

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.126

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 700–1100 К

© 2022 г. С. Д. Арсентьев¹, Л. А. Тавадян¹, М. Г. Брюков², А. С. Паланкочева^{2*},
А. А. Беляев², В. С. Арутюнов^{2,3}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения,
Ереван, Армения

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
Москва, Россия

³Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: anitadmitruk@gmail.com

Поступила в редакцию 20.03.2022;
после доработки 15.04.2022;
принята в печать 20.04.2022

В работе приведены экспериментальные данные по окислению пропана и пропилена в лабораторных реакторах и результаты их кинетического моделирования на основе представленных в литературе механизмов. Показана возможность количественного согласования расчетных и экспериментальных данных с учетом ряда процессов, протекающих на поверхности реактора. Установлено, что при окислении и пиролизе пропана необходимо также учитывать реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов. Результаты моделирования демонстрируют возможность количественного согласования расчетов с экспериментальными результатами, получаемыми в реакторах лабораторного масштаба, при учете ряда процессов с участием активных промежуточных компонентов, протекающих на поверхности реактора. Необходимо также учесть ряд реакций продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов. Вопреки ожиданиям, при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в указанных выше условиях эти углеводороды практически не оказывают взаимного влияния на конверсию друг друга.

Ключевые слова: пропан, пропилен, окисление, кинетическое моделирование, гетерогенные процессы.

DOI: 10.31857/S0207401X22110024

ВВЕДЕНИЕ

Обильные ресурсы и невысокая стоимость делают углеводородные газы привлекательным сырьем для нефтехимии. В работах [1–3] показана возможность производства различных химических продуктов в некаталитических процессах непосредственно из легких газообразных углеводородов. Обсуждаются преимущества и возможность практической реализации таких технологий. Существующие газохимические процессы имеют высокую энерго- и капиталоемкость и позволяют получать широкий, но ограниченный ассортимент базовых продуктов. Перед газохимией стоит важная и сложная задача создания новых, более эффективных технологий.

Газообразные углеводороды также находят широкое применение в качестве топлива как для стационарных энергоустановок, так и на транспорте. Их использование в энергетике и перспективы развития газохимии объясняют постоянный интерес к исследованию процессов их горения и

окислительной конверсии, в том числе в базовые нефте- и газохимические продукты. Для повышения эффективности применения углеводородных газов в качестве топлива необходимо увеличивать полноту их сгорания, снижать объем экологически вредных выбросов, расширять пределы стабильного горения. Это, как и повышение эффективности использования углеводородных газов в качестве химического сырья, требует более глубокого исследования кинетики цепных процессов их окисления и конверсии в химические продукты. Экспериментальные исследования процессов окисления углеводородных газов проводят на различных экспериментальных установках, таких как проточные реакторы, ударные трубы, машины быстрого сжатия и другие. Интерпретация результатов, получаемых с использованием различного оборудования, требует адекватных кинетических моделей, учитывающих особенности используемой экспериментальной техники.

Пропан в ряду предельных углеводородов занимает особое место. С одной стороны, он является простейшим среди углеводородов, которые начинают проявлять общие черты с более тяжелыми алканами при химической конверсии как в низкотемпературном, так и в высокотемпературном диапазонах. С другой стороны, он является промежуточным звеном между легкими (CH_4 и C_2H_6) и тяжелыми (C_4H_{10} , C_5H_{12} и др.) алканами. Пропан и пропилен – базовые компоненты сжиженного нефтяного газа (СНГ) и нефтезаводских газов (НЗГ), определяющие их поведение в окислительных процессах и моторные свойства [4–7]. Изучение процессов их окисления и окисления содержащих их смесей позволит оптимизировать промышленные процессы, связанные с их получением и использованием, получить информацию о поведении в окислительных процессах других предельных и непредельных углеводородов и способствовать созданию надежных кинетических механизмов для анализа процессов конверсии СНГ и НЗГ.

