

УДК 544.431.7

# КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В РЕЖИМЕ МЕДЛЕННОГО ГОРЕНИЯ.

## II. ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАПРАВЛЕННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. А. Манташян, Э. М. Макарян

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

Проведен кинетический анализ модели окислительного превращения метана в полезные продукты на основе набора множества возможных элементарных реакций, которые наиболее полно могли бы отразить химизм процесса и для которых имеются данные по константам скорости. Анализ проведен численным методом. Выявлены ключевые стадии механизма, на основе которых предсказаны условия, при которых процесс может быть эффективно осуществлен с целью получения смеси метанола и формальдегида либо в основном метанола. Показано, что высокая эффективность может быть достигнута при повышенных давлениях реагирующей смеси за счет высокого содержания метана. Направленность процесса возрастает с понижением температуры.

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

DOI 10.15372/FGV20200102

### ВВЕДЕНИЕ

Кинетический анализ химического механизма окислительного превращения метана в режиме медленного горения, выполненный в работе [1], позволил установить ключевые стадии механизма этого сложного радикально-цепного процесса. Анализ был выполнен численным методом на основе модели (табл. 1), включающей в себя 83 элементарные реакции, которые могут иметь место в этом вырожденно-разветвленном цепном процессе и для которых имеются данные по константам скорости. Расчеты показали, что анализируемая модель предсказывает ведущую роль пероксидных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , которые по ходу процесса накапливаются в высоких концентрациях — до  $10^{13} \div 10^{14}$  радикал/см<sup>3</sup>. В этих условиях определяющую роль играют квадратичные реакции взаимодействия пероксидных радикалов друг с другом с образованием более активных алкоксильных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ . Последующие реакции радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$  ответственны за дальнейшее развитие цепей и образование главных промежуточных продуктов реакции — формальдегида и метанола. Важно отметить, что выводы, следующие из кинетического анализа химического механизма окис-

лительного превращения метана [1], находятся в полном согласии с прямыми экспериментальными данными по свободным радикалам, полученными ранее в работах [2, 3]. Это обстоятельство является определенной гарантией объективности полученных результатов при кинетическом анализе рассматриваемой модели.

В практических целях окислительное превращение метана представляет интерес для прямого, некаталитического, получения таких важных продуктов, как метанол и формальдегид, а также синтез-газ. В настоящей работе ставится цель продолжить кинетический анализ с целью выявления и подбора условий — состава реагирующей смеси, давления, температуры, при которых могут быть достигнуты высокая и приемлемая селективность для практического осуществления процесса в том или ином направлении. Поиски этих параметрических характеристик проводились на основе той же модели, охватывающей набор возможных 83 элементарных реакций (табл. 1), которая анализировалась в работе [1], с учетом результатов и выводов о ключевых стадиях, полученных в этой работе.

Расчеты выполнены с использованием вычислительной программы SENKIN-CHEMKIN-II [4] и др.

Таблица 1

Набор возможных элементарных реакций  
окислительного превращения метана в режиме медленного горения

Номер реакции	Реакция	Константа реакции $k = AT^n \exp(-E/RT)$			Порядок	Источник
		A, моль, см, с	n	E, кал/моль		
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$3.97 \cdot 10^{13}$	0	56 800.0	2	[13]
2	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$7.52 \cdot 10^{12}$	0	28 200.0	2	[14]
3	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.85 \cdot 10^{12}$	0	20 260.0	2	[15]
4	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$8.1 \cdot 10^{11}$	0	0	2	[16]
5	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$	$4.10 \cdot 10^{12}$	0	8 840.0	2	[13]
6	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0	0	2	[17]
7	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$3.60 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[18]
8	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	$1.20 \cdot 10^{10}$	0	-600.0	2	[17]
9	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	90 500.0	2	[13]
10	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$2.40 \cdot 10^{11}$	0	10 400.0	2	[19]
11	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0	1 000.0	2	[20]
12	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0	1 000.0	2	[20]
13	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HO}_2$	$2.40 \cdot 10^{12}$	0	9 930.0	2	[17]
14	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OOH}$	$1.80 \cdot 10^{11}$	0	18 500.0	2	[17]
15	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	$1.81 \cdot 10^{12}$	0	13 700.0	2	[21]
16	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.01 \cdot 10^{11}$	0	0	2	[17]
17	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2.48 \cdot 10^3$	2.98	40 000.0	1	[9]
18	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0	26 000.0	2	[17]
19	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{H}$	$1.57 \cdot 10^{11}$	0	8 840.0	2	[17]
20	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0	2 980.0	2	[17]
21	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	4 060.0	2	[21]
22	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$3.01 \cdot 10^9$	0	2 580.0	2	[21]
23	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$6.02 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[17]
24	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6.80 \cdot 10^{13}$	0	26 320.0	1	[22]
25	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$5.42 \cdot 10^{13}$	0	13 500.0	2	[23]
26	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$4.70 \cdot 10^{10}$	0	2 280.0	2	[24]
27	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.03 \cdot 10^{12}$	0	24 630.0	2	[13]
28	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[17]
29	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$3.60 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[17]
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$2.20 \cdot 10^{11}$	0	-1 550.0	2	[20]
31	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.01 \cdot 10^{12}$	0	13 070.0	2	[13]
32	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.60 \cdot 10^{10}$	0	12 570.0	2	[21]
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.14 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[25]

