

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.

А. А. МАНТАШЯН, А. А. САРКИСЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VII 1998

Методом математического моделирования проанализирована кинетическая модель механизма цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления метана. Механизм основан на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам и новых представлениях о химическом механизме окисления углеводородов, в котором важную роль играют нелинейные реакции свободных радикалов. Согласно этим представлениям и рассмотренному в данной работе механизму, алкилпероксильные CH_3O_2 радикалы, накапливающиеся в реальном эксперименте в концентрациях, превышающих величину 10^{13} см^{-3} , взаимодействуют между собой с образованием более активных алкоксильных радикалов CH_3O по реакции $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$. Образование основных продуктов окислительного процесса и дальнейшее развитие цепей связаны с реакциями алкоксильных радикалов: $\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$; $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4(\text{RH}) = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3(\text{R})$ и т.д. Данный механизм естественно объясняет также образование метилового спирта, что не предусматривалось в прежних теориях.

Анализируемая модель включает элементарные акты (43 реакции), отражающие основные положения нового механизма.

Полученные результаты подтверждают справедливость новых представлений, соответствуют экспериментальным данным и полностью отражают принципиально важные закономерности поведения стабильных продуктов и свободных радикалов, наблюдаемые на опыте.

Рис. 4, табл. 6, библиографических ссылок 26.

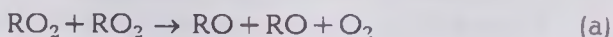
Химический механизм развития цепей и образования промежуточных продуктов в вырожденно-разветвленных цепных реакциях окисления углеводородов представляет принципиальный интерес для теории сложных химических процессов. Практическая важность проблемы определяется необходимостью установления рациональных и высокоселективных путей переработки природного углеводородного сырья и нефтепродуктов в промышленно важные целевые продукты.

На протяжении ряда лет в Институте химической физики Академии наук Армении развивались новые представления о механизме газофазного окисления углеводородов, основанные на прямых экспериментальных данных по свободным радикалам [1,2]. Согласно этим представлениям, образование основных промежуточных продуктов окисления парафиновых углеводородов происходит в реакциях алкоксильных радикалов RO , а не непосредственно из алкилпероксильных радикалов RO_2 , как это было принято считать [3,4]. Экспериментально были обнаружены неожиданно высокие концентрации пероксильных радикалов RO_2 в реакциях термического окисления метана [5], этана [6], пропана [7], превышающие величину 10^{13} см^{-3} , а в холодных пламенах достигающие 10^{14} - 10^{15} см^{-3} [8-10].

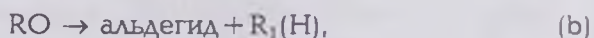
Была выявлена важная роль нелинейных реакций пероксильных радикалов в газофазном окислении углеводородов. Экспериментально измеренная скорость реакции оказалась пропорциональной квадрату концентрации пероксильных радикалов RO_2 :

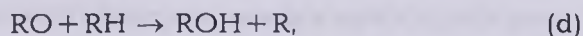
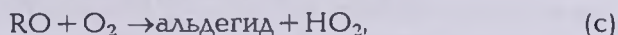
$$W = k (RO_2)^2,$$

что было подтверждено и при более подробном изучении зависимости W от концентрации RO_2 [11,12]. При этом значение константы пропорциональности k соответствует значению константы скорости элементарной реакции [13]:



Эти факты послужили основанием для нового механизма [1,2], объясняющего образование продуктов превращения и дальнейшее развитие цепей с помощью реакций более активных алкоксильных радикалов RO :





В данной работе поставлена цель провести кинетический анализ методом математического моделирования реакции газо-фазного окисления наиболее простого углеводорода — метана, основываясь на этих представлениях и экспериментальных данных по кинетическому поведению свободных радикалов.

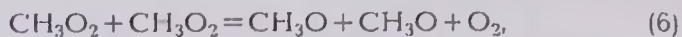
Кинетический анализ позволит на количественном уровне установить адекватность развиваемых представлений экспериментальным данным, полученным в условиях реально протекающего процесса.

Кинетическая модель реакции

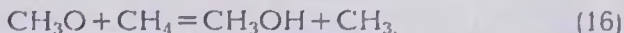
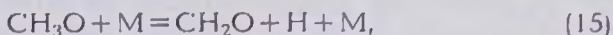
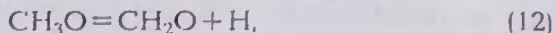
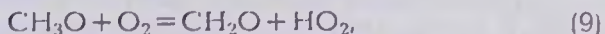
Кинетическая модель цепной вырожденно-разветвленной реакции окисления метана, включающая 43 элементарные стадии, представлена в табл. 1.

Она базируется на рассмотренных выше представлениях и отражает основные стадии цепного процесса. В развитии процесса участвуют 26 компонентов: стабильные молекулярные соединения и свободные радикалы. Соответственно процесс описывается совокупностью такого же числа дифференциальных уравнений. Решение задачи осуществлялось численным методом на ЭВМ.

