

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОГО
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ НАБОРА ВСЕХ
ВОЗМОЖНЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ**

А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН и М. А. ЭВИНЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: adolph@ichph.sci.am

Поступило: 14 VI 2018

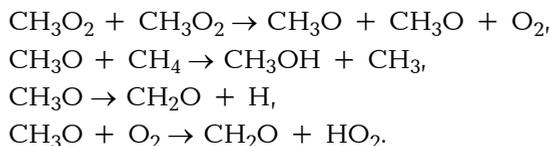
Выполнен численный кинетический анализ химического механизма цепной реакции окислительного превращения метана при 500 °С в режиме медленного горения. Анализ выполнен с учетом полного набора всех возможных элементарных реакций, которые могут участвовать в этом сложном радикально-цепном процессе. Показано, что определяющую роль в развитии процесса играют квадратичные реакции алкилпероксидных радикалов CH_3O_2 и линейные реакции образующихся при этом более активных алкоксильных радикалов CH_3O .

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 44.

Механизм окисления и медленного горения метана, простейшего углеводорода, продолжает оставаться в поле внимания исследователей во всем мире в силу ряда обстоятельств. С позиций теории химического превращения интерес к этому процессу определяется тем, что окисление метана по существу является модельной цепной реакцией с вырожденными разветвлениями цепей. Характерной кинетической особенностью реакции при этом является то, что, в отличие от процессов окисления других углеводородов, процесс в данном случае не осложнен и не сопровождается такими явлениями, как отрицательный температурный коэффициент (ОТК), холодные пламена и осцилляции, которые наблюдаются при окислении других углеводородов. В силу этих обстоятельств кинетический анализ процесса менее сложен для выявления ключевых стадий окислительного превращения углеводорода в режиме медленного горения. Полученные результаты могут иметь

определяющее значение для понимания механизма окисления углеводородов в целом. С практической точки зрения окислительное превращение метана представляет интерес как источник получения таких важных соединений, как метанол, формальдегид и «синтез-газ». Для разработки условий эффективного осуществления процесса в том или ином направлении необходимо достоверное знание детального химического механизма этого сложного радикально-цепного процесса, который характеризуется множеством элементарных реакций с участием атомов и свободных радикалов.

Первые модели механизма, отражающие кинетические особенности окисления метана, в начальном периоде включали небольшое число элементарных актов [1-3]. В последующем выдвигались различные гипотезы относительно элементарных актов, определяющих динамику и химизм этого сложного радикально-цепного процесса. Позже в работах [4-9] были получены первые прямые экспериментальные данные по свободным радикалам и их кинетическому поведению в процессах окисления как метана, так и других углеводородов. В результате было выявлено, что в этих процессах, как и предполагалось, действительно образуются пероксидные радикалы, которые, однако, накапливаются в неожиданно высоких концентрациях, достигающих величин 10^{13} - 10^{14} *частиц/см³* в широком интервале температур: от комнатной (фотохимическое окисление) до температур термического окисления. Эксперименты по изучению механизма окисления различных углеводородов на уровне свободных радикалов показали, что во всех случаях алкилпероксидные радикалы, накапливаясь в столь высоких концентрациях, вступают в квадратичные реакции, взаимодействуя друг с другом, образуя два более активных алкоксильных радикала. Последние ответственны за дальнейшее развитие цепей и образование промежуточных продуктов реакции. Поскольку квадратичная реакция радикалов друг с другом протекает практически без энергии активации, то концентрация пероксидных радикалов, обеспечивающая развитие цепей, мало зависит от температуры процесса и остается неизменной при всех температурах. В результате при окислении метана ключевыми в развитии процесса в целом и образовании продуктов реакции рассматриваются реакции:



На основании этих представлений в работе [10] путем численного анализа было показано, что данный набор элементарных реакций

может отражать основные характеристики цепной реакции окисления метана, наблюдаемые в экспериментах.

В данной работе поставлена задача осуществить кинетический анализ процесса окислительного превращения метана численным методом уже на основе полного набора всех возможных элементарных реакций, которые могут иметь место в этом сложном радикально-цепном процессе. Результаты такого анализа позволят выявить ключевые реакции, определяющие кинетические особенности процесса, и стать основой для разработки условий направленного селективного превращения метана в целевые продукты.

Результаты и их обсуждение

Полный набор всех возможных элементарных реакций, которые могут иметь место в сложном процессе химического превращения метана в окислительном режиме и для которых есть данные по константе скорости, представлены в табл. 1. Их всего 83. Численный кинетический анализ рассматриваемой химической модели проводился с использованием вычислительной программы SENKIN-CHEMKIN II [11]. Рассматривались реагирующие метан-кислородные смеси составов $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$. Кинетический анализ динамики протекания процесса осуществлялся в основном для условий $P = 200 \text{ Torr}$ и $T = 500^\circ\text{C}$. Результаты анализа представлены в табл. 2, где приводятся полученные в расчетах такие характеристики процесса, как период индукции ($\tau_{\text{инд.}}$) и время завершения процесса ($\tau_{\text{реак.}}$), концентрации целевых продуктов реакции (CH_2O , CH_3OH , H_2 , CO), концентрации основных радикалов (CH_3O_2 , CH_3O , HO_2), а также отношения концентраций продуктов реакции $\alpha = [\text{CH}_3\text{OH}] : [\text{CH}_2\text{O}]$ и $\beta = [\text{H}_2] : [\text{CO}]$. Расчеты, проведенные на основе анализируемой модели, показали, что в процессе накапливаются действительно высокие концентрации пероксидных радикалов $10^{14} \text{ частиц/см}^3$, которые фиксировались в отмеченных выше экспериментах на радикальном уровне [4-9].