Продолжение таблицы 1

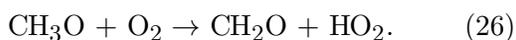
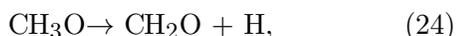
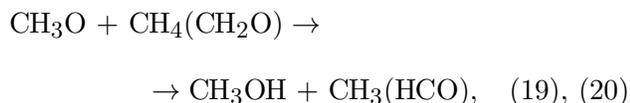
Номер реакции	Реакция	Константа реакции $k = AT^n \exp(-E/RT)$			Порядок	Источник
		$A$ , моль, см, с	$n$	$E$ , кал/моль		
34	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$7.30 \cdot 10^{11}$	0	18 470.0	2	[26]
35	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	23 700.0	2	[26]
36	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.77 \cdot 10^{14}$	0	13 770.0	2	[27]
37	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[26]
38	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	$8.60 \cdot 10^{12}$	0	3 460.0	2	[28]
39	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0	15 500.0	2	[29]
40	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.95 \cdot 10^{16}$	0	0	3	[30]
41	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.99 \cdot 10^{11}$	0	14 140.0	2	[31]
42	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.69 \cdot 10^{12}$	0	3 760.0	2	[13]
43	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4.28 \cdot 10^{13}$	0	1 410.0	2	[13]
44	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.20 \cdot 10^{11}$	0	0	2	[17]
45	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[21]
46	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[21]
47	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$5.70 \cdot 10^{13}$	0	8 200.0	2	[32]
48	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.81 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[18]
49	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[33]
50	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[30]
51	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.30 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[34]
52	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$8.50 \cdot 10^{10}$	0	0	2	[35]
53	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0	1 700.0	2	[26]
54	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	$1.86 \cdot 10^{12}$	0	720.0	2	[20]
55	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[36]
56	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4.60 \cdot 10^{12}$	0	4 170.0	2	[30]
57	$\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0	0	2	[37]
58	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$2.83 \cdot 10^{14}$	0	12 930.0	2	[38]
59	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8.40 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[13]
60	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[17]
61	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0	3 080.0	2	[17]
62	$\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[21]
63	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0	4 690.0	2	[26]
64	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$9.81 \cdot 10^{12}$	0	4 510.0	2	[39]
65	$\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[13]
66	$\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	2	[13]

Продолжение таблицы 1

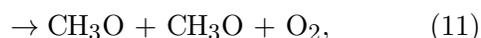
Номер реакции	Реакция	Константа реакции $k = AT^n \exp(-E/RT)$			Порядок	Источник
		A, моль, см, с	n	E, кал/моль		
67	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4.30 \cdot 10^{13}$	0	10 430.0	2	[40]
68	$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH$	$6.00 \cdot 10^{14}$	0	42 280.0	2	[23]
69	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	48 500.0	1	[13]
70	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$9.31 \cdot 10^{15}$	0	42 110.0	2	[41]
71	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$5.80 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[20]
72	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$8.00 \cdot 10^{15}$	0	53 500.0	2	[14]
73	$CH_2O + M \rightarrow CHO + H + M$	$1.26 \cdot 10^{16}$	0	77 860.0	2	[13]
74	$CH_2O + M \rightarrow CO + H_2 + M$	$5.65 \cdot 10^{15}$	0	69 550.0	2	[42]
75	$CH_2O + CH_3O_2 \rightarrow HCO + CH_3OOH$	$1.98 \cdot 10^{12}$	0	11 660.0	2	[17]
76	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$3.99 \cdot 10^{13}$	0	15 520.0	2	[43]
77	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$3.10 \cdot 10^{12}$	0	0	2	[20]
78	$CH_3O_2 \rightarrow 0.5C_2H_6 + O_2$	$7.94 \cdot 10^{-1}$	0	0	—	—
79	$HO_2 \rightarrow 0.5H_2O + 0.75O_2$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	0	20 000.0	—	—
80	$CH_3O \rightarrow 0.5C_2H_6 + 0.5O_2$	$2.51 \cdot 10^{-2}$	0	0	—	—
81	$CH_3 \rightarrow 0.5C_2H_6$	$5.01 \cdot 10^1$	0	0	—	—
82	$CH_3OOH \rightarrow 0.5C_2H_6 + 0.5H_2O + 0.75O_2$	$1.00 \cdot 10^{10}$	0	40 000.0	—	—
83	$OH \rightarrow 0.5H_2O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—	—

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Кинетический анализ, проведенный в работе [1], показал, что при температурах медленного горения метана формальдегид и метанол образуются в основном в реакциях метоксильных радикалов  $CH_3O$ :



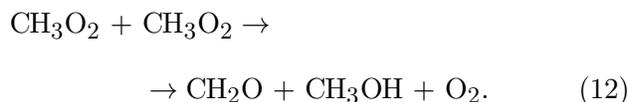
Метоксильные радикалы  $CH_3O$ , в свою очередь, образуются в квадратичной реакции взаимодействия пероксидных радикалов  $CH_3O_2$  друг с другом:



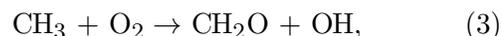
а также в реакции распада метилгидропероксида



В модели рассматривается и другая квадратичная реакция пероксидных радикалов  $CH_3O_2$ , которая, однако, приводит к образованию не метоксильных радикалов  $CH_3O$ , а метанола и формальдегида, минуя при этом стадию образования радикалов  $CH_3O$ :



Как показал кинетический анализ [1], другая возможная реакция образования формальдегида, часто рассматриваемая в литературе,

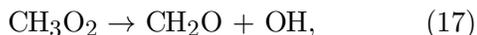


как и реакция образования радикалов  $CH_3O$



в данных условиях не протекает с заметной скоростью.

Таким образом, основными каналами образования метанола и формальдегида по результатам подробного кинетического анализа, проведенного в [1], являются реакции (19), (20), (24)–(26) радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ , а также реакция (12). Что касается образования формальдегида в результате реакции изомеризации и распада пероксидных радикалов



как показал кинетический анализ [1], нет оснований судить определенно о ее протекании.

