнейшем в развитии цепей и окислительного превращения метана в целом. Радикалы HCO распадаются с образованием нового активного центра — атомов водорода по реакции (76) либо реагируют с кислородом по реакции (77) с образованием радикалов HO<sub>2</sub>.

Для установления роли реакции (72) проведен расчет с исключением этой реакции из полной модели. Процесс не замедлился (строка 12 в табл. 2). Период индукции  $\tau_{ind} = 14.65$  с, а  $\tau_r = 51.5$  с. Не уменьшились и концентрации всех радикалов. Если наряду с реакцией (72) исключить из модели реакцию распада гидропероксида метила (68), то процесс замедляется существенно (строка 13 в табл. 2), время завершения процесса достигает  $\tau_r = 146$  с, уменьшаются концентрации радикалов. Хотя реакция (68) значительно влияет на процесс, тем не менее реакции (69) и (70) распада гидропероксида  $H_2O_2$  гораздо сильнее воздействуют на него. Если наряду с реакциями (68), (72) из модели исключить реакции (69), (70), процесс замедлится более существенно:  $\tau_r = 270.8$  с, а  $\tau_{ind} =$ 171.77 с (строка 14 в табл. 2).

В модели анализируемого процесса разветвление цепей может произойти также по реакции (39). Как известно, реакция (39) играет основную роль в цепной, сплошь разветвленной реакции окисления водорода. Исключение ее из модели в данном случае (строка 15 в табл. 2) мало влияет на динамику развития анализируемого цепного вырожденно-разветвленного процесса окисления метана в силу разных причин.

Было интересно выяснить, как развивается процесс, если в качестве реакции разветвления остаются либо реакция (72), либо реакции (69) и (70), а остальные реакции размножения активных центров исключены. Так, если остается только реакция (72) (строка 16 в табл. 2), процесс протекает с периодом индукции  $\tau_{ind} = 177.78$  с и завершается при  $\tau_r =$ 280.67 с. Если же разветвления связаны с реакциями (69) и (70), то эти времена уменьшаются до  $\tau_{ind} = 88.36$  с и  $\tau_r = 156.57$  с (строка 17 в табл. 2). Иначе говоря, разветвление цепей более эффективно в результате реакций распада H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, чем в случае реакции образования радикалов при взаимодействии формальдегида с кислородом. Важную роль в ускорении процесса, как мы видели (строка 5 в табл. 2), играет реакция (68), приводящая к размножению активных центров.

Говоря в целом, можно утверждать, что разветвление цепей действительно сложный процесс, а не конкретный элементарный акт. Как мы видели, ускорению цепного процесса способствуют также реакции положительного взаимодействия цепей (30) и (11). Основное разветвление цепей обусловлено взаимодействием пероксидных радикалов CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> и HO<sub>2</sub> с активным промежуточным продуктом — формальдегидом:

$$HO_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + HCO_2$$

Далее распад пероксидов  $CH_3OOH$  и  $H_2O_2$  по реакциям (68)–(70), а также распад радикала HCO по реакции (76) в совокупности обеспечивают разветвление цепей, в результате одна свободная валентность на пероксидном радикале  $RO_2$  ( $CH_3O_2$  и  $HO_2$ ), реагируя с формальдегидом, приводит к образованию трех свободных радикалов, т. е. к разветвлению цепей. Полученные результаты свидетельствуют также о том, что разветвление цепей в вырожденно-разветвленной реакции происходит в результате взаимодействия активного промежуточного продукта со свободными радикалами, а не с молекулой исходного реагента — молекулярным кислородом. Такими радикалами, как показывает кинетический анализ, могут быть пероксидные. В то же время реакции непероксидных радикалов (R) с альдегидом являются просто реакциями продолжения цепей, но не разветвления.

Кинетический анализ позволил на качественном уровне определить вклад отдельных элементарных реакций в сложный процесс радикально-цепного окислительного превращения метана. Получена общая картина процесса, выявлены ключевые стадии механизма. Расчеты проведены для стехиометрической смеси  $CH_4$  :  $O_2 = 1$  : 2 при T = 500 °C, p =200 Торр, т. е. в условиях, обычных для исследования кинетики и механизма этого сложного вырожденно-разветвленного процесса. Расчеты при T = 500 °C и повышенном давлении p = 760 Торр показали, что параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , характеризующие направленность процесса по образованию продуктов, представляющих практический интерес, остались неизменными (строка 20 в табл. 2). Для установления характеристик, обеспечивающих оптимальные условия направленности и селективности процесса в том или ином направлении, необходимы исследования в широком диапазоне изменения состава, давления и температуры реагирующей метанокислородной смеси.