Однако окислительная конверсия пропана в промышленных условиях может существенно отличаться от аналогичных процессов в небольших лабораторных реакторах, используемых для их изучения. Причина – в возможности значительного вклада гетерогенных процессов на поверхности лабораторных реакторов с высоким отношением площади поверхности реактора S к его объему V (S/V). Задача настоящей работы – анализ возможности адекватного кинетического описания процессов окисления пропана и содержащих его смесей в статических и проточных реакторах лабораторного масштаба в диапазоне температур 600–1100 К, наиболее интересном для создания новых газохимических технологий и анализа процессов воспламенения газомоторного топлива в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) с тем, чтобы эти результаты могли быть использованы и для анализа практически важных крупномасштабных процессов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Основу кинетических механизмов окисления всех углеводородов составляет механизм окисления простейшего из них – метана. Исторически сложилось так, что первоначально основной целью разработки механизмов окисления метана было описание процессов его горения и высокотемпературной конверсии. Количество публикаций по этому вопросу очень велико. Укажем лишь один из последних обзоров [8], посвященный выбору кинетического механизма для получения максимально точных результатов при разумных вычислительных затратах. Было показано, что результаты моделирования пламени метана по со-

кращенному механизму с 42 необратимыми реакциями хорошо согласуются с экспериментальными данными при использовании только 5% вычислительного времени, необходимого при работе с известным механизмом моделирования GRI-Mech 3.0 [9]. Однако такие редуцированные механизмы, хорошо характеризующие установившееся высокотемпературное пламя метана, значительно хуже описывают переходные процессы, такие как воспламенение, развитие которых происходит при более низких температурах.

В обзоре [10] обсуждаются аспекты численного моделирования химических процессов с акцентом на кинетические механизмы, описывающие окисление углеводородов. Рассматриваются детальные и редуцированные механизмы ряда процессов, которые позволяют достаточно точно описывать эксперименты как по воспламенению, так и по пиролизу различных углеводородов в высокотемпературном диапазоне ($T > 1100$ К). В то же время кинетика окисления углеводородов в низкотемпературном диапазоне ($T < 1100$ К) остается еще недостаточно хорошо исследованной.

Детальный кинетический механизм окисления различных углеводородов C_1 – C_2 – метана, этана, этилена, ацетилена, а также их кислородсодержащих производных: формальдегида, метанола, ацетальдегида и этанола, был предложен в работе [11]. Механизм был проверен для широкого диапазона начальных условий на таких разных расчетных моделях, как проточный реактор, ударная труба и реактор с полным перемешиванием. Моделирование проводили на базе программного пакета Chemkin Pro [12].

Что касается механизма окисления и горения собственно пропана, то в свое время было предложено большое число механизмов, описывающих этот процесс [13–19]. Однако, несмотря на большой интерес к процессам крекинга и окислительных превращений пропана, некоторые связанные с этими процессами вопросы до сих пор недостаточно исследованы. Одна из причин состоит в том, что многие кинетические механизмы окисления пропана, разработанные для процессов его горения в области высоких температур [15–19] не включают реакций, играющих важную роль в низкотемпературном диапазоне. Поэтому они в принципе непригодны для описания экспериментов в области $T < 1100$ К и процессов воспламенения. В настоящее время большинство работ по моделированию окисления легких углеводородов различных классов в области умеренных температур $T < 1100$ К выполняется с использованием коммерческой версии механизма AgamcoMech, содержащей 124 химических компонента и 766 реакций [20], который можно рассматривать как наиболее надежную основу для моделирования подобных процессов [21, 22].

Среди работ по низкотемпературному (500–1000 К) воспламенению пропан-воздушных и этан-воздушных смесей можно отметить работу [23]. Известный детальный механизм San Diego из 235 элементарных реакций между 40 химическими компонентами [24], который моделирует время воспламенения этих смесей в широком диапазоне условий для начальных температур выше примерно 1000 К, был пересмотрен и дополнен для описания двухстадийного воспламенения и явления отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК), наблюдаемого при температуре ниже 1000 К. Это исследование показало, что механизм San Diego, модифицированный добавлением небольшого количества соответствующих элементарных актов, позволяет описать низкотемпературное воспламенение сложных углеводородных систем, а также их поведение в области ОТК.