Образование метанола по реакции (19) главным образом определяется содержанием метана в реагирующей смеси и температурой, при которой осуществляется процесс. Она конкурирует с реакциями (24)–(26) образования формальдегида, протекающими с участием тех же радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ . Понижение температуры должно существеннее отразиться на торможении реакций (24) и (25) образования формальдегида, чем реакций (19) и (20) образования метанола, в силу того, что они протекают с большей энергией активации. Образование формальдегида по реакции (26), скорость которой практически мало зависит от температуры, поскольку требует небольшой энергии активации, контролируется в основном концентрацией кислорода в реагирующей смеси. Следовательно, бедные кислородом смеси должны больше благоприятствовать увеличению в продуктах реакции метанола по отношению к формальдегиду. Поиски параметров процесса по усилению селективности в том или ином направлении должны осуществляться с учетом этих обстоятельств.

Экспериментальные данные, полученные в [5] еще в начале прошлого века, показывают, что повышению селективности процесса по образованию метанола способствуют как изменение соотношения  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  в пользу метана, так и повышение давления реагирующей смеси. Отметим, что при исследовании реакции окисления метана в условиях адиабатического сжатия [6] также установлено, что с повышением степени сжатия, т. е. давления реагирующей смеси, отношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$  возрастает. Однако при этом одновременно увеличивается и температура. Проблема прямого превращения метана в метанол путем его

окисления подробно рассмотрена в работе [7] и по-прежнему остается актуальной [8]. Поиски параметров, имеющих определяющее влияние на протекание процесса в нужном русле, выполненные в данной работе методом численного анализа рассматриваемой модели окислительного превращения метана, позволяют выявить характерные особенности процесса и сделать определенные выводы по этому вопросу. В первую очередь было подробно изучено влияние температуры на протекание процесса в целом и на изменение соотношений выхода целевых продуктов метанола и формальдегида, а также на изменение соотношений таких газообразных продуктов, как  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  — компонентов синтез-газа.

На рис. 1 приведены результаты расчетов параметров  $\alpha = \text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$  и  $\beta = \text{H}_2 : \text{CO}$ , а также концентраций радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$  в интервале температур  $400 \div 900$  °С при давлениях 200 Торр, 1, 10 и 30 атм для стехиометрической реакционной смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ . Видно, что при всех давлениях во всем диапазоне температур концентрация радикалов  $\text{HO}_2$  растет с повышением температуры. Концентрация радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  с повышением температуры при низких давлениях реагирующей смеси (200 Торр и 1 атм) проходит через максимум, а при более высоких давлениях ( $p = 10$  и 30 атм) растет во всем диапазоне температур, как и концентрация радикалов  $\text{HO}_2$ . Показатель  $\alpha$  с изменением температуры проходит через максимум. При повышении давления реагирующей смеси максимум  $\alpha$  достигается при более высокой температуре. Показатель  $\beta$  при низких давлениях, как и  $\alpha$ , также проходит через максимум. Однако при давлениях выше атмосферного с увеличением температуры параметр  $\beta$  непрерывно растет. Его наиболее высокие абсолютные значения получены при низких давлениях (200 Торр и 1 атм). Таким образом, возрастанию соотношения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в пользу  $\text{H}_2$  способствует понижение давления реагирующей смеси.

Во всех изученных диапазонах давлений и температур концентрация формальдегида растет с повышением как температуры, так и давления реагирующей смеси. Как видно из данных рис. 1, *a*, при низком давлении ( $p = 200$  Торр) реагирующей смеси параметр  $\alpha$ , будучи величиной, не превышающей единицу, с повышением температуры несколько растет, достигает максимума при  $T \cong 540$  °С и да-

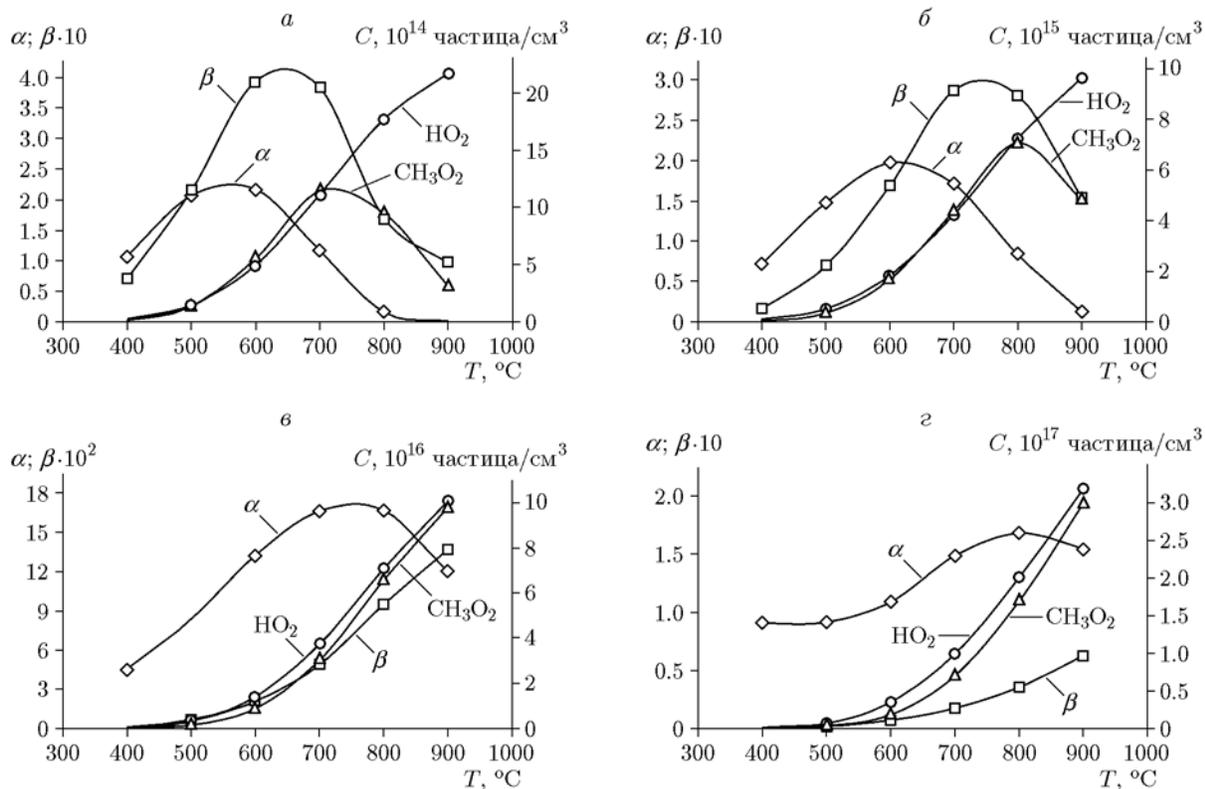


Рис. 1. Зависимости параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и концентраций радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  от температуры: состав реагирующей смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ ; а —  $p = 200$  Торр, б — 1 атм, в — 10 атм, г — 30 атм