#### выводы

1. Анализируемая модель окислительного превращения метана полностью отражает характерные особенности цепных вырожденноразветвленных реакций и находится в полном согласии с прямыми экспериментальными данными по свободным радикалам.

2. Выявлены основные элементарные реакции, ответственные за образование промежуточных продуктов, в которых ключевую роль играют нелинейные квадратичные реакции метилпероксидных радикалов, соответствующие прямым экспериментальным данным по свободным радикалам.

3. Анализ показал, что вырожденное разветвление является сложным процессом, а не единичным элементарным актом, как это было принято считать. Ведущую роль в этом процессе играют реакции пероксидных радикалов с активным промежуточным продуктом — формальдегидом, приводящие к образованию органического и неорганического пероксидов, которые далее распадаются с образованием свободных радикалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- 2. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968. — С. 92.
- Enikolopyan N. S. Kinetics and mechanism of methane oxidation // 7th Symp. on Combustion. — London: Butter Werths, 1959. — P. 157– 164.
- Newitt D. M., Szego P. Slow oxidation at high pressures // Proc. Roy. Soc. London. — 1934. — V. A147. — P. 555.
- Warnatz J. Hidrocarbon oxidation at high temperatures // Ber. Bunsengens. Phys. Chem. — 1983. — Bd 87. — S. 1008–1022.
- Warnatz J. In Reduced Kinetics Mechanisms for Applications in Combustions Systems / N. Peters, B. Rogg (Eds). — NewYork: Springer-Verlag, 1993. — P. 10–16.
- Miller J. A., Bowman C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // Prog. Energy Combust. Sci. — 1989. — V. 15. — P. 287.
- 8. Barbe P., Battin-Leclerc F., Côme G. M. Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K // J. Chim. Phys. 1995. P. 1666–1692.
- Frenklach M. Systematic optimization of a detailed kinetic model using a methane ignition example // Combust. Flame. — 1984. — V. 58. — P. 69–72.
- Frenklach M., Wang H., Rabinovitz M. Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method combustion of methane // Prog. Energy Combust. Sci. — 1992. — V. 18. — P. 47–73.
- Frenklach M., Wang H., Bowman C. T., Hanson R. K., Smith G. P., Golden D. M., Gardiner W. C., Lissianski V. V. An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion // Twenty-fifthy Symp. (Int.) on Combustion. — Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1992. — Poster WIP. — P. 3– 26.
- Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner W. C., Jr., Lissianski V. V. Frenklach M., Goldenburg M., Smith G. P., Golden D. M., Serauskas R. V.

An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion and NO formation and reburning // Twenty-sixth Symp. (Int.) on Combustion. — Pittsburgh, PA: The Combustion Inst., 1994. — Poster WIP. — P. 4–47. http://www.me.berkeley.edu/gri mech.

- Baozhai Han, Yang Yang, Xanyan Xu, U. J. Etim, Ke Qiao, Benjing Xu, Zifeng Yan. A review of the direct oxidation of methane to methanol // Chin. J. Catal. — 2016. — V. 37, N 8. — P. 1206–1215.
- Konnov A. A. Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion. Release 0.5 // http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/ — 2000.
- Hughes K. J., Turanyi T., Clange A. R., Pilling M. T. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane // Int. J. Chem. Kinet. — 2001. — V. 33. — P. 513–538.
- Glarborg P., Miller J. A., Kee R. I. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors // Combust. Flame. — 1986. — V. 65. — P. 177–202.
- 17. Манташян А. А., Бейбутян М. А., Саакян А. С., Налбандян А. Б. Изучение газофазных реакций методом вымораживания радикалов в процессах фотохимического окисления метана и этана // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 202, № 6. — С. 120–123.
- Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. Механизм развития цепей в реакции окисления метана // Журн. физ. химии. 1977 Т. 51, № 2. С. 341–344.
- 19. Манташян А. А., Арсентьев С. Д. Исследование механизма газофазного термического окисления этилена. І. Закономерности накопления свободных радикалов и молекулярных продуктов реакции // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 4. — С. 898–902.
- Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Арсентьев С. Д. О реакциях перекисных радикалов в процессах медленного окисления метана и этилена // Кинетика и катализ. — 1981. — Т. 22, № 3. — С. 580–584.
- 21. Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Манташян А. А. Области существования радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> и смеси радикалов СН<sub>3</sub>О<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> в газофазной реакции окисления метана // Армян. хим. журн. — 1981. — Т. 34, № 4. — С. 267–270.
- 22. Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А. Обнаружение высоких концентраций радикалов в зоне холодного пламени в реакции окисления пропана // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 12, № 5. С. 789–792.
- Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A. SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis // Sandia National Laboratory Rep. SAND-87-8248. — Available at http:www.osti.gov/scitech/biblio/5371815.