Константы скоростей элементарных реакций взяты из литературных данных [14-16]. Из множества возможных элементарных стадий в модель включены только те, которые в соответствии с представлениями [1,2,5,12] должны играть принципиально важную роль и достаточно полно отражать ключевые каналы химического превращения. В схему включены также сопряженные с ними реакции, т.е. важнейшие реакции свободных радикалов, возникающих в цепи и обеспечивающих образование основных продуктов реакции. В схему не включены, например, реакции образования муравьиной кислоты, которая также обнаруживается в продуктах окисления метана [17], однако в существенно низких концентрациях. В анализируемой модели важная роль отведена нелинейной реакции CH_3O_2 радикалов

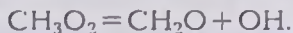


являющейся источником более активных алкоксильных радикалов CH_3O . Образование основных промежуточных продуктов процесса окисления метана — формальдегида и метанола, представлено следующими элементарными реакциями алкоксильных радикалов:



В модель включены также другие возможные реакции этих же радикалов — реакции с промежуточными продуктами и радикалами (реакции 10, 11, 13, 14).

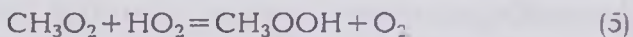
Данный механизм естественно объясняет образование метилового спирта при окислении метана, что не объясняли прежние модели [3, 4], т.к. в их основе лежало предположение о том, что первичные промежуточные продукты образуются непосредственно из пероксильных радикалов:



Для образования метилового спирта не были предусмотрены какие-либо каналы. Между тем, по экспериментальным данным, в частности по данным [17], содержание метилового спирта в продуктах реакции соизмеримо с содержанием формальдегида.

Следует отметить также, что, как показали в дальнейшем прямые эксперименты с применением ЭПР [18], метилпероксильные радикалы в действительности оказались весьма устойчивыми к термическому распаду в широком интервале температур и могут погибать лишь гетерогенно.

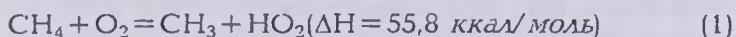
Образование гидроперекиси метила — CH_3OOH в рассматриваемой модели представлено реакцией



В модель включены возможные реакции разветвления (35) — (37), а обрыв цепей, согласно приведенной схеме, проис-

ходит в кинетической области в результате гетерогенных реакций (38)-(43).

Зарождение цепей в модели представлено гомогенной реакцией:



Гетерогенное зарождение цепей при численном моделировании имитировалось путем увеличения константы скорости этой реакции.

С целью выявления роли той или иной элементарной стадии варьировались константы скоростей отдельных элементарных реакций или блока реакций.

Основные расчеты проводились для условий $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$, $P = 117 \text{ Торр}$, $T = 513^\circ\text{C}$, соответствующих условиям работы [17]. Значения констант приведены в табл.1. Производилось сопоставление результатов кинетического анализа методом математического моделирования и экспериментальных данных. В расчетах принималось, что модельная реакция окисления протекает в реакторе объемом 1 л.

Критерием адекватности рассматриваемого механизма реальной действительности служило соответствие результатов расчета экспериментальным данным: общему поведению процесса, кинетическим характеристикам накопления свободных радикалов и стабильных молекулярных продуктов, расходу исходных реагентов и др.

Результаты и их обсуждение

Расчеты, проведенные для $T = 513^\circ\text{C}$, показали, что реакция окисления метана, представленная данной моделью (табл.1), не начинается даже при временах более 10^4 с (т.е. $\approx 2,8 \text{ ч}$). Между тем, в реальном эксперименте при тех же условиях [17] период индукции составляет 4-5 мин, а время реакции — 15-17 мин (10^2 - 10^3 с). Этот результат является следствием того, что гомогенная реакция зарождения цепей (1) с энергией активации $E_1 = 55,8 \text{ ккал/моль}$ в этих условиях не обеспечивает необходимую скорость инициирования цепей и окислительный процесс не реализуется. Действительно, как было показано в серии

Модель окисления метана

№	Реакции	Lg (A)	n	E, ккал/моль
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	13.8	0.0	55.8 (46.5)*
2	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2$	11.5	0.0	0.0
3	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	11.2	0.0	2.8
4	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	13.3	0.0	0.0
5	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	10.7	0.0	-2.6
6	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	11.0	0.0	0.0
7	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	10.3	0.0	0.0
8	$\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{O}_2$	11.0	0.0	31.0
9	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	10.7	0.0	2.6
10	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	11.8	0.0	3.6
11	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	11.2	0.0	4.0
12	$\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	14.0	0.0	21.0
13	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}$	12.4	0.0	9.9
14	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	13.3	0.0	0.0
15	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} = \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	14.8	0.0	22.0
16	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	11.8	0.0	10.9
17	$\text{HCO} = \text{H} + \text{CO}$	10.7	0.0	14.0
18	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	14.4	0.0	16.9
19	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$	13.5	-0.4	0.0
20	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	12.1	0.0	11.0
21	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	11.1	0.0	-1.2
22	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{OH} + \text{CO}_2$	11.0	0.0	22.8
23	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3$	11.2	0.0	21.3
24	$\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	6.9	1.9	2.7
25	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	12.5	0.0	3.3
26	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	12.3	0.0	1.3
27	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	12.1	0.0	0.0
28	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	13.3	2.0	5.1
29	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	12.9	0.0	0.2
30	$\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$	7.2	1.3	-0.8
31	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	15.6	0.0	-1.0
32	$\text{H} + \text{CH}_4 = \text{H}_2 + \text{CH}_3$	13.9	0.0	11.9
33	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	13.0	0.0	6.3
34	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{HCO}$	13.3	0.0	3.7
35	$\text{CH}_3\text{OOH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	14.8	0.0	42.8
36	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$	13.4	0.0	38.1
37	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	17.1	0.0	40.0
38	$\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{X}$	-0.3	0.0	0.0
39	$\text{HO}_2 = \text{Y}$	-0.3	0.0	2.0
40	$\text{CH}_3\text{O} = \text{Z}$	-1.6	0.0	0.0
41	$\text{CH}_3 = \text{W}$	-0.3	0.0	0.0
42	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{G}$	-1.6	0.0	0.0
43	$\text{CH}_3\text{OOH} = \text{J}$	-1.3	0.0	0.0