лее резко падает. Такое резкое падение  $\alpha$  свидетельствует о том, что образование формальдегида с увеличением температуры сильно превышает образование метанола. С повышением давления реагирующей смеси параметр  $\alpha$  по-прежнему растет, но остается при этом в пределах единицы, а его максимум теперь достигается в области более высоких температур. Концентрация радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  проходит через максимум лишь при пониженных давлениях  $p = 200$  Торр и 1 атм (рис. 1, а, б). При низких давлениях аналогично ведет себя и параметр  $\beta$ , а при повышенных давлениях он непрерывно растет с температурой.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Реакция (17) изомеризации и распада пероксидных радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , источника образования формальдегида с приведенной в модели константой скорости, при пониженных температурах протекает с незначительной скоростью из-за высокой энергии активации ( $E = 40\,000$  ккал/моль) и начинает обеспечивать образование формальдегида только при повышении темпера-

туры. Скорость этой реакции весьма чувствительна к температуре в силу высокой энергии активации. Поэтому после достижения максимума значение  $\alpha$  резко падает, так как скорость реакции (17) при дальнейшем увеличении температуры растет столь же резко.

С повышением давления реагирующей смеси усиливаются также реакции, генерирующие радикалы  $\text{CH}_3$ , которые в быстрой реакции (4) обеспечивают образование радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и компенсируют расход последних. Радикалы  $\text{CH}_3$ , наряду с реакцией зарождения цепей (1), образуются также в ряде элементарных реакций развития цепей — (14), (19), (27), (36), (47), (58), протекание которых усиливается по ходу развития процесса, по мере возрастания концентраций активных центров, участвующих в этих элементарных актах. В результате при  $p = 10$  и 30 атм с повышением температуры наблюдается только рост концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . Для того чтобы проверить справедливость сделанных выводов, были осуществлены расчеты при исключении из модели реакции (17). Результаты, полученные при  $p =$

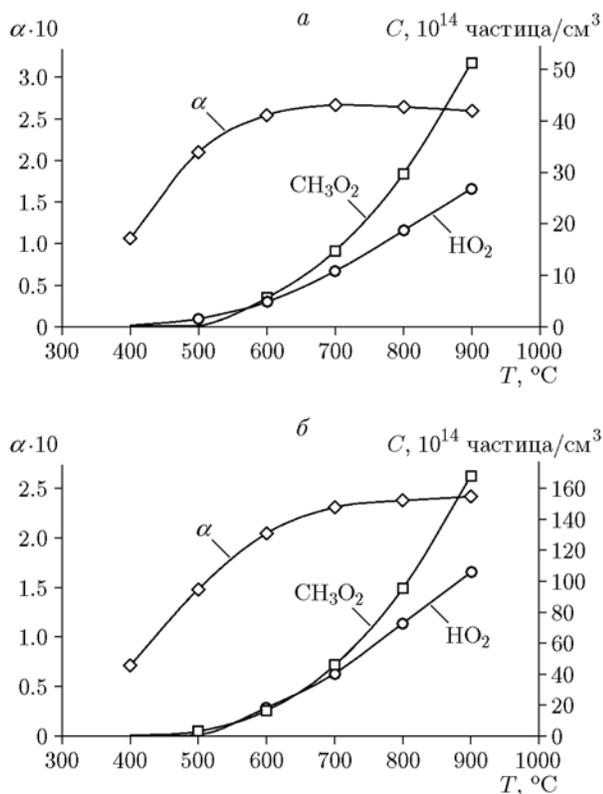
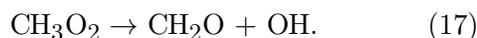


Рис. 2. Зависимости параметра  $\alpha$  и концентраций радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$  от температуры, рассчитанные при исключении из модели реакции (17):

реагирующая смесь  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ ;  $a - p = 200$  Торр,  $b - p = 1$  атм

200 Торр и 1 атм, представлены на рис. 2. Как видим, прохождение концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  через максимум исчезает, а параметр  $\alpha$  после достижения максимума не претерпевает резкого падения.

Наряду с реакциями (24)–(26) радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$  и реакцией (12) квадратичного взаимодействия радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , формальдегид, согласно анализируемой модели, при определенных условиях может также образоваться в реакциях



Однако, как показал кинетический анализ модели [1], при низких температурах и давлениях этого не происходит в силу кинетических характеристик — высокой энергии активации данных элементарных реакций. Исходя из этого, важно установить, как действует на эти реакции повышение температуры и давления реагирующей смеси.