В работах [25–31] эксперименты по самовоспламенению воздушных смесей пропана, этана и их смесей с метаном в статическом реакторе были описаны с помощью механизма NUIGMech 1.1 [32]. В работе [33] предложен кинетический механизм воспламенения и горения смеси пропана с воздухом, включающий 599 реакций с участием 92 химических компонентов. Механизм был протестирован на экспериментальных данных ($T_0 = 680–1900$ К, $P_0 = 0.17–30$ атм) по времени задержки воспламенения, а также конверсии пропана и изменению концентрации компонентов при пиролизе пропана. Полученные результаты сопоставлялись с расчетами по другим кинетическим механизмам [9] и [17]. Расчет ламинарной скорости пламени для всех кинетических механизмов проводили с использованием пакета программ CHEMKIN 4.0 [12].

Данные по наиболее важным элементарным стадиям процессов низкотемпературного горения и самовоспламенения углеводородов проанализированы в обзоре [34], в котором особый акцент был сделан на роли реакций алкилпероксильных и гидропероксильного радикалов. Разработка механизма, описывающего самовоспламенение пропана, пропилена и их смесей в широком диапазоне температур, давлений и составов смеси была проведена в работе [35]. Механизм был разработан на основе ряда известных в литературе кинетических механизмов, а также сравнения с экспериментальными данными по временам задержки воспламенения пропана из работы [36].

При моделировании времени задержки самовоспламенения с использованием механизмов AgamsoMech 3.0 [20] и NUIGMech 1.1 [32] в работе [37] анализ скорости процесса показал, что основной расход пропилена связан с его реакцией с гидроксильным радикалом, приводящей к образованию резонансно стабилизированного аллильно-

го радикала C_3H_5 . Константы скорости отрыва H-атома от пропилена радикалом OH приведены в экспериментальной работе [38].

Работа [36] показала, что механизм AgamsoMech 3.0 отражает тенденции реакционной способности и образования продуктов качественно лучше, чем другие механизмы, представленные в доступной литературе. Однако он переоценивает реакционную способность системы в области ОТК. В этой же работе анализируется механизм окисления пропилена, предложенный в работах Burke и соавт. [39, 40]. Был сделан вывод, что этот механизм не позволяет корректно предсказать реакционную способность пропана. Более удовлетворительные результаты при моделировании режима ОТК были получены при использовании механизма NUIGMech 1.1 [32].

Таким образом, хотя в настоящее время существует ряд детальных кинетических механизмов с высокими прогностическими возможностями для моделирования окисления метана при температурах ниже 1000 К [41], его смесей с углеводородами $C_1–C_5$ [30], а также этана [42], надежные и валидированные кинетические механизмы окисления более тяжелых алканов в этом диапазоне температур для описания процессов в проточных реакторах лабораторного масштаба практически отсутствуют. Большинство предложенных механизмов при $T_0 < 1100$ К не дает даже качественно-го согласия с экспериментальными результатами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОКИСЛЕНИЮ ПРОПАНА

Процессы окисления и крекинга пропана имеют большое значение для разработки новых технологий получения олефинов, являющихся сырьем крупнотоннажных химических производств. В настоящее время крекинг углеводородов – основной способ получения олефинов. Процесс проводят как в газовой фазе, так и в присутствии катализаторов. Использование катализаторов существенно увеличивает выход олефинов и снижает образование побочных продуктов. Однако каталитическое дегидрирование имеет ряд недостатков. Поскольку реакция обратима, выход продуктов дегидрирования ограничен термодинамическим равновесием, и для получения высокого выхода пропилена необходимы высокие температуры. При этом происходит интенсивное коксообразование на поверхности катализатора, что приводит к постепенному падению его активности. Газофазные некаталитические процессы крекинга углеводородов лишены этих недостатков, поэтому возможность их разработки привлекает внимание исследователей.

Для валидации разрабатываемых кинетических механизмов окислительной конверсии про-

пана могут быть использованы экспериментальные результаты по газофазной окислительной конверсии легких алканов C_2-C_5 в среде азота, гелия или метана при атмосферном давлении и температурах 500–750 °С, представленные в работе [43]. Имеется большой массив экспериментальных данных по образованию продуктов окисления и пиролиза алканов в ударных трубах и проточных реакторах [44–46], которые также можно использовать для валидации разрабатываемых механизмов.

Интересный материал для анализа процессов сопряженного окисления пропана и других углеводородов дают эксперименты по некаталитической конверсии пропана в проточных двухсекционных реакторах [47–51]. В работах [47, 48] окисление пропана исследовали в широком диапазоне экспериментальных условий с использованием различных реакторов и разработали механизм, который адекватно описывает полученные экспериментальные результаты.