Расчеты, проведенные для реагирующей смеси при более высоком атмосферном давлении – $P = 760 \text{ Torr}$ и $T = 500^\circ\text{C}$ (строка 2 табл. 2), показали, что характеристики процесса мало изменяются. Кинетические кривые, построенные на основе этих данных, приводятся на рис. 1-3. Они полностью отражают динамику развития процесса. Относительно времени развития процесса, полученного в результате численного кинетического анализа, следует сказать, что оно определяется величинами констант скоростей элементарных реакций, на основе которых проводился расчет, и, естественно, будет в определенной мере отличаться от наблюдаемых в реальном эксперименте. Тем не менее,

расчетные данные полностью характеризуют динамику развития процесса и отражают все характерные особенности динамики развития вырожденно-разветвленной цепной реакции.

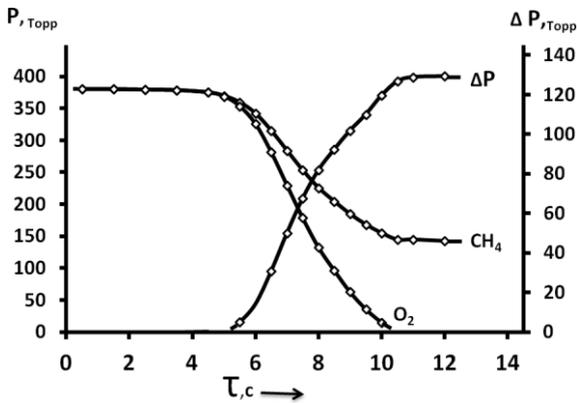


Рис. 1. Кинетика расхода реагентов (CH_4 , O_2) и изменения давления – ΔP . Состав реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ Torr}$.

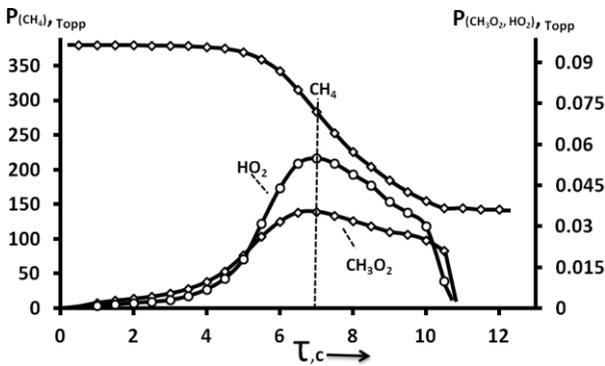


Рис. 2. Кинетика расхода реагентов CH_4 и накопления радикалов CH_3O_2 , HO_2 . Состав реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ Torr}$.

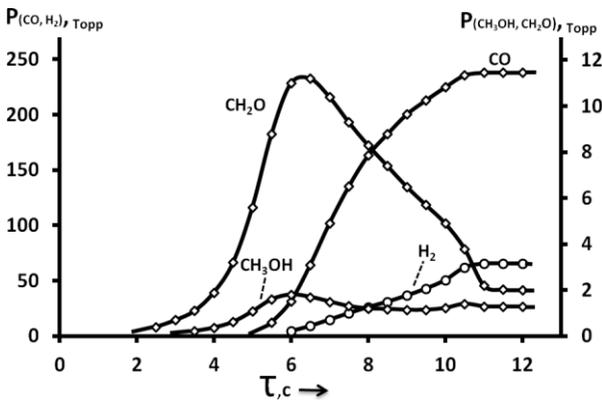


Рис. 3. Кинетика накопления продуктов реакции (CH_2O , CH_3OH , H_2 , CO). Состав реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $T = 500^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ Torr}$.

Установление роли и вклада отдельных каналов в развитии процесса химического превращения метана в проводимом кинетическом анализе осуществлялось путем исключения из анализируемой модели отдельных элементарных реакций.

Для образования формальдегида, который является одним из главных промежуточных продуктов, в модели предусмотрен ряд

каналов. Он может образоваться непосредственно при взаимодействии метильных радикалов CH_3 с кислородом по реакции (3), а также в реакциях радикалов CH_3O_2 по реакциям (12) и (17). Реакция (17) изомеризации и распада пероксидных радикалов обсуждается уже в первых работах по механизму окисления метана [1,3]. Для выявления ее вклада в образование формальдегида в расчетах она была исключена из модели (строка 3 табл. 2). Как видим, в результатах анализа ничего не изменилось по сравнению с результатом, когда в модели присутствуют все 83 реакции. Отсюда следует, что реакция (17) с приведенной в табл. 1 константой скорости [12] в данных условиях ничего не привносит в образование формальдегида. Увеличение константы скорости ее в десять и сто раз также не меняют картину. Изменения в процессе наблюдаются лишь при увеличении константы скорости в тысячу раз (строка 4 табл. 2). Необходимо отметить, что константа скорости этой реакции, приведенная в модели по данным работы [12], получена не экспериментально, а теоретически. К сожалению, в литературе нет экспериментально установленных данных по константе скорости этой реакции. Однако экспериментально установлена константа скорости распада изомеризованной формы этого радикала:



для которой приводится только численная величина $k_{17^1} = 5 \cdot 10^4 \text{ с}$, полученная при $T = 249 \text{ K}$ [13].