В табл. 2 приведены результаты расчетов при  $T = 800$  °С и  $p = 200$  Торр и 1 атм. Прежде всего надо отметить, что при исключении из модели реакции (3) показатели  $\alpha$  и  $\beta$ , а также концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$  (строки № 1 и 2 п/п) не претерпевают каких-либо

Таблица 2

Концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ , рассчитанные при исключении из модели реакций (3) и (17)

№ п/п	$p$	$\text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{HO}_2$	$\alpha$	$\beta$	Примечания
		молекула/см <sup>3</sup>				
1	200 Торр	$9.50 \cdot 10^{14}$	$1.77 \cdot 10^{15}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$1.69 \cdot 10^{-1}$	Полная модель
		$9.51 \cdot 10^{14}$	$1.79 \cdot 10^{15}$	$1.61 \cdot 10^{-2}$	$8.44 \cdot 10^{-2}$	$k_3 = 0$
2	1 атм	$7.04 \cdot 10^{15}$	$7.24 \cdot 10^{15}$	$8.39 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	Полная модель
		$7.03 \cdot 10^{15}$	$7.19 \cdot 10^{15}$	$9.43 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	$k_3 = 0$
3	200 Торр	$9.50 \cdot 10^{14}$	$1.77 \cdot 10^{15}$	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$1.69 \cdot 10^{-1}$	Полная модель
		$3.00 \cdot 10^{15}$	$1.87 \cdot 10^{16}$	$2.64 \cdot 10^{-1}$	$8.37 \cdot 10^{-1}$	$k_{17} = 0$
4	1 атм	$7.04 \cdot 10^{15}$	$7.24 \cdot 10^{15}$	$8.39 \cdot 10^{-2}$	$2.81 \cdot 10^{-1}$	Полная модель
		$9.58 \cdot 10^{15}$	$7.31 \cdot 10^{15}$	$2.38 \cdot 10^{-1}$	$5.53 \cdot 10^{-1}$	$k_{17} = 0$

Примечание. Состав реагирующей смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ ;  $T = 800$  °С.

Таблица 3

Концентрации  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и параметры  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  
рассчитанные при исключении из модели реакции (12)

№ п/п	$p$ , атм	$T$ , °С	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\alpha$	$\beta$	Примечания
			молекула/см <sup>3</sup>				
1	1	500	$9.37 \cdot 10^{16}$	$1.39 \cdot 10^{16}$	$1.48 \cdot 10^{-1}$	$6.98 \cdot 10^{-2}$	Полная модель
2	1	500	$9.8 \cdot 10^{16}$	$2.72 \cdot 10^{14}$	$2.78 \cdot 10^{-3}$	$8.33 \cdot 10^{-2}$	$k_{12} = 0$
3	1	800	$2.38 \cdot 10^{17}$	$1.56 \cdot 10^{13}$	$6.55 \cdot 10^{-5}$	$4.31 \cdot 10^{-1}$	$k_{12} = 0$
4	30	500	$2.37 \cdot 10^{18}$	$5.0 \cdot 10^{16}$	$2.38 \cdot 10^{-2}$	$2.12 \cdot 10^{-3}$	$k_{12} = 0$
5	30	800	$7.19 \cdot 10^{18}$	$1.37 \cdot 10^{16}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$k_{12} = 0$

Примечание. Состав реагирующей смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$ .

изменений. Иначе говоря, реакция (3) не является источником образования формальдегида даже при повышенных температурах. Однако при этих температурах активизируется реакция (17), для которой в модели приведена константа скорости, полученная теоретически в работе [9]. Так, при исключении ее из модели возрастает концентрация радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$  в силу того, что уменьшается их расход по этому каналу (строки № 3 и 4 п/п). В результате снижается и количество образовавшегося в процессе формальдегида. Как следствие, увеличивается показатель  $\alpha$ .

Еще одним источником образования формальдегида и метанола, минуя реакции радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ , является реакция (12), в которой формальдегид и метанол образуются в равных количествах непосредственно при квадратичном взаимодействии метилпероксидных радикалов друг с другом. О достоверности существования этой реакции, как и реакции (17), в работе [1] были высказаны сомнения. В связи с этим в табл. 3 приведены расчетные данные по влиянию температуры и давления на процесс в условиях исключения этой реакции из рассматриваемой модели. Как видим, во всех случаях параметр  $\alpha$  существенно уменьшается (на порядок): снижается содержание метанола, а количество формальдегида возрастает. Очевидно, при повышенных температурах доля метанола, образующегося по этому каналу, является основной, а не та, что образуется по реакциям (19), (20) даже при повышенных давлениях. Отсюда следует, что в конкуренции реакций (19), (20) с реакциями (24)–(26) при изученных температурах выигрывают последние — реакции образования формальдегида.

Изменению этой конкуренции в пользу образования метанола, очевидно, должно способствовать понижение температуры процесса. При этом остается еще один канал, снабжающий процесс метанолом и формальдегидом в равных количествах. Это реакция рекомбинации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}$ :



которая практически не зависит от температуры. Ее влияние на показатель  $\alpha$  можно ослабить только повышением давления метана, в результате чего усилится реакция (19), уводящая радикалы  $\text{CH}_3\text{O}$  и обеспечивающая образование метанола. В пользу этих соображений свидетельствуют результаты расчетов, которые показывают, что действительно при изменении соотношения  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  в пользу метана, например, в пропорциях 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1 показатель  $\alpha$  при  $T = 500$  °С и  $p = 1$  атм возрастает, принимая значения 0.148, 0.168, 0.227 соответственно. Увеличение доли метана в реагирующей смеси действительно увеличивает соотношение  $\text{CH}_3\text{OH} : \text{CH}_2\text{O}$ , однако оно все еще остается меньше единицы. Между тем в реальном эксперименте, как следует, например, из данных работ [10, 11], показатель  $\alpha$  близок к единице даже при соотношении  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ . Значения концентраций продуктов реакции, а также их соотношений при численном анализе, естественно, определяются константами скоростей элементарных реакций, представленных в анализируемой модели. В силу этого абсолютные значения показателя  $\alpha$  могут отличаться от реально наблюдаемых экспериментальных значений. Расчеты, проводимые численным анализом модели окислительного превра-

Таблица 4

Выход продуктов реакции  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , а также значения параметра  $\alpha$  при различных составах, температурах и давлениях реагирующей смеси