*Во всех основных расчетах принято $E_1=46,5$ ккал/моль, для имитации гетерогенного зарождения цепей.

Константы скоростей реакций (2)-(11), (13)-(16), (18)-(37) взяты из работы [14], а реакции (12), (17), (38)-(43) — из [16].

Размерности A для бимолекулярной реакции — $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; мономолекулярной — с^{-1} ; тримолекулярной — $\text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

работ, обобщенных в [19], в "бесстеночном реакторе" с лазерным подогревом гомогенное инициирование цепей в углеводород-кислородных смесях с необходимой скоростью протекает лишь при повышенных температурах. На основании этих данных был сделан вывод о том, что при проведении процесса в обычных реакторах инициирование цепей преимущественно происходит гетерогенно, на нагретых стенках реактора. В результате окислительный процесс в обычных реакторах протекает при существенно пониженных температурах — 350 - 500⁰С (в зависимости от углеводорода).

Таблица 2

Изменение периода индукции и времени реакции при различных значениях энергии активации E_1 . CН_4 : $\text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Торр}$; $T=513^{\circ}\text{C}$.

$E_{\text{акт}}, \text{ ккал/моль}$	55,8	47,8	46,8	46,5	45,5
τ индукции, с	-	800	361	300	185
t реакции, с	-	-	980	956,2	855,9

Вариация скорости зарождения цепей путем уменьшения энергии активации реакции (1) показала, что процесс начинает протекать при значениях E_1 ниже 47 ккал/моль. В табл. 2 приводятся полученные в расчетах величины τ периода индукции и t времени практически полного превращения исходной реагирующей смеси при различных значениях E_1 .

Полная кинетика процесса по расходу исходных реагентов, накоплению стабильных промежуточных и конечных продуктов реакции, а также свободных радикалов приводится на рис.1. Данные получены при $E_1=46,5 \text{ ккал/моль}$. Для сравнения на рис.2 приводится кинетика процесса, полученная в эксперименте [17] при тех же условиях реакции. Здесь нет данных по кинетике накопления свободных радикалов, однако имеется экспериментально измеренная максимальная концентрация пероксильных радикалов, которая составляет $\sim 1,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [17].

Сравнение рисунков показывает хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Практически совпадают периоды индукции τ и время процесса t . В согласии находятся также кинетические кривые стабильных продуктов. В частности, наблюдается практическое совпадение максимальных

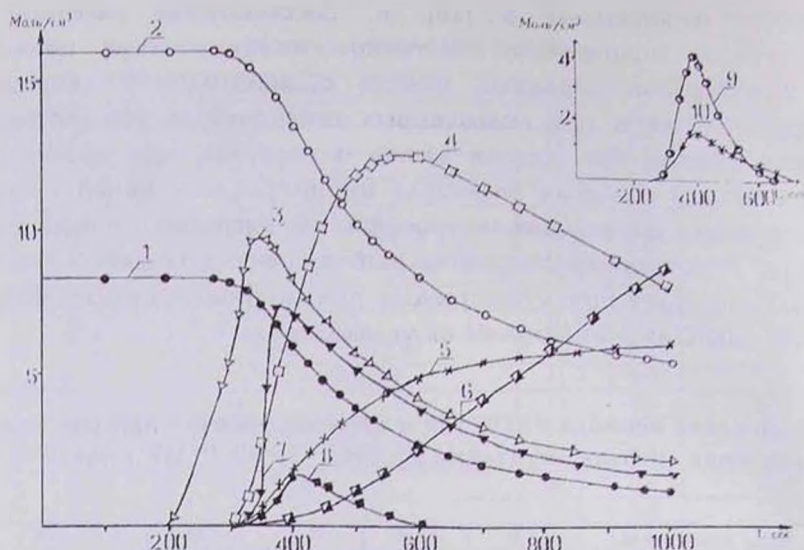


Рис. 1 Кинетика окисления метана при $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$; $P = 117 \text{ Torr}$, и $T = 513^\circ\text{C}$, полученная в результате моделирования реакционной схемы (табл. 1). 1. $\bullet$ — $[\text{CH}_4] \cdot 10^7$; 2.