В работе [52] исследовали низкотемпературное окисление пропана в реакторе со струйным перемешиванием при атмосферном давлении. Методом CBS-QB3, реализованном в программном пакете Gaussian 09, были проведены расчеты термодинамических данных для молекул, радикалов и переходных состояний, рассчитаны кинетические параметры для реакций изомеризации алкоксильных радикалов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В СТАТИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

В работе проведено моделирование экспериментальных данных по газофазному окислению пропана в статическом реакторе при постоянном объеме ($P = 250$ Торр, $T = 623$ К) и соотношении реагентов $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$, взятых из работы [53]. Расчеты проводили с использованием программы Chemkin 19.2, входящей в состав программного пакета ANSYS 19.2 [54]. Сначала рассматривали группу наиболее популярных современных механизмов окислительного превращения углеводородов: GRI-Mech 3.0 [9], San Diego [24], Aramco-Mech 3.0 [20] и близкий к нему механизм NUIG-Mech 1.1 [32].

Механизм San Diego [24], который включает 270 реакций с участием 58 химических компонентов, был ранее использован авторами работы [55], предложившими скелетный механизм окисления пропана, описывающий низкотемпературное горение и предсказывающий образование основных углеводородных продуктов в пламени с раздельной подачей реагентов. Первоначальный механизм [24] был уточнен и минимизирован до скелетного механизма из 122 реакций с участием 33 химических компонентов. Однако с точки зре-

ния возможности описания низкотемпературных процессов окисления углеводородов критически важным недостатком механизма San Diego является отсутствие в нем реакций алкилпероксильных радикалов RO_2 , хотя их важная роль при окислении углеводородов хорошо известна [56–58].

Давно известный механизм GRI-Mech 3.0 [9], включающий 325 реакций с участием 53 химических компонентов, так же как и механизм San Diego, не учитывает образования алкилпероксильных радикалов. Кроме того, в нем отсутствуют реакции образования таких практически важных продуктов, как оксиды этилена и пропилена.

Более приемлемыми для моделирования процессов окисления углеводородов при средних и низких температурах представляются родственные механизмы AramcoMech 3.0 [20], первоначальный вариант которого включает 3037 реакций с участием 581 компонента и NUIGMech 1.1 [32], исходный вариант которого включает 11279 реакций с участием 2746 компонентов. Именно эти механизмы были использованы при последующем моделировании.

В результате предварительного моделирования установлено значительное расхождение экспериментального значения времени протекания процесса и расчетной величины. В частности, согласно механизму AramcoMech 3.0 период индукции процесса окисления составляет 4 с при общей продолжительности менее 40 с, а механизм NUIGMech 1.1 предсказывает 5 и 70 с соответственно. В то же время экспериментальный период индукции составляет 20 с при общей продолжительности процесса 200 с. При этом наблюдаются и заметные расхождения концентраций продуктов реакции с расчетными значениями. Сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по механизмам AramcoMech 3.0 и NUIGMech 1.1 результатами приведено в табл. 1. Как видно из табл. 1, расчет по механизму NUIGMech 1.1 дает значения максимальных концентраций более близких к экспериментальным данным по сравнению с AramcoMech 3.0.

Для того чтобы получить хорошее согласие экспериментальных данных и расчетных величин времени протекания процесса и максимальной концентрации продуктов окисления пропана механизм NUIGMech 1.1 был модифицирован. Из него были исключены реакции частиц, содержащих четыре и более атомов углерода, и добавлены реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов:

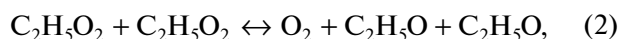
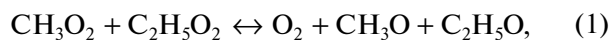
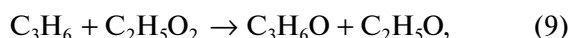
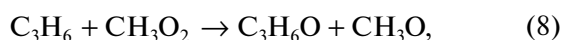
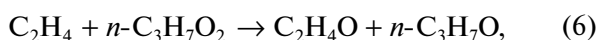
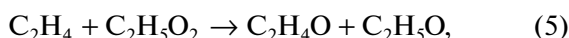
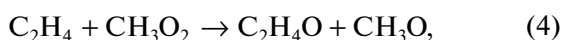