Результаты расчета, полученные на основе этой величины константы скорости, показывают, что процесс в этом случае протекает с высокой скоростью образования формальдегида. Образование метилового спирта подавлено (α уменьшилась на четыре порядка). Как видим, результаты, полученные на основе имеющихся данных по константе скорости реакции (17), не позволяют обоснованно судить о протекании и вкладе ее в развитие процесса. Тем не менее, она формально остается в анализируемой модели с константой скорости, которая получена теоретически в работе [12] и представлена в аррениусовской форме.

Источником образования формальдегида из предусмотренных в модели реакций являются не только радикалы CH_3O_2 , но и радикалы CH_3O , образование которых в модели имеет место по нескольким каналам. В частности, эти радикалы образуются в результате распада гидропероксида метила CH_3OOH по реакции

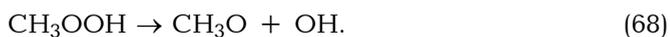


Таблица 1

Набор всех возможных элементарных реакций процесса окислительного превращения метана в режиме медленного горения

№	Реакция	Константа реакции $k = A T^n \exp(-E/RT)$			Порядок	Литература
		A , <i>моль, см, с</i>	n	E , <i>кал/моль</i>		
1	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$	$3.97 \cdot 10^{13}$	0.0	56800.0	2	14
2	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	$7.52 \cdot 10^{12}$	0.0	28200.0	2	15
3	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$1.85 \cdot 10^{12}$	0.0	20260.0	2	16
4	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O_2$	$8.1 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	2	17
5	$CH_3 + CH_2O \rightarrow CH_4 + HCO$	$4.10 \cdot 10^{12}$	0.0	8840.0	2	14
6	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	2	18
7	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$3.60 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	19
8	$CH_3 + H_2O_2 \rightarrow CH_4 + HO_2$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0.0	- 600.0	2	18
9	$CH_3 + M \rightarrow CH_2 + H + M$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0.0	90500.0	2	14
10	$CH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + CH_4$	$2.40 \cdot 10^{11}$	0.0	10400.0	2	20
11	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + CH_3O + O_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0.0	1000.0	2	21
12	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0.0	1000.0	2	21
13	$CH_3O_2 + H_2O_2 \rightarrow CH_3O_2H + HO_2$	$2.40 \cdot 10^{12}$	0.0	9930.0	2	18
14	$CH_3O_2 + CH_4 \rightarrow CH_3 + CH_3OOH$	$1.80 \cdot 10^{11}$	0.0	18500.0	2	18
15	$CH_3O_2 + CH_3OH \rightarrow CH_3O + CH_3OOH$	$1.81 \cdot 10^{12}$	0.0	13700.0	2	22
16	$CH_3O_2 + CH_3O \rightarrow CH_3OOH + CH_2O$	$3.01 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	2	18
17	$CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$2.48 \cdot 10^3$	2.98	40000.0	1	12
18	$CH_3O + CH_4 \rightarrow CH_3OH + CH_3$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0.0	26000.0	2	18
19	$CH_3O_2 + H_2 \rightarrow CH_3OOH + H$	$1.57 \cdot 10^{11}$	0.0	8840.0	2	18
20	$CH_3O + CH_2O \rightarrow HCO + CH_3OH$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0.0	2980.0	2	18

Продолжение таблицы 1

21	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0.0	4060.0	2	22
22	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$3.01 \cdot 10^9$	0.0	2580.0	2	22
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	0.0	2	18
24	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6.80 \cdot 10^{13}$	0.0	26320.0	1	23
25	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$5.42 \cdot 10^{13}$	0.0	13500.0	2	24
26	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$4.70 \cdot 10^{10}$	0.0	2280.0	2	25
27	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.03 \cdot 10^{12}$	0.0	24630.0	2	14
28	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	18
29	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$3.60 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	18
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$2.20 \cdot 10^{11}$	0.0	-1550.0	2	21
31	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.01 \cdot 10^{12}$	0.0	13070.0	2	14
32	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.60 \cdot 10^{10}$	0.0	12570.0	2	22
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.14 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	26
34	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$7.30 \cdot 10^{11}$	0.0	18470.0	2	27
35	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0.0	23700.0	2	27
36	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.77 \cdot 10^{14}$	0.0	13770.0	2	28
37	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	27
38	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	$8.60 \cdot 10^{12}$	0.0	3460.0	2	29
39	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0.0	15500.0	2	30
40	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.95 \cdot 10^{16}$	0.0	0.0	3	31
41	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.99 \cdot 10^{11}$	0.0	14140.0	2	32
42	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.69 \cdot 10^{12}$	0.0	3760.0	2	14
43	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4.28 \cdot 10^{13}$	0.0	1410.0	2	14
44	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.20 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	2	18
45	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	22