$\circ$ — $[\text{O}_2] \cdot 10^7$; 3. Δ — $[\text{CH}_2\text{O}] \cdot 10^9$; 4. $\square$ — $[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot 10^9$; 5. $\times$ — $[\text{CO}] \cdot 10^7$; 6. $\blacksquare$ — $[\text{CO}_2] \cdot 10^7$; 7. $\blacktriangledown$ — $[\text{CH}_3\text{O}_2] \cdot 10^{11}$; 8. $\blacksquare$ — $[\text{HO}_2] \cdot 10^{11}$; 9. $\blacklozenge$ — $[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^9$; 10. $\circ$ — $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}] \cdot 10^9$.

концентраций формальдегида, полученных в расчетах (рис.1) и измеренных экспериментальным путем (рис.2). В расчетах и в эксперименте наблюдается одинаковое смещение максимумов кинетических кривых накопления формальдегида и метилового спирта. Совпадают также времена достижения максимальных концентраций этих продуктов (рис.1 и 2). Расчетная концентрация $[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{max}}$ составляет $2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$, что близко к экспериментальным значениям [17]. Из кинетических кривых рис.1 видно, что максимальная концентрация $[\text{CH}_3\text{O}_2]_{\text{max}}$ радикалов выше максимальной концентрации $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$ радикалов. Этот результат также отражает реальную ситуацию и соответствует экспериментальным данным. В работе [20] изучалось изменение соотношений концентраций радикалов (CH_3O_2) и (HO_2) при различных давлениях реагирующей смеси состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$ и различных температурах. В соответствии с результатами этой работы при $P = 117 \text{ Torr}$ и $T = 513^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, для которых проводились наши расчеты, должны преобладать CH_3O_2 радикалы. Согласно экспериментальным данным, концентрации

CH_3O_2 и HO_2 становятся соизмеримыми лишь с повышением давления и температуры. В частности, при $T = 513 - 520^\circ\text{C}$ концентрации CH_3O_2 и HO_2 могут стать соизмеримыми при давлениях дважды, трижды превышающих наши давления.

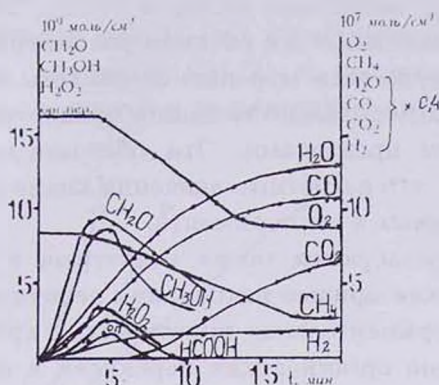


Рис. 2 Кинетика окисления метана при $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Torr}$ и $T = 513^\circ\text{C}$, по экспериментальным данным [17].

Некоторое отличие в расчетных и экспериментальных результатах наблюдается для максимальных концентраций CH_3OH и оксидов углерода — CO и CO_2 . Для более наглядного сравнения расчетные и экспериментальные концентрации этих продуктов приводятся также в табл.3.

Таблица 3

Максимальные концентрации (моль/см³) некоторых продуктов по расчетным и экспериментальным данным.

$\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$; $P=117 \text{ Torr}$, $T=513^\circ\text{C}$.

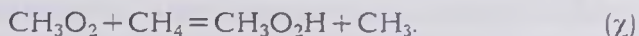
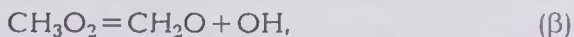
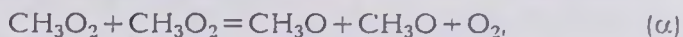
Продукты	CH_3OH	CO	CO_2
Эксперимент	$0,85 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
Расчет	$1,184 \cdot 10^{-8}$	$0,576 \cdot 10^{-6}$	$0,7741 \cdot 10^{-7}$

Наблюдаемое отличие, очевидно, связано с тем, что модель не включает другие возможные реакции образования и расхода этих же продуктов, что имеет место в реальном эксперименте. В результате, как видно из кинетических кривых и данных табл.3, концентрация метанола в ~1,39 раз превышает экспериментальные значения. Вероятно, в эксперименте этот продукт, впрочем как и другие, превращается также гетерогенным

путем, приводя к образованию CO и CO_2 . Последние в реальном эксперименте могут образоваться в результате гомогенного или гетерогенного превращения промежуточных продуктов реакции, а также распада других радикалов, не отраженных в модели (табл.1), таких как HCO_3 и HCO_2 . Образование этих радикалов и возможные их реакции рассмотрены в работе [17] в связи с обнаружением муравьиной кислоты в продуктах реакции, однако в относительно меньших концентрациях по сравнению с другими продуктами. Эти обстоятельства могут быть причиной того, что расчетные значения концентраций CO и CO_2 ниже наблюдаемых в эксперименте.

Неплохо согласуются также расчетные и экспериментальные кинетические кривые накопления перекисей. Можно отметить, что экспериментальная кинетическая кривая (рис.2) отражает накопление органических перекисей в целом, в то время как расчетная (рис.1) относится конкретно к накоплению гидроперекиси метила. Образование последней в модели представлено реакцией (5).