Таблица 1. Сравнение максимальной концентрации продуктов реакции окисления пропана, полученных экспериментально в статическом реакторе при $T = 623$ К, $P = 250$ Торр и $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$ с расчетными значениями

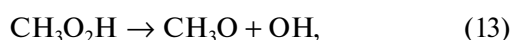
Продукт реакции	Максимальные концентрации $\cdot 10^7$, моль/см ³			
	эксперимент	механизм расчета		
		AramcoMech 3.0	NUIGMech 1.1	модифицированный NUIGMech 1.1
CH ₂ O	2.43	3.30	2.30	2.27
CH ₃ CHO	1.64	1.64	1.24	0.91
CH ₃ OH	3.21	7.01	3.80	2.93
C ₃ H ₆	4.17	3.01	4.10	4.10
CO	17.1	14.7	16.0	18.0
CO ₂	1.52	2.21	1.45	1.58
H ₂ O ₂	1.35	3.60	6.60	1.30
C ₂ H ₆	0.12	0.03	0.08	0.17
C ₂ H ₄	1.28	0.67	1.04	1.18
CH ₄	1.1	0.90	0.98	1.04
H ₂	0.38	0.60	0.46	0.45

а также реакции C₃H₇O₂ с CH₃O₂ и C₂H₅O₂ с константами скорости, равными константе скорости квадратичного взаимодействия радикалов CH₃O₂, взятой из исходного механизма NUIGMech 1.1. Также были добавлены реакции эпексидирования этилена и пропилена:



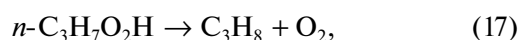
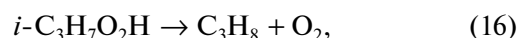
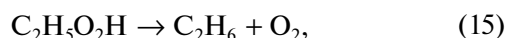
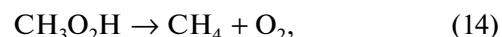
Экспериментально измеренные константы скорости эпексидирования этилена и пропилена алкилпероксильными радикалами взяты из работы [59].

Важную роль в процессах окисления углеводов играют реакции разветвления, поэтому в механизм NUIGMech 1.1 была добавлена реакция мономолекулярного распада метилгидропероксида:

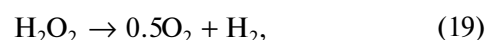
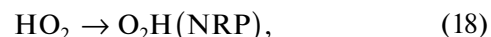


с константой скорости реакции, взятой из кинетической схемы AramcoMech 3.0 [20].

Поскольку при низких давлениях заметную роль играют реакции, протекающие на стенках реактора, механизм был дополнен рядом гетерогенных реакций, в частности, реакциями гетерогенно-го нерадикального распада гидропероксидов:



а также реакциями гетерогенной гибели гидропероксильного радикала и пероксида водорода, формально представленными реакциями вида



где NRP (non-radical products) – нерадикальные продукты, образующиеся в результате гетерогенных превращений.

В связи с тем, что кинетические данные по указанным гетерогенным реакциям отсутствуют, константы их скорости k_{het} рассчитывали по формуле

$$k = (1/4) \gamma v S/V, \quad (20)$$

где $v = (8k_B T / \pi M_m)$ – средняя скорость теплового движения частиц, M_m – молярная масса, k_B – константа Больцмана, γ – вероятность захвата частицы поверхностью реактора, S и V – внутренняя поверхность и объем реактора соответственно.