Продолжение таблицы 1

46	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	22
47	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$5.70 \cdot 10^{13}$	0.0	8200.0	2	33
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	0.0	2	19
49	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	34
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	0.0	2	31
51	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.30 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	35
52	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$8.50 \cdot 10^{10}$	0.0	0.0	2	36
53	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0.0	1700.0	2	27
54	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	$1.86 \cdot 10^{12}$	0.0	720.0	2	21
55	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	37
56	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4.60 \cdot 10^{12}$	0.0	4170.0	2	31
57	$\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0.0	0.0	2	38
58	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$2.83 \cdot 10^{14}$	0.0	12930	2	39
59	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8.40 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	14
60	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	18
61	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0.0	3080.0	2	18
62	$\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	22
63	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0.0	4690.0	2	27
64	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$9.81 \cdot 10^{12}$	0.0	4510.0	2	40
65	$\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	14
66	$\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	2	14
67	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$4.30 \cdot 10^{13}$	0.0	10430.0	2	41
68	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$6.00 \cdot 10^{14}$	0.0	42280.0	2	24
69	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0.0	48500.0	1	14
70	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$9.31 \cdot 10^{15}$	0.0	42110.0	2	42
71	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$5.80 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	21

Продолжение таблицы 1

72	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	$8.00 \cdot 10^{15}$	0.0	53500.0	2	15
73	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CHO} + \text{H} + \text{M}$	$1.26 \cdot 10^{16}$	0.0	77860.0	2	14
74	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$	$5.65 \cdot 10^{15}$	0.0	69550.0	2	43
75	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OOH}$	$1.98 \cdot 10^{12}$	0.0	11660.0	2	18
76	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$3.99 \cdot 10^{13}$	0.0	15520.0	2	44
77	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$3.10 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	2	21
78	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	$7.94 \cdot 10^{-1}$	0.0	0.0		
79	$\text{HO}_2 \rightarrow 0.5\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{O}_2$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	0.0	20000.0		
80	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow 0.5\text{C}_2\text{H}_6 + 0.5\text{O}_2$	$2.51 \cdot 10^{-2}$	0.0	0.0		
81	$\text{CH}_3 \rightarrow 0.5\text{C}_2\text{H}_6$	$5.01 \cdot 10^1$	0.0	0.0		
82	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow 0.5\text{C}_2\text{H}_6 + 0.5\text{H}_2\text{O} + 0.75\text{O}_2$	$1.00 \cdot 10^{10}$	0.0	40000.0		
83	$\text{OH} \rightarrow 0.5\text{H}_2\text{O}_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0.0	0.0		

Таблица 2

Результаты кинетического анализа процесса окислительного превращения метана в режиме медленного горения

№	Время индукции $\tau_{\text{инд}}$ и завершения процесса $\tau_{\text{реак}}$, с		Концентрации продуктов реакции и свободных радикалов, молек/см ³							α	β	Примечания
	$\tau_{\text{инд}}$	$\tau_{\text{реак}}$	CH ₂ O	CH ₃ OH	CO	H ₂	CH ₃ O ₂	CH ₃ O	HO ₂			
1	12.04	32.69	3.59•10 ¹⁶	8.21•10 ¹⁵	2.09•10 ¹⁷	7.56•10 ¹⁶	1.78•10 ¹⁴	3.56•10 ¹⁰	1.94•10 ¹⁴	2.29•10 ⁻¹	3.62•10 ⁻¹	
2	5.75	11.5	1.34•10 ¹⁷	2.00•10 ¹⁶	7.68•10 ¹⁷	1.10•10 ¹⁷	4.19•10 ¹⁴	2.98•10 ¹¹	6.34•10 ¹⁴	1.47•10 ⁻¹	1.43•10 ⁻¹	P = 760 Торр
3	12.28	33.46	3.63•10 ¹⁶	8.39•10 ¹⁵	1.92•10 ¹⁷	7.04•10 ¹⁶	1.78•10 ¹⁴	3.55•10 ¹⁰	1.93•10 ¹⁴	2.31•10 ⁻¹	3.67•10 ⁻¹	k17 = 0
4	24.31	33.80	4.20•10 ¹⁶	9.79•10 ¹³	2.55•10 ¹⁷	1.07•10 ¹⁶	2.28•10 ¹³	3.39•10 ⁹	1.85•10 ¹⁴	2.33•10 ⁻³	4.20•10 ⁻²	k17 × 1000
5	27.65	38.00	4.24•10 ¹⁶	1.43•10 ¹²	2.60•10 ¹⁷	5.53•10 ¹⁵	2.14•10 ¹²	4.82•10 ⁸	1.73•10 ¹⁴	3.36•10 ⁻⁵	2.13•10 ⁻²	k17 = 5.0•10 ⁴ , c ⁻¹
6	79.33	136.47	9.80•10 ¹⁵	5.23•10 ¹⁵	3.76•10 ¹⁷	7.96•10 ¹⁶	9.43•10 ¹³	3.63•10 ⁹	6.86•10 ¹³	5.34•10 ⁻¹	2.13•10 ⁻¹	k68 = 0
7	20.25	45.81	3.09•10 ¹⁶	1.15•10 ¹⁶	5.99•10 ¹⁶	1.95•10 ¹⁶	1.64•10 ¹⁴	1.54•10 ¹⁰	1.20•10 ¹⁴	3.72•10 ⁻¹	3.26•10 ⁻¹	k11 = 0
8	4.00	12.70	3.74•10 ¹⁶	4.11•10 ¹³	7.94•10 ¹⁶	3.90•10 ¹⁶	2.98•10 ¹⁴	7.20•10 ¹⁰	2.48•10 ¹⁴	1.10•10 ⁻³	4.91•10 ⁻¹	k12 = 0
9	2.50	7.80	1.30•10 ¹⁶	6.80•10 ¹²	4.55•10 ¹⁵	4.04•10 ¹⁵	2.22•10 ¹⁵	1.58•10 ¹¹	1.58•10 ¹⁴	5.23•10 ⁻⁴	8.88•10 ⁻¹	k 11,12 = 0
10	2.60	7.80	1.30•10 ¹⁶	6.80•10 ¹²	4.55•10 ¹⁵	4.04•10 ¹⁵	2.22•10 ¹⁵	1.58•10 ¹¹	1.58•10 ¹⁴	5.23•10 ⁻⁴	8.88•10 ⁻¹	k 3,11,12 = 0
11	12.04	32.59	3.62•10 ¹⁶	8.30•10 ¹⁵	1.89•10 ¹⁷	6.84•10 ¹⁶	1.74•10 ¹⁴	3.54•10 ¹⁰	1.93•10 ¹⁴	2.29•10 ⁻¹	3.62•10 ⁻¹	k72 = 0
12	150.25	238.31	2.12•10 ¹⁵	1.15•10 ¹⁵	2.84•10 ¹⁷	3.88•10 ¹⁶	5.57•10 ¹³	1.24•10 ⁹	6.60•10 ¹³	5.42•10 ⁻¹	1.37•10 ⁻¹	k68,69,70,72 = 0