В работах [11, 12] было предпринято подробное изучение закономерностей накопления метилпероксильных радикалов в реакции окисления метана с целью выявления роли каждого из следующих возможных каналов превращения с их участием:



Построение анаморфоз на основе экспериментально измеренных величин показывает [10, 11], что линейная зависимость скорости реакции наблюдается лишь от квадрата концентрации пероксильных радикалов (рис.3) по уравнению

$$W = K\alpha(\text{CH}_3\text{O}_2)^2.$$

Константа скорости реакции (α), полученная из наклона экспериментальной прямой (рис.3), составляет $6 \cdot 10^{11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует рекомендуемой в работах [13,14] величине константы скорости этой реакции, включенной в схему под номером (6).

Построенные зависимости скорости реакции от концентрации CH_3O_2 радикалов в первой степени и от произведения концентраций $(\text{CH}_3\text{O}_2) \cdot (\text{CH}_4)$ в соответствии с уравнениями

$$W = K_\beta(\text{CH}_3\text{O}_2) \text{ и } W = K_\gamma(\text{CH}_3\text{O}_2) \cdot (\text{CH}_4)$$

оказались нелинейными (рис.3). Рис. 3 наглядно демонстрирует, что пероксильные радикалы CH_3O_2 в основном реагируют между собой, не распадаются и не реагируют с метаном.

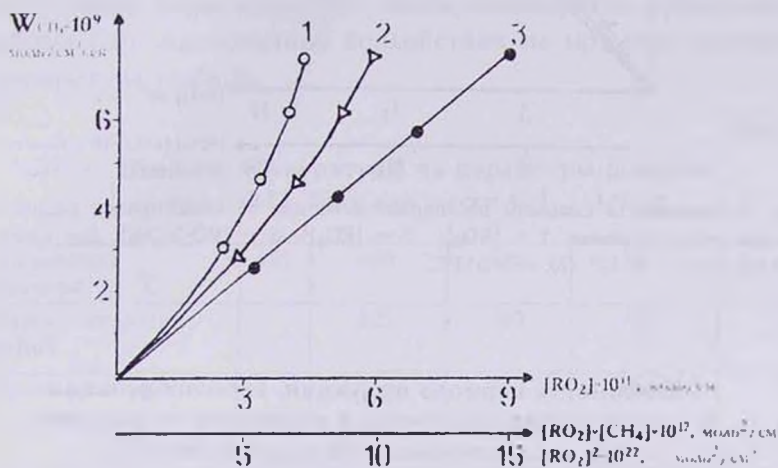


Рис. 3 Зависимость скорости расходования метана от концентрации радикалов по данным [11]: 1 — $[\text{RO}_2]$; 2 — $[\text{RO}_2]^2$; 3 — $[\text{RO}_2] \cdot [\text{CH}_4]$ Для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$; $P = (5,52 - 7,31) \cdot 10^4 \text{ Па}$, и $T = 453^\circ\text{C}$.

Эти зависимости построены также на рис. 4 по данным, полученным в результате моделирования анализируемой схемы реакции окисления метана. В схему заведомо не включены реакции распада CH_3O_2 радикалов и их взаимодействия с метаном. Поэтому и не следовало ожидать линейной зависимости для этих двух случаев. Для построения этих анаморфоз были получены данные по скоростям реакции и концентрациям радикалов при различных давлениях. Данные по влиянию давления на процесс окисления приводятся в табл.4.

Получено соответствие с экспериментальными данными, представленными на рис. 3. Результаты иллюстрируют адекватность анализируемой модели реально протекающему процессу окисления метана. Иначе говоря, модель достаточно полно передает характерные особенности процесса окисления метана.

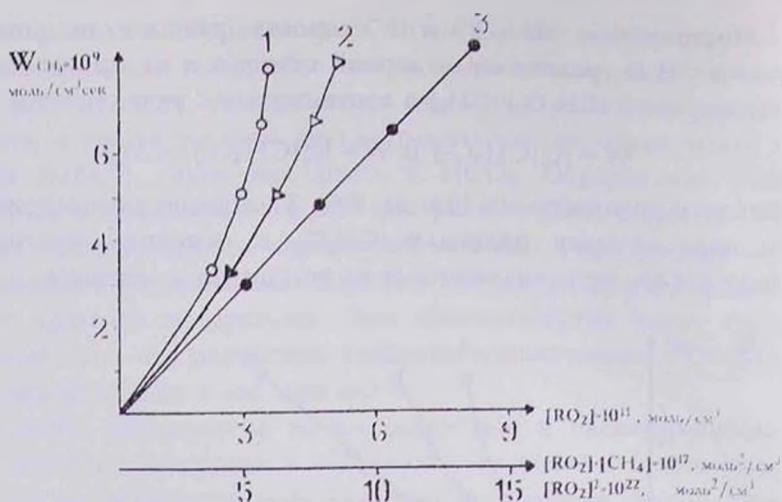


Рис. 4 Зависимость скорости расходования метана от концентрации радикалов по данным моделирования: 1 – $[RO_2]$; 2 – $[RO_2]^2$; 3 – $[RO_2][CH_4]$. Для смеси $CH_4/O_2=1:2$; $P=(5-8) \cdot 10^4$ Па, и $T=513^\circ C$.