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{атм}$	$\text{CH}_4 : \text{O}_2$	Доля продукта от израсходованного $\text{CH}_4, \%$			$\alpha$	Примечания
				$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$		
1	350	5	37 : 1	3.53	12.42	15.95	0.284	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
2	350	5	37 : 1	2.3	2.11	4.41	1.862	Конец реакции
3	400	5	37 : 1	3.7	17.5	21.2	0.22	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
4	400	5	37 : 1	2.39	3.14	5.53	1.20	Конец реакции
5	350	5	37 : 1	13.40	13.395	26.79	0.934	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
6	350	5	37 : 1	9.4	1.84	11.24	7.57	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
7	400	5	37 : 1	13.25	16.96	30.21	0.784	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
8	400	5	37 : 1	9.93	3.49	13.42	4.501	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
9	400	12	90 : 1	9.182	39.091	48.273	0.232	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
10	400	12	90 : 1	5.25	7.85	13.1	0.111	Конец реакции
11	400	12	90 : 1	36.2	39.1	75.3	0.921	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
12	400	12	90 : 1	21.72	8.78	30.5	3.65	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
13	300	30	227 : 1	11.35	31.75	43.1	0.358	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
14	300	30	227 : 1	6.91	3.06	9.97	2.085	Конец реакции
15	350	30	227 : 1	11.75	42.75	54.5	0.275	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
16	350	30	227 : 1	6.19	5.23	11.42	0.972	Конец реакции
17	400	30	227 : 1	10.74	43.6	54.34	0.246	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
18	400	30	227 : 1	6.43	7.51	13.94	0.857	Конец реакции
19	300	30	227 : 1	30.5	28.75	58.25	1.061	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
20	300	30	227 : 1	22.14	4.79	26.93	4.612	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
21	350	30	227 : 1	38.75	37.5	76.25	1.033	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
22	350	30	227 : 1	26.14	8.21	34.35	3.180	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
23	400	30	227 : 1	36	36.8	72.8	0.978	$k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
24	400	30	227 : 1	24.86	8.26	33.12	3.013	$k_{19}^*, \text{конец реакции}$
25	400	30	1 : 2	0.29	6.87	7.16	0.042	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$

щения метана, позволяют лишь получить ответ на вопрос, как изменятся эти показатели и какой будет направленность процесса в целом с изменением давления, температуры и состава реагирующей смеси.

Увеличение доли  $\text{CH}_4$  в реагирующей смеси способствует усилению протекания реакции (19) образования метанола, а понижение доли кислорода уменьшает образование формальдегида по реакции (26). Эти два обстоя-

тельства способствуют возрастанию  $\alpha$  при изменении соотношения  $\text{CH}_4 : \text{O}_2$  в пользу метана. Как уже отмечалось выше, увеличению соотношения метанол/формальдегид должно способствовать понижение температуры процесса, так как реакции образования метанола (19) и (20) протекают с меньшей энергией активации, чем реакции образования формальдегида (24) и (25). Необходимо отметить, что для константы скорости реак-

Таблица 5

Концентрации  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и параметр  $\alpha$ , рассчитанные при исключении из модели реакции (25)

№ п/п	$T, ^\circ\text{C}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{HO}_2$	$\alpha$	Примечания
		молекула/см <sup>3</sup>						
1	400	$5.81 \cdot 10^{17}$	$1.35 \cdot 10^{17}$	$3.79 \cdot 10^{14}$	$9.98 \cdot 10^{11}$	$3.63 \cdot 10^{14}$	0.232	$(\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
2	400	$1.26 \cdot 10^{17}$	$1.4 \cdot 10^{17}$	—	—	—	0.111	Конец реакции
3	400	$5.4 \cdot 10^{17}$	$2.8 \cdot 10^{17}$	$4.23 \cdot 10^{14}$	$3.17 \cdot 10^{12}$	$3.59 \cdot 10^{14}$	0.518	$k_{25} = 0, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
4	400	$1.23 \cdot 10^{17}$	$3.05 \cdot 10^{17}$	—	—	—	2.48	$k_{25} = 0$ , конец реакции
5	500	$7.26 \cdot 10^{17}$	$1.82 \cdot 10^{17}$	$2.71 \cdot 10^{15}$	$7.09 \cdot 10^{12}$	$1.08 \cdot 10^{15}$	0.251	$k_{25} = 0, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
6	500	$4.20 \cdot 10^{17}$	$1.95 \cdot 10^{17}$	—	—	—	0.464	$k_{25} = 0$ , конец реакции
7	400	$4.28 \cdot 10^{17}$	$9.44 \cdot 10^{17}$	$7.04 \cdot 10^{14}$	$2.17 \cdot 10^{12}$	$2.86 \cdot 10^{14}$	2.21	$k_{25} = 0, k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
8	400	$1.37 \cdot 10^{17}$	$10.1 \cdot 10^{17}$	—	—	—	7.37	$k_{25} = 0, k_{19}^*$ , конец реакции
9	500	$5.93 \cdot 10^{17}$	$5.12 \cdot 10^{17}$	$2.88 \cdot 10^{15}$	$4.59 \cdot 10^{12}$	$8.97 \cdot 10^{14}$	0.863	$k_{25} = 0, k_{19}^*, (\text{CH}_3\text{O}_2)_{\text{max}}$
10	500	$3.89 \cdot 10^{17}$	$5.79 \cdot 10^{17}$	—	—	—	1.488	$k_{25} = 0, k_{19}^*$ , конец реакции

Примечание. Состав реагирующей смеси  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 90 : 1, p_2 = 12$  атм.