$$\alpha = [\text{CH}_3\text{OH}]:[\text{CH}_2\text{O}], \beta = [\text{H}_2]:[\text{CO}]$$

Исключение реакции (68) из модели (строка 6 табл. 2) приводит к резкому возрастанию периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ и времени развития процесса $\tau_{\text{реак}}$. В целом, что свидетельствует о ее важном вкладе в развитие цепей, т.к. она является источником размножения активных центров. Гидропероксид метила образуется в ряде реакций (13)–(16), (30). Процесс образования CH_3OOH по реакции (30), в частности, из двух малоактивных пероксидных радикалов CH_3O_2 и HO_2 с дальнейшим распадом его на два активных радикала CH_3O и OH , по существу является процессом положительного взаимодействия цепей. Исключение этого процесса из модели, как мы видим, приводит к замедлению процесса, начиная с периода индукции.

Другим источником радикалов CH_3O , а также образования CH_2O и CH_3OH являются квадратичные реакции радикалов CH_3O_2 – (11) и (12). Радикал CH_3O может образоваться также по реакции (2) – прямого взаимодействия радикалов CH_3 с O_2 . Однако протекание последней при $T = 500^\circ\text{C}$ маловероятно, т.к. требует высокую энергию активации ($E = 28\text{--}30$ ккал/моль), и поэтому при $T = 500^\circ\text{C}$ должна уступать реакции (4) образования пероксидных радикалов CH_3O_2 . Она протекает с нулевой энергией активации, и поэтому должна всецело уводить радикалы CH_3 . Таким образом, образующиеся в окислительном процессе радикалы CH_3 должны быстро переходить в радикалы CH_3O_2 , последующие реакции которых и должны определять дальнейшее развитие цепей и образование продуктов. Исходя из этого вкладом реакции (2) в развитие окислительного превращения метана в наших условиях можно пренебречь.

Исключение реакции (11) как источника образования радикалов CH_3O приводит к некоторому замедлению процесса и небольшому возрастанию концентрации CH_3OH , а также концентраций радикалов CH_3O_2 и CH_3O (строка 7 табл. 2). Концентрация метилового спирта существенно снижается, если из модели исключить реакцию (12) (строка 8 табл.2). При этом примерно на два порядка уменьшается показатель α . Соотношение концентраций CH_2O и CH_3OH еще резко меняется при исключении из модели, наряду с реакцией (11), также реакции (12) (строка 9 табл. 2). Важно отметить, что если вместе с реакциями (11) и (12) из модели исключить реакцию (3)



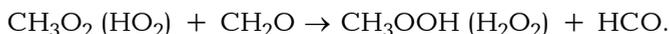
которая часто рассматривается как основной канал образования формальдегида в процессе окисления метана, то в показателях процесса ничего не меняется (строка 10 табл. 2). Это означает, что она не может конкурировать с другими каналами, приводящими к образованию формальдегида.

Принято считать, что формальдегид является главным промежуточным продуктом, ответственным за вырожденное разветвление цепей по реакции

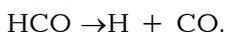
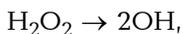


Однако исключение ее из модели не оказывает какого-либо влияния на протекание процесса (строка 11 табл. 2).

Процесс сильно затормаживается, если из модели исключить реакции (68)-(70) (строка 12 табл. 2). Это реакции распада пероксидов CH_3OON и H_2O_2 , которые могут образоваться в результате реакций радикалов CH_3O_2 и НО_2 с исходными реагентами, промежуточными продуктами, а также при взаимодействии друг с другом. Важными являются реакции пероксидных радикалов с формальдегидом, которые, по сути, являются стартовыми в процессе разветвления цепей. В результате образуются пероксид и новый радикал. Пероксид затем распадается, образуя два радикала. В итоге реакция пероксидного радикала с формальдегидом приведет к образованию трех радикалов:



Затем следуют реакции:



Важно отметить, что в то же время реакции других, не пероксидных радикалов, с формальдегидом являются просто реакциями продолжения цепи.