Таблица 4

Зависимость периода индукции, времени реакции и концентрации продуктов и радикалов от давления
 $P_{исх}$ исходной смеси $CH_4/O_2=1:2$; $T=513^\circ C$

Изменение давления, <i>Torr</i>	87,7	102,4	117	131,6	146,3	219,4
Период индукции, $\tau_{инд}, ^\circ C$	550	400	300	225	200	100
Время реакции $t_{реак}, ^\circ C$	-	>1000	950	800	660	500
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, <i>моль/см^3</i>						
$H_2O_2 \cdot 10^9$	3,609	4,815	4,115	7,608	9,173	18,45
$H_2O \cdot 10^6$	0,852	0,9533	1,289	1,40	1,607	2,592
$CO \cdot 10^7$	3,338	4,583	5,793	6,428	7,236	10,86
$CO_2 \cdot 10^7$	1,435	3,478	8,293	8,335	1,104	26,34
$CH_2O \cdot 10^9$	6,694	7,898	9,349	10,34	11,57	17,74
$CH_3OH \cdot 10^8$	0,918	1,054	1,184	1,316	1,441	2,056
$HO_2 \cdot 10^{11}$	0,4118	0,5926	1,683	1,7479	2,23	5,178
$CH_3O_2 \cdot 10^{11}$	4,748	5,483	7,041	7,889	8,565	10,76

Вариация исходных параметров — давления (табл.4) и температуры (табл.5) — не выявила никаких противоречий рассматриваемой модели с общими представлениями о цепных реакциях и с экспериментальными данными.

Как видим, с повышением давления реагирующей смеси, как и следовало ожидать, сокращаются время реакции и период индукции (табл.4). Возрастают максимальные концентрации свободных радикалов. Из данных табл.4 следует, что с повышением давления меняется соотношение $(\text{CH}_3\text{O}_2)/(\text{HO}_2)$ в пользу HO_2 радикалов, что также согласуется с результатами работы [20]. Аналогичное воздействие на процесс оказывает и температура (табл.5).

Таблица 5

Влияние температуры на параметры реакции
при $P=117$ Торр для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2=1:2$;

Изменения температур, °C	455	480	513	527	550
Период индукции, $\tau_{\text{инд.}}$ с	-	523	300	72,8	14
Время реакции $t_{\text{реак.}}$ с	-	>1000	950	602	47,4
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, моль/см ³					
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^9$	-	3,736	4,115	6,074	4,13
$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^6$	-	0,9679	1,289	1,531	1,579
$\text{CO} \cdot 10^7$	-	4,667	5,791	5,831	5,872
$\text{CO}_2 \cdot 10^7$	-	0,3439	8,293	19,35	20,41
$\text{CH}_2\text{O} \cdot 10^9$	-	9,374	9,349	10,11	14,19
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^8$	-	1,037	1,184	2,251	3,08
$\text{HO}_2 \cdot 10^{11}$	-	0,344	1,683	6,842	16,89
$\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot 10^{11}$	-	5,845	7,041	12,74	32,61

Повышение температуры, как и следовало ожидать, ускоряет процесс — сокращает время реакции и период индукции, увеличивает выход продуктов, возрастают степень и скорость превращения.

Данные табл. 4 и 5 могут быть предметом более подробного кинетического анализа. Однако здесь не ставится такая задача; эти данные приводятся лишь для проверки и подтверждения основной характеристики анализируемой модели — важной роли нелинейных реакций с участием свободных радикалов.

Для установления влияния на процесс реакций (35)-(37), в которых имеют место разветвления цепей, производилась вариация энергий активаций каждой из них при постоянных исходных значениях двух других (табл.6).

Таблица 6

Зависимости различных параметров реакции от величин энергий активации реакций (35), (36), (37); $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1:2$; $P=117 \text{ Торр}$; $T=513^\circ\text{C}$

Изменения	$E_{35}, \text{ ккал/моль}$			$E_{36}, \text{ ккал/моль}$			$E_{37}, \text{ ккал/моль}$		
	40,8	42,8	44,8	36,1	38,1	40,1	38,0	40,0	41,0
$\tau_{\text{инд}}, \text{ с}$	300	300	300	258	300	328	215	300	400
$t_{\text{реак}}, \text{ с}$	950	956	964	879	956	>1000	411	956	>1000
Максимальные концентрации продуктов и радикалов, моль/см^3									
$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^9$	4,130	4,115	4,055	4,178	4,115	4,098	3,685	4,115	4,663
$\text{H}_2\text{O} \cdot 10^6$	1,290	1,289	1,283	1,305	1,289	1,283	1,525	1,289	0,872
$\text{CO} \cdot 10^7$	5,795	5,791	5,777	5,819	5,791	5,781	5,246	5,791	4,389
$\text{CO}_2 \cdot 10^7$	8,325	8,293	8,163	8,891	8,293	8,093	13,69	8,293	2,03
$\text{CH}_2\text{O} \cdot 10^9$	9,352	9,349	9,337	9,343	9,349	9,351	10,13	9,349	8,734
$\text{CH}_3\text{OH} \cdot 10^8$	1,185	1,184	1,184	1,184	1,184	1,185	1,186	1,184	1,182
$\text{HO}_2 \cdot 10^{11}$	1,708	1,683	1,653	1,745	1,683	1,685	2,369	1,683	1,203
$\text{CH}_3\text{O}_2 \cdot 10^{11}$	7,049	7,041	7,010	7,078	7,041	7,031	7,214	7,041	4,785