- Vaghjiani G. L., Ravishankara A. R. Kinetics and mechanism of OH reaction with CH<sub>3</sub>OOH // J. Phys. Chem. — 1989. — V. 93. — P. 1948–1959.
- 25. Villano S. M., Huynh L. K., Carstensen H. H., Dean A. M. High-pressure rate rules for alkyl + O<sub>2</sub> reactions. 1. The dissotiation, concerted elimination, and isomerization channels of the alkyl peroxy radical // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115 (46). P. 13425–13442.
- Манташян А. А., Налбандян А. Б. Новые пути изучения газофазных реакций методом электронного парамагнитного резонанса // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 3030–3046.
- Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975. — С. 258.
- Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. Ref. — 1992. — V. 21. — P. 411–429.
- Srinivasan N. K., Su M. C., Sutherland J. W., Michael J. V. Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO + O<sub>2</sub>, and OH + O<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 7902–7914.
- Yu C. L., Wang C., Frenklach M. Chemical kinetics of methyl oxidation by molecular oxygen // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99. — P. 14377–14387.
- 31. Kaiser E. W. Pressure dependence of the rate constants for the reactions  $CH_3 + O_2$  and  $CH_3 + NO$  from 3 to  $10^4$  torr // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 11681–11688.
- 32. Tsang W., Hampson R. F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds // J. Phys. Chem. Ref. — 1986. — V. 15. — P. 1087.
- Klippenstein S. J., Harding L. B. A. Direct transition state theory based study of methyl radical recombination kinetics // J. Phys. Chem. A. 1999. — V. 103. — P. 9388–9398.
- Shannon T. W., Harrison A. G. The reaction of methyl radicals with methyl alcohol // Can. J. Chem. — 1963. — V. 41. — P. 2455–2461.
- 35. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Jr., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry: Web Version. — December 2001. — P. 1–56.
- Tsang W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol // J. Phys. Chem. Ref. — 1987. — V. 16. — P. 471.
- 37. Hippler H., Striebel F., Viskolcz B. A detailed experimental and theoretical study on

the decomposition of methoxy radicals // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — V. 3. — P. 2450–2458.

- 38. Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Tro J., Walker R. W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Suppl. I // J. Phys. Chem. Ref. — 1994. — V. 23. — P. 847–1033.
- Orlando J. J., Tyndall G. S., Wallington T. J. The atmospheric chemistry of alkoxy radicals // Chem. Rev. — 2003. — V. 103. — P. 4657– 4689.
- Thiebaud J., Fittschen C. Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO<sub>2</sub> radical // Appl. Phys. B. — 2006. — V. 85. — P. 383–389.
- Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system // Combustion Chemistry / W. C. Gardiner, Jr. (Ed.). — New York: Springer-Verlag, 1984.
- 42. Sutherland J. W., Su M.-C., Michael J. V. Rate constants for H + CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> dissociation at high temperature // Int. J. Chem. Kinet. — 2001. — V. 33. — P. 669–684.
- 43. Oehlers C., Wagner H. Gg., Ziemer H., Temps F., Dobe S. An investigation of the D/H addition-elimination and H atom abstraction channels in the reaction D + H<sub>2</sub>CO in the temperature range  $296 \le T \le 780$  K // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104. — P. 10500–10510.
- 44. Hong Z., Davidson D. F., Barbour E. A., Hanson R. K. A new shock tube study of the  $H + O_2 \rightarrow OH$  plus O reaction rate using tunable diode laser absorption of H<sub>2</sub>O near 2.5 nm // Proc. Combust. Inst. — 2011. — V. 33. — P. 309– 316.
- 45. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampso R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Tro J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: I — Gas phase reactions of  $O_x$ ,  $HO_x$ ,  $NO_x$  and  $SO_x$  species // Atmosph. Chem. Phys. — 2004. — V. 4. — P. 146–1738.
- Cribb P. H., Dove J. E., Yamazaki S. A kinetic study of the pyrolysis of methanol using shock tube and computer simulation techniques // Combust. Flame. 1992. V. 88. P. 169–185.
- 47. Srinivasan N. K., Su M. C., Sutherland J. W., Michael J. V. Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for  $OH + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2O$  and  $CH_3 + NO_2 \rightarrow CH_3O + NO // J.$  Phys. Chem. A. -2005. V. 109. -P. 1857–1863.
- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampso R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12 // JPL Publ. 97-4. — 1997. — P. 1– 266.