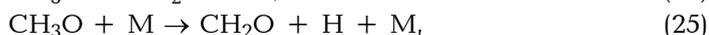
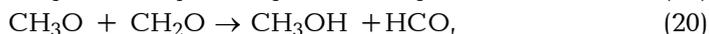
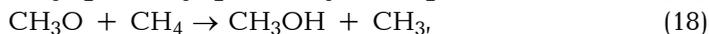
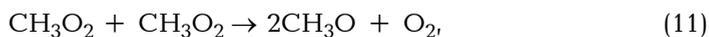
Таким образом, полученные результаты приводят к выводу, что вырожденное разветвление цепей является сложным процессом, состоящим из нескольких стадий, а не единичным элементарным актом, как это было принято считать. В качестве реакции разветвления в модели представлена также элементарная реакция



которая в цепной реакции окисления водорода является основной реакцией разветвления цепей. Ее исключение из анализируемой модели не оказывает какого-либо влияния на протекание процесса. В процессе окисления метана атомы водорода быстрее расходуются в ряде других элементарных реакций, конкурирующих с реакцией (39), поэтому ее вклад в процесс разветвления цепей оказывается неощутимым.

Таким образом, кинетический анализ показывает, что окислительное превращение метана в режиме медленного горения является сложной вырожденно-разветвленной реакцией, в которой, действительно, в соответствии с экспериментальными данными по свободным радикалам

важную роль играют нелинейные – квадратичные реакции алкилпероксидных радикалов. Это реакции:



Относительно реакции (12), в которой квадратичное взаимодействие пероксидных радикалов в одном акте без промежуточного образования радикалов CH_3O приводит к образованию CH_2O и CH_3OH



трудно судить однозначно. Легче предположить, что это брутто-реакция, представляющая последовательное протекание двух реакций:



и протекающей вслед за ней



Однако во всех случаях важным выводом, который следует из результатов кинетического анализа рассматриваемой модели, охватывающей все возможные элементарные реакции, которые могут протекать в этом сложном процессе, является то, что образование промежуточных продуктов в цепной реакции окисления метана имеет место в результате реакций метилпероксидных радикалов CH_3O_2 . Последние, накапливаясь в высоких концентрациях, взаимодействуют друг с другом в квадратичных реакциях с образованием радикалов CH_3O , обеспечивая тем самым образование таких продуктов реакции, как формальдегид и метанол. В другой нелинейной реакции радикалов CH_3O_2 с радикалами HO_2 может образоваться гидропероксид метила CH_3OOH , который, распадаясь, образует те же радикалы CH_3O – источник формальдегида и метанола.

Другие обсуждаемые в литературе каналы образования этих продуктов, как показал кинетический анализ, в процессе медленного горения метана со значимой скоростью не протекают. В этом режиме процесса метильные радикалы CH_3 , возникающие в актах зарождения и развития цепей, быстро переходят в метилпероксидные радикалы CH_3O_2 . Другие реакции взаимодействия радикалов CH_3 с кислородом (2), (3) оказываются вне конкуренции с реакцией (4).

Образование водорода и монооксида углерода — компонентов синтез-газа — имеет место в результате дальнейшего превращения формальдегида.

Полученные результаты кинетического анализа химического механизма превращения метана в режиме медленного горения позволяют подойти к научно-обоснованному подбору режимов направленного осуществления процесса в том или ином направлении. Например, важно установить, как должно влиять изменение температуры процесса на параметры α и β .

На рис. 4 представлена зависимость параметра α — показателя направленного превращения метана в метанол, от температуры: когда в модели процесса участвуют все 83 элементарные реакции и когда из модели исключена реакция (12). В отсутствие реакции (12) основным источником образования метанола и формальдегида являются реакции (19)-(27) метоксильных радикалов CH_3O , которые, в свою очередь, образуются в реакциях (12) и (68). Понижение температуры должно более эффективно способствовать торможению образования формальдегида по каналам (24), (25), чем образованию метанола по каналам (19)-(22). В результате, как это следует из данных, представленных на рис. 4, показатель α возрастает примерно на порядок при понижении температуры от 500 до 380 °С. В то же время, если реакция (12) не исключена из модели, показатель α в том же интервале температур уменьшается всего в 2-2,5 раза. При этом абсолютные величины α на два порядка выше, т.к. реакция (12) снабжает процесс формальдегидом и метанолом в равных количествах, и только к этому добавляется все, что привносит реакция (11) в результате последующих реакций радикалов CH_3O .

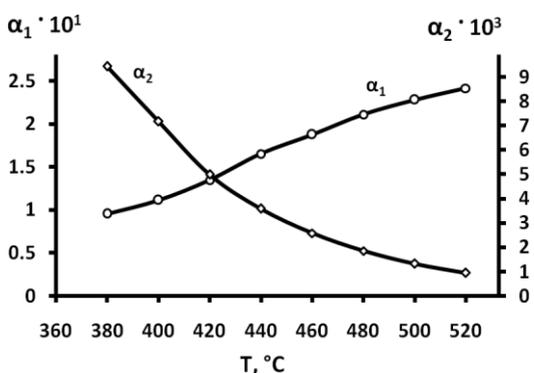


Рис. 4. Изменение параметра $\alpha = [\text{CH}_3\text{OH}]:[\text{CH}_2\text{O}]$ с температурой: α_1 — в условиях протекания набора всех 83 реакций; α_2 — при исключении реакции (12) из модели. Состав реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 200$ Торр.

Другой параметр β , характеризующий отношение концентраций водорода и монооксида углерода — компонентов синтез-газа, образующихся в процессе с повышением температуры, возрастает, и

исключение реакции (12) практически не влияет на эту характеристику процесса (рис. 5).