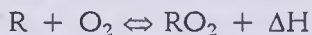
Уменьшение энергии активации реакции E_{35} до 40,8 ккал/моль и увеличение до 44,8 ккал/моль против исходной $E_{35}=42,8 \text{ ккал/моль}$ (использованной в основных расчетах (табл.1)) не приводят к каким-либо изменениям периода индукции, времени реакции, концентраций продуктов и радикалов. Изменения энергий активации реакции (36) в пределах $E_{36}=35-42 \text{ ккал/моль}$ приводят в основном к изменениям периода индукции и времени реакции и мало сказываются на других показателях. Более чувствительным процесс оказывается к реакции (37). В этом случае при $E_{37}>41 \text{ ккал/моль}$ наблюдается сильное увеличение как периода индукции, так и времени реакции, т.е. значительное замедление процесса.

Вариации скоростей реакций (7), (9), (12), (16) и других элементарных актов позволяют установить вклад каждой из них. На конкуренцию этих элементарных реакций естественным образом сказывается изменение температуры, давления и состава исходной реагирующей смеси.

Рассмотрение более детального механизма окисления метана и влияния различных параметров на протекание процесса методом математического моделирования является отдельной задачей. Надо отметить, что анализом механизма медленного горения углеводородов методом математического моделирования занимаются достаточно широко [14-16, 21-25]. Такой анализ будет предметом также наших дальнейших исследований, однако с определенной целью.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволили установить соответствие модели окисления метана, в которой важная роль отведена нелинейным реакциям свободных радикалов, экспериментально наблюдаемым фактам и кинетическим закономерностям процесса. Анализ этой модели методом математического моделирования показывает справедливость механизма окисления метана, согласно которому, образование продуктов связано с различными реакциями алкоксильных радикалов CH_3O . Пероксильные радикалы CH_3O_2 , будучи малоактивными и накапливаясь в значительных концентрациях, лишь взаимодействуют между собой с образованием более активных и реакционноспособных алкоксильных радикалов CH_3O . Результаты данной работы подтверждают новые представления [1,2,5] о механизме окисления углеводородов в целом.

Очевидно, такой механизм может быть справедлив для низкотемпературного окисления, т.е. медленного горения парафиновых углеводородов. Он нарушится при повышенных температурах, когда образование пероксильных радикалов затруднено из-за того, что равновесие в реакции



сдвигается влево. В этих условиях концентрация алкильных радикалов R превалирует над концентрацией пероксильных радикалов RO_2 и поэтому преобладают реакции радикалов R . Как показали исследования, в "бесстеночном реакторе" с лазерным подогревом [19] в результате этих обстоятельств углеводород-кислородная смесь направленно превращается в олефины, т.е. превалируют крекинговые процессы. Однако в случае окисления метана в том же "бесстеночном реакторе" при повышенных температурах процесс протекает с образованием окислительных (кислородсодержащих) продуктов [26]. В

случае окисления метана алкильный (метильный) радикал в силу отсутствия C-C связи трудно распадается и поэтому начинает вступать в другие реакции с кислородом, которые затруднены при низких температурах.

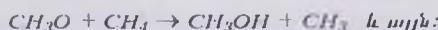
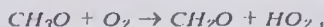
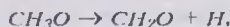
ՄԵԹԱՆԻ ԹԵՐՄԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա.Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Լ.Ա. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ և Ս.Գ. ԱՐՏԵՆՏԵՎ

Մաթեմատիկական մոդելավորման մեթոդով ծրագրավորվել է մեթանի օքսիդացման այլատիպ բյուրավորմամբ չլիմայական ուսակցիայի մեխանիզմի կինետիկական մոդելը: Մեխանիզմը հիմնվում է ազատ ռադիկալներին վերաբերող ռադիկալի փորձարարական տվյալների և ածխածխածինների օքսիդացման քիմիական մեխանիզմին վերաբերող նոր պատկերացումների վրա, ուր կարևոր դեր են խաղում ազատ ռադիկալների ոչ գծային ուսակցիաները: Համաձայն այդ պատկերացումների և տվյալ աշխատանքում զիտարկված մեխանիզմի՝ ալիլրադիկալային ռադիկալները՝ CH_3O_2 , որոնց կուտակման իրական կոնցենտրացիան փորձի ընթացքում գերազանցում է 10^{-13} մոլ՝ արժեքը, փոխազդում են միմյանց հետ, առաջացնելով առավել ակտիվ ալիօքսիդիկալներ CH_3O , ըստ հետևյալ ուսակցիաների.