Коэффициент аккомодации γ при соударении активных частиц с поверхностью молибденового

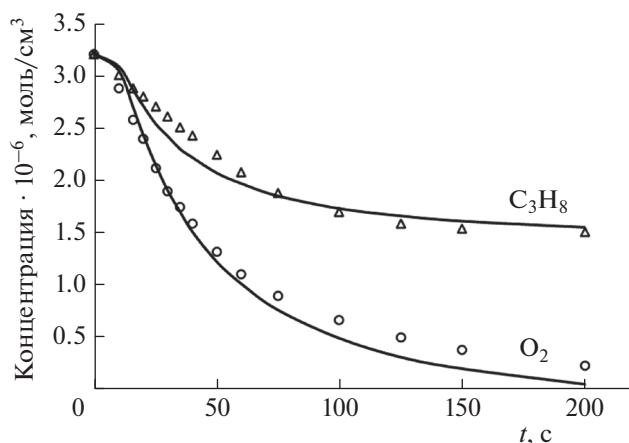


Рис. 1. Расчет кинетики расхода пропана и кислорода в статическом реакторе с использованием модифицированного механизма NUIGMech 1.1: — результаты моделирования, сплошные линии, точки — экспериментальные данные. $P = 250$ Торр, $T = 623$ К, соотношение реагентов — $C_3H_8 : O_2 = 1 : 1$.

и кварцевого стекла обычно меняется в пределах $\gamma \approx 10^{-5} - 10^{-2}$ [60]. Значения γ из отмеченного интервала подбирали для получения удовлетворительного согласия с экспериментальными данными и с учетом существенного различия значений для радикальных и молекулярных реакционных интермедиатов.

Дополненные стадии продолжения цепи в реакциях пероксильных радикалов между собой и в реакциях эпоксидирования с их участием, в результате которых пероксильные радикалы, являющиеся источниками гидропероксидов, трансформируются в алкоксильные, а также реакции гетерогенной дезактивации гидропероксидов, пероксида водорода и гидропероксильного радикала сдерживают образование пероксильных радикалов и пероксидных соединений. В результате этого регулируется скорость автоиницирования — вырожденного разветвления цепей и скорость реакции в целом.

Применение модифицированного нами механизма NUIGMech 1.1 позволило достаточно точно описать кинетику расходования исходных реагентов — пропана и кислорода (рис. 1). Максимальные концентрации продуктов, полученные на основе модифицированного механизма NUIGMech 1.1, приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и в табл. 1, модифицированный механизм NUIGMech 1.1 демонстрирует хорошее соответствие расчетных максимальных значений концентрации продуктов окисления пропана и экспериментальных результатов. Единственным продуктом, для которого не удалось получить хорошего соответствия с экспериментом, является ацетальде-

гид. Одной из возможных причин этого может быть неучтенная в модифицированном механизме возможность гетерогенных процессов его образования и расхода в реальном реакторе. Рассчитанная суммарная концентрация алкилпероксильных радикалов составляет $2.12 \cdot 10^{-10}$ моль/см³. Экспериментально измеренная концентрация алкилпероксильных радикалов при окислении пропана составляет $(0.5 \div 2.9) \cdot 10^{-10}$ моль/см³ [57, 61–63].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

Также была проанализирована возможность адекватного описания окислительного крекинга пропана в проточном лабораторном реакторе в диапазонах температур 773–1023 К и давлений 1–2 атм. Начальное соотношение пропан/кислород лежало в диапазоне $\sim 1-3$. Длина реактора составляла 350 мм, внутренний диаметр — 14 мм. Отношение площади внутренней поверхности реактора к его объему (S/V) в рабочей части с учетом поверхности “карманов” для термпар составляло 5.4 см^{-1} . Реактор нагревался тремя независимыми электронагревателями, что позволяло поддерживать постоянный температурный профиль по длине высокотемпературной зоны реактора, которая составляла 200 мм. Более подробное описание лабораторной установки приведено в работах [43, 64].

Полученные экспериментальные температурные зависимости изменения концентрации реагентов и основных продуктов окисления пропана на выходе из реактора показаны на рис. 2 символами. Там же приведены результаты моделирования на основании специально отобранных, наиболее адекватных из опубликованных в литературе механизмов San Diego [24] и UBC [65], которые точнее других отражали полученную температурную зависимость.

Одним из наиболее важных параметров окисления пропана является максимально достигаемая концентрация пропилена. Практически все модели показывают достижение максимума концентрации пропилена в области температур 825–850 К. Для кинетической модели San Diego и ряда других температура, при которой наблюдается концентрационный максимум, соответствует ~ 873 К, что ниже экспериментальной на ~ 50 К (рис. 3). Поскольку все традиционные газофазные модели дают более низкую температуру начала реакции по сравнению с экспериментальными значениями, что наблюдалось и в работе [66], было сделано предположение о необходимости учета процессов на поверхности лабораторного реактора.