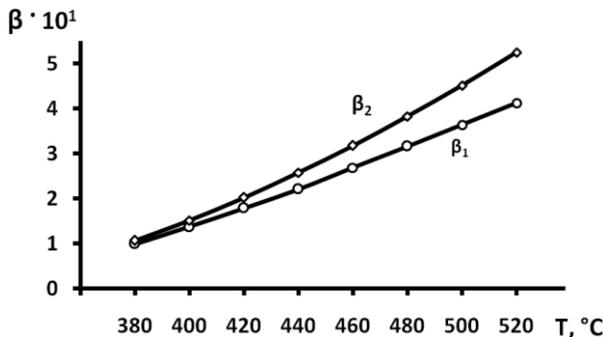


Рис. 5. Изменение параметра $\beta = [H_2]:[CO]$ с температурой: β_1 – в условиях протекания набора всех 83 реакций; β_2 – при исключении реакции (12) из модели. Состав реагирующей смеси $CH_4:O_2 = 1:1$, $P = 200 \text{ Торр}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для установления оптимальных условий осуществления окислительного превращения метана в том или ином направлении, необходимы подробные исследования по определению параметрических характеристик процесса.

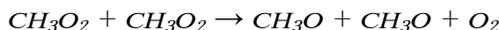
Основной вывод, который следует из кинетического анализа окислительного превращения метана, следующий: метильные радикалы, которые возникают в стадии зарождения цепей, а затем и при дальнейшем продолжении цепей, с высокой скоростью переходят в метилпероксидные радикалы CH_3O_2 . Дальнейшими реакциями этих и образующихся при их квадратичном взаимодействии метоксильных радикалов, в основном, определяются развитие всего окислительного процесса и образование основных продуктов реакции в режиме медленного горения.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԱԳԻԿԱԼԱՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱՆԱԼԻԶԸ, ՆԻՄՆՎԱԾ ԲՈՒՈՐ ՆՆԱՐԱՎՈՐ ՏԱՐԲԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՆԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎՐԱ

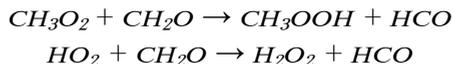
Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Մ. Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ

Իրականացվել է մեթանի օքսիդացման ռադիկալաշղթայական պրոցեսի կինետիկական անալիզ թվային եղանակով:

Կինետիկական անալիզը ցույց է տալիս, որ նախկինում ստացված ռադիկալների վերաբերյալ էքսպերիմենտալ տվյալներին համապատասխան պրոցեսում առաջանում են CH_3O_2 և HO_2 պերօքսիդային ռադիկալների բարձր կոնցենտրացիաները, հասնելով 10^{13} - 10^{14} ռադիկալ/սմ³ արժեքների: Այդ ռադիկալների ռեակցիաները մեթանի օքսիդացման պրոցեսում ունեն սկզբունքային դերակատարում: Կուտակվելով այդքան բարձր կոնցենտրացիաներով՝ ալիլ-պերօքսիդային ռադիկալները փոխազդում են միմյանց հետ քառակուսային ռեակցիայով, առաջացնելով ակտիվ մեթօքսի ռադիկալներ



CH₃OH և CH₂O արգասիքների առաջացումը, ինչպես նաև շղթաների հետագա զարգացումները իրականանում են այդ ռադիկալների ռեակցիաների հետագա զարգացումներով: Շղթաների ճյուղավորումը իրականացվում է բարդ պրոցեսում, կապված CH₃O₂ և HO₂ ռադիկալների ռեակցիայի ակտիվ արգասիքի ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդման ռեակցիաներով՝



Առաջացած արգասիքների և HCO ռադիկալի տարալուծումը բերում է նոր ակտիվ կենտրոնների՝ OH և H առաջացման: Այս ռեակցիաների արդյունքում CH₃O₂ կամ HO₂ ակտիվ կենտրոնը, մտնելով CH₂O-ի հետ ռեակցիայի մեջ, բերում է երեք ակտիվ կենտրոնների առաջացման: Արդյունքում իրականանում է շղթաների ճյուղավորում:

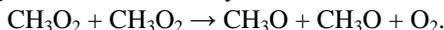
KINETIC ANALYSIS OF THE MECHANISM OF RADICAL-CHAIN PROCESS OF METHANE OXIDATION BASED ON THE SET OF ALL POSSIBLE ELEMENTARY REACTIONS

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN and M. A. EVINYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: adolph@ichph.sci.am

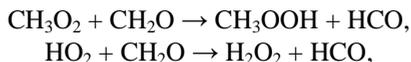
A numerical kinetic analysis of the mechanism of the radical chain process of oxidative conversion of methane was carried out on the basis of a complete set of all possible elementary reactions that could take place in this complex chemical process.

Kinetic analysis showed that, in accordance with the previously established experimental data on free radicals obtained during the oxidation of hydrocarbons, peroxide radicals CH₃O₂ and HO₂ were formed in the process at high concentrations reaching 10¹³-10¹⁴ radicals/cm³. The reactions of these radicals play a key role in the development of the chain reaction of methane oxidation. Accumulating at such high concentrations, they - alkylperoxide radicals enter into quadratic reactions of interaction with each other forming more active methoxy radicals



The formation of products such as CH₃OH and CH₂O and the further development of chains are associated with further reactions of these radicals.