Օքսիդացման սրբոցիտի հիմնական արգասիքների առաջացումը և չլիմաների հետագա վարքացումը կապված է ալիօքսիդիկալների ուսակցիաների հետ



Տվյալ մեխանիզմը բնականորեն բացատրում է նաև մեթիլ սպիրտի առաջացումը, որը էջեր նախատեսվում են փոքր տեսություններում: Վերլուծվող մոդելը ներ է առնում նվազագույն թվով տարրական ակտեր (43 ուսակցիաներ), որոնք արտացոլում են նոր մեխանիզմի հիմնական գրույթները:

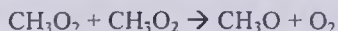
Ստացված արդյունքները հաստատում են նոր պատկերացումների ճշմարտացիությունը, համապատասխանում են փորձարարական տվյալներին և լիովին արտացոլում են կայուն արգասիքների և ազատ ռադիկալների փորձում գիտված վարքագծի սկզբունքներն կարևոր օրինաչափությունները՝ հաստատելով նոր պատկերացումների ճշմարտացիությունը:

MATHEMATICAL MODELING OF THE MECHANISM FOR METHANE THERMAL OXIDATION

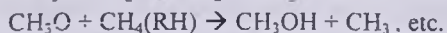
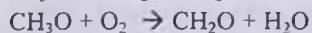
A. A. MANTASHYAN, L. A. SARKISYAN and S. D. ARSENTIEV

The kinetic model of methane oxidation of degenerated-branched chain reaction mechanism was analyzed by the method of mathematical modeling. The

mechanism is based on direct experimental data concerning free radicals and new notions concerning the chemical mechanism for hydrocarbon oxidation where non-linear reactions of free radicals play an important role. In compliance with these notions and the mechanism suggested by the present paper alkylperoxy radicals CH_3O_2 being accumulated during the real experiment in concentrations exceeding the value 10^{13} cm^{-3} , interact with each other resulting in the formation of more active alkoxy radicals:



The formation of oxidation process main products and further development of chains connected with alkoxy radicals reactions:



The present mechanism naturally also the formation of methanol, which was not foreseen by previous theories. The model analyzed, includes a minimal number of elementary acts (43 reactions), reflecting the main statements of new mechanism. The obtained results confirm the justice of new notions, they correspond to experimental data and reflect, on the whole, the principally important kinetic laws of stable products' and free radicals' behaviour observed experimentally, confirming new notions to be true.

Simulation is carried on for the mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; at $P=117$ torr and $T=513^\circ\text{C}$ in correspondence with previously carried out experiments [17]. All the kinetic characteristics of the process coincide practically: the induction period, the exposure time, kinetic data and concentration values on stable products and free radicals. In compliance with [1.2] the experimentally measured rate for the reaction is proportional to peroxy radicals squared order: $V=k[\text{RO}_2]^2$ and this law is observed for various concentrations which is reflected in linear dependence of V from $(\text{RO}_2)^2$, obtained experimentally. V plotted versus (RO_2) and $(\text{RO}_2)(\text{RH})$ do not result in linear dependence neither for experimental nor for simulation data. This fact testifies these reactions to be absent and so they were included in the model discussed. These laws, structured on the basis of experimental data on modeling, are presented on fig. 3 and 4 respectively. They coincide.

So the model of the process consisting of 43 reactions based on mentioned above reactions of peroxy and alkoxy radicals describes sufficiently low temperature oxidation of methane.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [2] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [3] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
- [4] Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
- [5] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М. // Журнал физ. химии, 1977, т.51, №2, с.341.

- [6] *Мантashian А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №1, с.49.
- [7] *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Мантashian А.А.* // Кинетика и катализ, 1976, т.17, вып. 2, с. 304.
- [8] *Гукасян П.С., Мантashian А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, №5, с.789.
- [9] *Мантashian А.А., Гукасян П.С.* // ДАН СССР, 1977, т.234, №2, с. 379.
- [10] *Mantashyan A.A., Bernatosyan S.G., Simonyan T.R.* // Oxidation Communications, 1983, v.5, №1-2, p.207.
- [11] *Мантashian А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т.22, вып.3, с.580.
- [12] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* // Combustion and Flame, 1984, v.43, p. 221.
- [13] *Parkes.* // Intern. J. Chem. Kinet., 1977, v.9, p.451.
- [14] *Веденсев В.И., Карнаух А.А., Мантashian А.А., Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, вып.1 с.8.
- [15] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combustion and Flame, 1986, v. 63, p. 113.
- [16] *WilkR.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Gernansky N.P.,* Western State Section Combustion Institute., 1989, Pullman, Washington, p. 1.
- [17] *Ниязян О.М., Хачатрян Л.А., Мантashian А.А.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №2, с. 114.
- [18] *Саядян А.А., Мантashian А.А., Налбандян А.Б.* // Арм. хим. ж., 1975, т.28, №10, с.767.
- [19] *Mantashyan A.A.* // Combustion and Flame, 1998, v.112, №1/2, p.261.
- [20] *Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Мантashian А.А.* // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №4, с 267.
- [21] *Miller Gary* // Combustion and Flame, 1995, v.101, №1/2, p.101.
- [22] *Basevich V.A.* // Chem.Phys. Report, 1997, v.1, №8-9, p.1502.
- [23] *Kojima Shinji* // Combustion and Flame, 1994, v.99, №1, p.87.
- [24] *Fisher E.* // Combustion and Flame, 1997, v.108, №1/2, p.87.
- [25] *Kang, Ryu, Choi, Kang and Yeo* // Combustion and Flame, 1996, v.108, №1/2, p.129.
- [26] *Мантashian А.А., Хачатрян Л.А., Великян И.В.* // Химическая физика 1993, т.12, №4, с.466.