- 49. Hong Z. K., Vasu S. S., Davidson D. F., Hanson R. K. Experimental study of the rate of  $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$  at high temperatures using the reverse reaction // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114. — P. 5520–5525.
- 50. Chen W. C., Marcus R. A. On the theory of the reaction rate of vibrationally excited CO molecules with OH radicals // J. Chem. Phys. — 2006. — V. 124. — 024301. https://doi.org/10.1063/1.2148956.
- 51. Humpfer R., Oser H., Grotheer H-H. Formation of HCOH + H<sub>2</sub> through the reaction CH<sub>3</sub> + OH. Experimental evidence for a hitherto undetected product channel // Int. J. Chem. Kinet. 1995. V. 27. P. 577–595.
- 52. Temps F., Wagner H. G. Rate constants for the reactions of OH-radicals with CH<sub>2</sub>O and HCO // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1984. Bd 88. S. 415–418.
- 53. Miyoshi A., Tsuchiya K., Yamauchi N., Matsui H. Reactions of atomic oxygen (<sup>3</sup>P) with selected alkanes // Phys. Chem. — 1994. — V. 98. — P. 11452–11458.
- 54. Failes R. L., Singleton D. L., Paraskevopoulos G., Irwin R. S. Rate constants for the reaction of ground-state oxygen atoms with methanol from 297 to 544 K // Int. J. Chem. Kinet. — 1982. — V. 14. — P. 371–379.
- 55. Sutherland J. W., Michael J. V., Pirraglia A. N., Nesbitt F. L., Klemm R. B. Rate constant for the reaction of  $O(^{3}P)$  with H<sub>2</sub> by the flash photolysis-shock tube and flash photolysis-resonance fluorescence techniques, 504 K less than or equal to *T* less than or equal to 2495 K // Symp. Int. Combust. Proc. 1986. V. 21. P. 929–941.
- 56. Hong Z. K., Cook R. D., Davidson D. F., Hanson R. K. A shock tube study of  $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$  and  $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$ using laser absorption of  $H_2O$  and OH // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114. — P. 5718–5727.
- Troe J. Theory of multichannel thermal unimolecular reactions. 2. Application to the thermal dissociation of formaldehyde // J. Phys. Chem. A. — 2005. — V. 109. — P. 8320–8328.
- Friedrichs G., Herbon J. T., Davidson D. F., Hanson R. K. Quantitative detection of HCO behind shock waves. The thermal decomposition of HCO // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — V. 4. — P. 5778–5788.

Поступила в редакцию 25.05.2018. Принята к публикации 18.07.2018.