The branching of chains is a complex process and is associated with the reactions of peroxide radicals CH₃O₂ and HO₂ with the active reaction intermediate formaldehyde



and the further decomposition of the formed products and HCO radical with the formation of active centers the OH and H. As a result of these reactions, the active center of CH₃O₂ or HO₂ reacting with CH₂O leads to the formation of three active centers.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958, с. 568.

- [2] Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968, с. 92.
- [3] Епиколорупан N.S. Kinetics and mechanism of methane oxidation. / 7-th Symposium on Combustion, Butter Werths, London. 1959, p. 157.
- [4] Манташян А.А., Бейбутян М.А., Саакян А.С., Налбандян А.Б // ДАН СССР, 1972, т. 202, №6, с. 120.
- [5] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М // Журнал физической химии, 1977, т. 51, № 2. с. 341.
- [6] Манташян А.А., Арсентьев С.Д // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 898.
- [7] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Арсентьев С.Д. // Кинетика и катализ. 1981, т. 22, № 3, с. 580.
- [8] Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №4, с.267.
- [9] Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А. // Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, №5, с. 789.
- [10] Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A. // Chem.Phys. Reports, 2000, v. 19, №2, p. 419.
- [11] 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 Report SAND-87-8248, Livermore, CA (USA) (available at <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>)
- [12] Villano S.M., Huynh L.K., Carstensen H.H., Dean A.M. // J. Phys. Chem. A, 2011, v. 115 (46), p. 13425.
- [13] Vaghjiani G.L., A.R. Ravishankara. // J. Phys. Chem., 1989a, v. 93, p.1948.
- [14] 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. // J. Phys. Chem. Ref., 1992, v. 21, p. 411.
- [15] Srinivasan N.K; Su M.C, Sutherland J.W., Michael J.V. // J. Phys. Chem. A, 2005, v. 109, p. 7902.
- [16] Yu C.L., Wang C., Frenklach M. // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, p. 14377.
- [17] Kaiser E.W. // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 11681.
- [18] Tsang, W., Hampson, R.F. //J. Phys. Chem. Ref., 1986. v. 15. p. 1087.
- [19] Klippenstein S.J., Harding L. B. A. // J. Phys. Chem. A., 1999, v. 103, p. 9388.
- [20] Shannon T.W., Harrison A.G. // Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 2455.
- [21] Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F Jr., Kerr J.A., Ross, 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.
- [22] Tsang W. // J. Phys. Chem. Ref., 1987, v. 16, p. 471.
- [23] Hippler H., Striebel F., Viskolcz B. A. // Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, v. 3, p. 2450.
- [24] 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. // J. Phys. Chem. Ref., 1994, v. 23, p. 847.
- [25] Orlando J.J., Tyndall G.S., Wallington T.J. // Chem. Rev., 2003, v. 103, p. 4657.
- [26] Thiebaud J., Fittschen C. // Appl. Phys., B, 2006, v. 85, p. 383.
- [27] Warnatz J. Rate coefficients in the C/H/O system. // Combustion Chemistry ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, 1984.
- [28] Sutherland J.W., Su M.-C., Michael J.V. // Int J. Chem. Kinet., 2001, v. 33, p. 669.
- [29] Oehlers C., Wagner H.Gg., Ziemer H., Temps F., Dobe S. // J. Phys. Chem. A, 2000, v. 104, p. 10500.
- [30] Hong Z., Davidson D.F., Barbour E.A., Hanson R.K. // Proc. Combust. Inst., 2011, v. 33, p. 309.

- [31] *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.* // *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, v. 4, p. 146.
- [32] *Cribb P.H., Dove J.E., Yamazaki S.* // *Combust. Flame*, 1992. v. 88, p. 169.
- [33] *Srinivasan N.K., Su M.C., Sutherland J.W., Michael J.V.* // *J. Phys. Chem. A*, 2005, v. 109, p.1857.
- [34] *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.* / *JPL. Publication 97-4*, 1997, p. 1.
- [35] *Hong Z.K., Vasu, S.S., Davidson D.F., Hanson R.K.* // *J. Phys. Chem. A*, 2010, v. 114, p. 5520.
- [36] *Chen W.C., Marcus, R.A.* // *The Journal of Chemical Physics*, 2006, v. 124, p. 024301. <https://doi.org/10.1063/1.2148956>
- [37] *Humpfer R., Oser H., Grotheer H.H.* // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, v. 27, p. 577.
- [38] *Temps, F., Wagner H.G.* // *Phys. Chem.*, 1984, v. 88, p. 415.
- [39] *Miyoshi A., Tsuchiya K., Yamauchi N., Matsui, H* // *Phys. Chem.*, 1994, v. 98, p. 11452.
- [40] *Failes R.L., Singleton D.L., Paraskevopoulos G., Irwin R.S.* // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1982, v. 14, p. 371.
- [41] *Sutherland, J.W., Michael J.V., Pirraglia A.N., Nesbitt F.L., Klemm R.B.* // *Symp. Int. Combust. Proc.*, 1986, v. 21, p. 929.
- [42] *Hong Z.K., Cook R.D., Davidson D.F., Hanson, R.K.* // *J. Phys. Chem. A.*, 2010, v. 114, p. 5718.
- [43] *Troe J.* // *J. Phys. Chem. A.*, 2005, v.109, p. 8320.
- [44] *Friedrichs G., Herbon J.T., Davidson D.F., Hanson R.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, v. 4, p. 5778.