ции (19), приведенной в модели, есть и другое значение  $k_{19}^* = 2.19 \cdot 10^{-10} \exp(-15050/RT)$  [см<sup>3</sup> · молекула · с<sup>-1</sup>] [12], с использованием которого также были проведены расчеты по изменению параметра  $\alpha$ . В табл. 4 представлены результаты расчетов для смесей с малым постоянным содержанием кислорода и богатых углеводородом. Расчеты выполнены при различных давлениях и составах реагирующей смеси:  $p_1 = 5$  атм ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 37 : 1$ ),  $p_2 = 12$  атм ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 90 : 1$ ),  $p_3 = 30$  атм ( $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 227 : 1$ ) и различных температурах. Повышение давления во всех случаях осуществлялось за счет увеличения содержания метана в реагирующей смеси при одном и том же постоянном содержании кислорода. Параметр  $\alpha$  рассчитывался как при достижении максимальной концентрации радикалов  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , т. е. при максимальной скорости реакции, так и при завершении процесса, когда кислород был практически полностью израсходован. Расчеты проводились при различных температурах с учетом двух значений константы скорости реакции (19). В табл. 4 приведены также доли формальдегида и метанола от израсходованного метана.

Необходимо отметить, что повышение давления реагирующей смеси в пользу метанола было бы более эффективным, если бы не существовала реакция (25), в которой участвует третья частица М. Это влияние демонстриру-

ют данные табл. 5, рассчитанные при исключении из модели реакции (25). Они получены, в частности, для смеси состава  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 90 : 1$  при  $p_2 = 12$  атм,  $k_{25} = 0$  и  $T = 400$  и  $500$  °С. В таблице представлены результаты с двумя значениями константы скорости реакции (19). При сравнении этих данных с данными табл. 4 (строки 9, 10), полученными при тех же условиях, но с учетом реакции (25) в модели процесса, наглядно видно отрицательное влияние этой реакции на соотношение  $\alpha$ . Тем не менее, факторами, существенно влияющими на селективное превращение метана в метанол в окислительном процессе, являются повышение давления метана в реагирующей смеси и понижение температуры процесса.

Говоря в целом, полученные результаты выявляют следующие закономерности. Повышению показателя  $\alpha$ , т. е. доли превращенного метана в метанол, действительно, способствует рост давления метана при низком содержании кислорода в реагирующей смеси, важным определяющим фактором при этом является температура процесса. Ее понижение способствует повышению  $\alpha$ . Оба эти обстоятельства согласуются с механизмом превращения метана в метанол и формальдегид, в котором определяющую роль играют элементарные реакции образования метанола (19) и (20), конкурирующие с реакциями образования формаль-

дегида (24)–(26). В этой конкуренции эффективность превращения реагирующей смеси выше в пользу метанола в случае замены константы скорости реакции (19) на константу  $k_{19}^*$ . Этот результат также свидетельствует о том, что расчетные результаты по абсолютным значениям действительно могут не совпадать с величинами, наблюдаемыми в реальном эксперименте.

Подход к вопросу селективности с учетом рассмотренных характеристических параметров будет полноценным, если учесть также влияние кинетических факторов. Приведенные в табл. 4 данные получены при двух временах: на стадии достижения максимальной концентрации радикалов  $\text{СН}_3\text{О}_2$  (в области максимальной скорости процесса) и в конце процесса, когда кислород в реагирующей смеси израсходован практически полностью. Они отличаются в определенной мере. Естественно, что параметр  $\alpha$  меняется по ходу процесса. Поэтому для установления оптимальных условий реализации процесса на практике необходимо изучать процесс при разном времени контакта, т. е. при разном времени пребывания реагирующей смеси в реакторе. Такой подход очевидным образом необходим для более достоверного установления условий наиболее селективного осуществления процесса в нужном направлении.

Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что в определенных условиях превращение израсходованного метана в метанол и формальдегид, взятые вместе, может достигать 50 %, а при использовании в расчетах значения  $k_{19}^*$  для реакции (19) — превышать 70 %. Соотношение этих продуктов может существенно превышать единицу при наиболее низких температурах, достигая соответственно значений 4.612 (строка 20 в табл. 4) и 7.57 (строка 6 в табл. 4). Между тем в расчетах, проведенных при тех же условиях ( $T = 400^\circ\text{C}$ ), когда общее давление реагирующей смеси стехиометрического состава  $\text{СН}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$  составляет те же 30 атм, установлено, что показатель  $\alpha$  не превышает 0.042 (строка 25 в табл. 4). Следовательно, высокие показатели по превращению метана в метанол в окислительном процессе могут быть достигнуты при повышении давления за счет метана. Обобщая результаты анализа, представленные в табл. 4, можно заключить, что окислительное превращение может быть эффективным как в плане

получения высокого выхода смеси метанола и формальдегида, так и превращения метана преимущественно в метанол.

Данные по показателю  $\beta$  (соотношение концентраций компонентов синтез-газа  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ), приведенные в табл. 1–3, свидетельствуют, что при изученных условиях осуществления окислительного превращения метана этот показатель не превышает значения  $5.53 \cdot 10^{-1}$  (строка № 4 п/п в табл. 2), которое достигается лишь при исключении из модели реакции (17), т. е. при условии, что в действительности она не протекает. Исходя из этих результатов нам представляется, что поиском режимов горения и воспламенения метана с образованием  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в наилучших соотношениях должно быть посвящено отдельное исследование.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты по кинетическому анализу показывают, что окислительному превращению метана в метанол в режиме медленного горения способствуют понижение температуры процесса и повышение давления метана при возможно низких содержаниях кислорода в реагирующей смеси, необходимых для реализации окислительного процесса. Повышение температуры способствует усилению направленного процесса в сторону образования формальдегида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Манташян А. А., Макарян Э. М., Чарчян А. В. Кинетический анализ превращения метана в режиме медленного горения. I. Ключевые стадии химического механизма // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 5. — С. 3–16.
2. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниязян О. М. Механизм развития цепей в реакции окисления метана // Журн. физ. химии. — 1977. — Т. 51, № 2. — С. 341–344.
3. Mantashyan A. A., Khachatryan L. A., Niazyan O. M., Arsentiev S. D. On the reaction of the peroxy radicals in the process of slow combustion of methane // Combust. Flame. — 1981. — V. 43. — P. 221–227.
4. Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A. SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis // Sandia Nat. Lab. Rep. SAND-87-8248, Livermore, CA, USA. — Available at <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
5. Newitt D. M., Szego P. Slow oxidation at high pressures // Proc. Roy. Soc., London. — 1934. — V. A147. — P. 555–571.