#### Таблица 2

Результаты кинетического анализа окислительного превращения метана в режиме медленного горения Концентрации продуктов реакции и свободных радикалов, молекула/см<sup>3</sup> Вариант β  $\tau_{ind}, c$  $\tau_r, c$  $\alpha$ Примечания расчета  $CH_2O$ CH<sub>3</sub>OH CO  $H_2$  $CH_3O_2$  $CH_3O$  $HO_2$  $2.15\cdot 10^{16}$  $3.15\cdot 10^{12}$  $3.16\cdot 10^{17}$  $6.85\cdot10^{15}$  $8.99 \cdot 10^{11}$  $1.17\cdot 10^{14}$  $k_{17} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  $1.11 \cdot 10^{8}$  $1.47 \cdot 10^{-4}$  $2.17 \cdot 10^{-2}$ 1 34.267.6  $2.57\cdot 10^{16}$  $5.33 \cdot 10^{15}$  $2.51\cdot 10^{16}$  $1.34\cdot 10^{14}$  $1.97\cdot 10^{10}$  $1.50\cdot 10^{14}$  $1.17 \cdot 10^{17}$  $2.07 \cdot 10^{-1}$  $2.15 \cdot 10^{-1}$ 214.650.9 $k_{17}$  [25]  $2.54 \cdot 10^{16}$  $5.42 \cdot 10^{15}$  $7.36 \cdot 10^{16}$  $1.68 \cdot 10^{16}$  $1.27 \cdot 10^{14}$  $1.70 \cdot 10^{10}$  $1.35 \cdot 10^{14}$  $2.28 \cdot 10^{-1}$ 3 15.655.6 $2.13 \cdot 10^{-1}$  $k_{17} = 0$  $2.86\cdot 10^{16}$  $3.60\cdot 10^{13}$  $1.71\cdot 10^{17}$  $3.34\cdot 10^{15}$  $1.24\cdot 10^{13}$  $1.36\cdot 10^{14}$  $k_{17} \cdot 10^3$  $1.21 \cdot 10^{9}$  $1.26 \cdot 10^{-3}$  $1.95 \cdot 10^{-2}$ 4 31.462.7 $4.65\cdot 10^{16}$  $2.94\cdot10^{17}$  $2.31\cdot 10^{16}$  $7.38 \cdot 10^{13}$  $6.19\cdot 10^{13}$  $7.86 \cdot 10^{-2}$ 583.1 146.00 $2.10\cdot10^{15}$  $2.20 \cdot 10^{9}$  $4.31 \cdot 10^{-1}$  $k_{68} = 0$  $7.95\cdot10^{15}$  $1.21\cdot 10^{17}$  $2.23 \cdot 10^{16}$  $1.47\cdot 10^{14}$  $1.23\cdot 10^{10}$  $1.29\cdot 10^{14}$  $1.84 \cdot 10^{-1}$ 6  $2.47 \cdot 10^{16}$  $3.22 \cdot 10^{-1}$ 24.572.1 $k_{11} = 0$  $2.65\cdot 10^{16}$  $2.18\cdot 10^{13}$  $1.20\cdot 10^{17}$  $3.23\cdot 10^{16}$  $2.43\cdot10^{14}$  $5.14\cdot10^{10}$  $2.31 \cdot 10^{14}$  $8.20 \cdot 10^{-4}$  $2.69 \cdot 10^{-1}$ 7 5.2321.4 $k_{12} = 0$  $4.98\cdot 10^{14}$  $6.71\cdot 10^{10}$  $2.60 \cdot 10^{16}$  $1.84 \cdot 10^{13}$  $6.00 \cdot 10^{16}$  $1.74 \cdot 10^{16}$  $2.36 \cdot 10^{14}$  $7.08\cdot 10^{-4}$  $2.90 \cdot 10^{-1}$ 8 3.5216.5 $k_{11,12} = 0$  $2.60\cdot 10^{16}$  $6.71\cdot 10^{10}$ 9  $1.84\cdot 10^{13}$  $6.00 \cdot 10^{16}$  $1.74\cdot10^{16}$  $4.98\cdot10^{14}$  $2.36\cdot 10^{14}$  $7.08\cdot 10^{-4}$  $2.90 \cdot 10^{-1}$ 3.4016.5 $k_{3,11,12} = 0$  $1.51 \cdot 10^{16}$  $1.42 \cdot 10^{17}$  $1.07 \cdot 10^{15}$  $2.07 \cdot 10^{15}$  $2.48 \cdot 10^{6}$  $8.04 \cdot 10^{13}$ 10 28.1153.1 $2.62 \cdot 10^9$  $1.74 \cdot 10^{-6}$  $7.54 \cdot 10^{-3}$  $k_{3,11,12,68} = 0$  $1.51\cdot 10^{16}$  $1.42\cdot 10^{17}$  $1.07\cdot 10^{15}$  $2.07\cdot 10^{15}$  $8.04 \cdot 10^{13}$  $1.74 \cdot 10^{-6}$  $2.62 \cdot 10^9$  $2.48 \cdot 10^{6}$  $7.54 \cdot 10^{-3}$ 11 28.1152.55 $k_{2,3,11,12,68} = 0$  $2.52\cdot 10^{16}$  $5.18\cdot10^{15}$  $1.45 \cdot 10^{17}$  $3.07 \cdot 10^{16}$  $1.35 \cdot 10^{14}$  $2.02\cdot 10^{10}$  $1.54 \cdot 10^{14}$ 1214.6551.5 $2.05 \cdot 10^{-1}$  $2.12 \cdot 10^{-1}$  $k_{72} = 0$  $5.43 \cdot 10^{15}$  $2.48 \cdot 10^{15}$  $2.85 \cdot 10^{17}$  $2.36 \cdot 10^{16}$  $7.47 \cdot 10^{13}$  $6.06 \cdot 10^{13}$  $8.28 \cdot 10^{-2}$ 1383.85 146.00 $2.24 \cdot 10^{9}$  $4.57 \cdot 10^{-1}$  $k_{68,72} = 0$  $2.15\cdot 10^{15}$  $1.11\cdot 10^{15}$  $1.69\cdot 10^{17}$  $1.00\cdot 10^{16}$  $4.32\cdot 10^{13}$  $5.04 \cdot 10^{13}$ 14171.77 270.80 $7.36 \cdot 10^{8}$  $5.16 \cdot 10^{-1}$  $5.92 \cdot 10^{-2}$  $k_{68,69,70,72} = 0$  $1.99\cdot 10^{15}$  $1.03\cdot 10^{15}$  $1.69 \cdot 10^{17}$  $1.03\cdot 10^{16}$  $4.20\cdot10^{13}$  $5.00 \cdot 10^{13}$  $6.09 \cdot 10^{-2}$ 177.78 280.67 $6.87 \cdot 10^{8}$  $5.18 \cdot 10^{-1}$ 15 $k_{39,68,69,70,72} = 0$ 280.67  $1.99\cdot 10^{15}$  $1.03\cdot 10^{15}$  $1.69 \cdot 10^{17}$  $1.03\cdot 10^{16}$  $4.20\cdot 10^{13}$  $6.87 \cdot 10^{8}$  $5.00\cdot10^{13}$  $5.18 \cdot 10^{-1}$  $6.09 \cdot 10^{-2}$ 16177.78 $k_{39,68,69,70} = 0$  $2.25\cdot 10^{16}$  $6.89\cdot10^{13}$  $7.75\cdot10^{15}$  $3.64\cdot10^{15}$  $2.28\cdot 10^{17}$  $5.30\cdot10^{13}$  $4.70 \cdot 10^{-1}$  $1.93 \cdot 10^{9}$  $9.87 \cdot 10^{-2}$ 1788.36 156.57 $k_{39,68,72} = 0$  $2.63\cdot 10^{16}$  $5.00\cdot10^{15}$  $1.44 \cdot 10^{17}$  $3.07\cdot 10^{16}$  $1.06 \cdot 10^{14}$  $1.28\cdot 10^{10}$  $1.23 \cdot 10^{14}$  $2.13 \cdot 10^{-1}$ 18 17.0474.82  $1.90 \cdot 10^{-1}$  $k_{31} = 0$  $1.91\cdot 10^{13}$  $3.11 \cdot 10^{16}$  $1.28 \cdot 10^{16}$  $2.36 \cdot 10^{-1}$  $4.53 \cdot 10^{15}$  $5.42 \cdot 10^{16}$  $3.09 \cdot 10^{8}$  $1.81 \cdot 10^{13}$  $1.46 \cdot 10^{-1}$ 19120.4984.7  $k_{31,72,75} = 0$ 

 $9.74\cdot 10^{16}$ 

20

7.49

23.68

 $1.51\cdot 10^{16}$ 

 $4.32 \cdot 10^{17}$ 

 $3.07\cdot 10^{16}$ 

 $3.29\cdot 10^{16}$ 

 $1.56\cdot 10^{11}$ 

 $4.69\cdot 10^{14}$ 

 $1.55 \cdot 10^{-1}$ 

 $7.11 \cdot 10^{-2}$ 

p = 760 Topp