6. **Торчян Г. Г., Манташян А. А., Налбандян А. Б.** Окисление метана в условиях адиабатического сжатия // Армян. хим. журн. — 1974. — Т. 27. — С. 271–278.
7. **Gesser H. D., Hunter Norman R., Prakash Chandra B.** The direct conversion of methane to methanol by controlled oxidation // Chem. Rev. — 1985. — V. 85, N 4. — P. 235–244.
8. **Baozhai Han, Yang Yang, Yanyan Xu, U. J. Etim, Ke Qiao, Benging Xu, Zifeng Yan.** A review of the direct oxidation of methane to methanol // Chin. J. Catal. — 2016. — V. 37, N 8. — P. 1206–1215.
9. **Villano S. M., Hunh L. K., Carstensen H. H., Dean A. M.** High-pressure rate rules for alkyl + O<sub>2</sub> reactions. 1. The dissociation, concerted eliminated and isomerization channels of the alkyl peroxy radical // J. Phys. Chem. A. — 2011. — V. 115, N 46. — P. 13425–13442.
10. **Fisher I. P., Tipper C. F. H.** Oxidation of methane at about 400°C. Part 2 — Role of peroxides and the reaction methyl radicals and oxygen // Trans. Faraday Soc. — 1963. — V. 59. — P. 1174–1179.
11. **Ниязян О. М., Манташян А. А.** О влиянии поверхности реактора на образование метилового спирта в реакции термического окисления метана // Армян. хим. журн. — 1979. — Т. 32, № 6. — С. 421–428.
12. **Wantuck P. J., Oldenborg R. C., Baughcum S. L., Winn K. R.** Direct measurements of methoxy removal rate constants for collisions with CH<sub>4</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, Xe, and CF<sub>4</sub> in the temperature range 673–973 K // Symp. Int. Combust. Proc. — 1989. — V. 22. — P. 973–981.
13. **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.
14. **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, N 35. — P. 7902–7914.
15. **Yu C. L., Wang C., Frenklach M.** Chemical kinetics of methyl oxidation by molecular oxygen // J. Phys. Chem. — 1995. — V. 99. — P. 14377–14387.
16. **Kaiser E. W.** Pressure dependence of the rate constants for the reactions CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> + NO from 3 to 10<sup>4</sup> Torr // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — P. 11681–11688.
17. **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.
18. **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.
19. **Shannon T. W., Harrison A. G.** The reaction of methyl radicals with methyl alcohol // Can. J. Chem. — 1963. — V. 41. — P. 2455–2461.
20. **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.
21. **Tsang W.** Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol // J. Phys. Chem. Ref. — 1987. — V. 16. — P. 471.
22. **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.
23. **Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.** Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I // J. Phys. Chem. Ref. — 1994. — V. 23. — P. 847–1033.
24. **Orlando J. J., Tyndall G. S., Wallington T. J.** The atmospheric chemistry of alkoxy radicals // Chem. Rev. — 2003. — V. 103. — P. 4657–4689.
25. **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.
26. **Warnatz J.** Rate coefficients in the C/H/O system // Combustion Chemistry / W. C. Gardiner, Jr. (Ed.). — N. Y.: Springer-Verlag, 1984.
27. **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.
28. **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 ≤ T ≤ 780 K // J. Phys. Chem. A. — 2000. — V. 104. — P. 10500–10510.
29. **Hong Z., Davidson D. F., Barbour E. A., Hanson R. K.** A new shock tube study of the H + O<sub>2</sub> → 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.
30. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Troe J.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: V. I — Gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species // Atmos. Chem. Phys. — 2004. — V. 4. — P. 1461–1738.

31. **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.
32. **Srinivasan N. K., Su M.-C., Sutherland J. W., Michael J. V.** Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for  $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$  // *J. Phys. Chem. A.* — 2005. — V. 109, N 9. — P. 1857–1863.
33. **De More W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson 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.
34. **Hong Z. K., Vasu S. S., Davidson D. F., Hanson R. K.** Experimental study of the rate of  $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  at high temperatures using the reverse reaction // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114. — P. 5520–5525.
35. **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>.
36. **Humpfer R., Oser H., Grotheer H.-H.** Formation of  $\text{HCOH} + \text{H}_2$  through the reaction  $\text{CH}_3 + \text{OH}$ . Experimental evidence for a hitherto undetected product channel // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1995. — V. 27. — P. 577–595.
37. **Temps F., Wagner H. G.** Rate constants for the reactions of OH-radicals with  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{HCO}$  // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* — 1984. — Bd 88. — S. 415–418.
38. **Miyoshi A., Tsuchiya K., Yamauchi N., Matsui H.** Reactions of atomic oxygen ( $^3\text{P}$ ) with selected alkanes // *Phys. Chem.* — 1994. — V. 98. — P. 11452–11458.
39. **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.
40. **Sutherland J. W., Michael J. V., Pirraglia A. N., Nesbitt F. L., Klemm R. B.** Rate constant for the reaction of  $\text{O}(^3\text{P})$  with  $\text{H}_2$  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.
41. **Hong Z. K., Cook R. D., Davidson D. F., Hanson R. K.** A shock tube study of  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$  using laser absorption of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}$  // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114. — P. 5718–5727.
42. **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.
43. **Friedrichs G., Herbon J. T., Davidson D. F., Hanson R. K.** Quantitative detection of  $\text{HCO}$  behind shock waves. The thermal decomposition of  $\text{HCO}$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 5778–5788.

*Поступила в редакцию 18.10.2018.*

*После доработки 19.11.2018.*

*Принята к публикации 28.11.2018.*