Согласно данным работы [66], окисление легких алканов протекает по цепному механизму

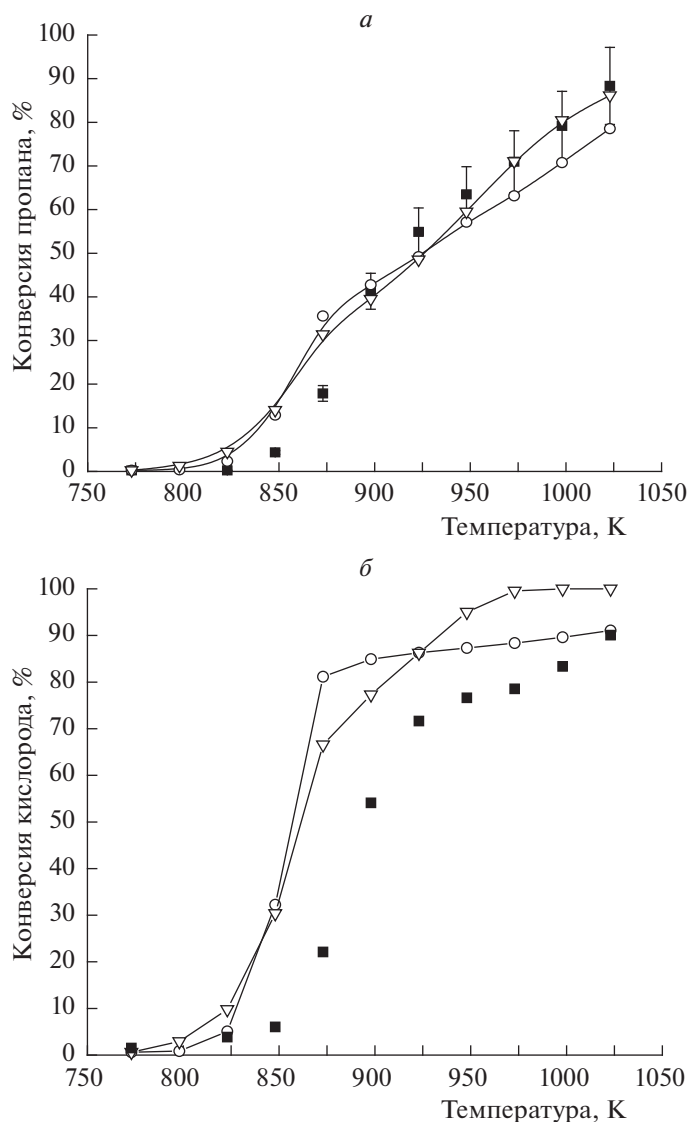


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии пропана (а) и кислорода (б): экспериментальные данные (■), результаты моделирования по механизмам San Diego (○) и UBC (▽); $P = 1$ атм. $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$, $[O_2]_0 = 1.9\%$, газ-разбавитель – азот, время пребывания газовой смеси в реакторе $\tau = 2.02 \pm 0.05$ с.

с вырожденным разветвлением цепей в результате образования и распада пероксида водорода H_2O_2 , образующегося в результате взаимодействия гидропероксильного радикала HO_2^\bullet с алканом, с последующим разложением пероксида водорода на гидроксильные радикалы OH^\bullet . Необходимость учета гетерогенных процессов при окислении этана, а следовательно и других легких алканов, обоснована в работе [67]. Там же была предложена методика такого учета, в том числе расчета коэффициентов аккомодации γ_i для взаимодействия соответствующих молекул с кварцевой поверхностью реактора. Поэтому показавший при предварительном анализе наилучшую описательную способность газозависимый ме-

ханизм NUIGMech 1.1 [32] был дополнен тремя гетерогенными реакциями с участием радикалов HO_2^\bullet и молекул H_2O_2 , CO , которые обеспечивают превращение на поверхности реактора пероксидных радикалов и пероксида водорода в молекулы воды и кислорода, а монооксида углерода – в диоксид углерода:



где индекс “s” означает частицу, связанную с поверхностью. При этом полагали, что HO_{2s} и CO_s непосредственно на поверхности реактора пре-

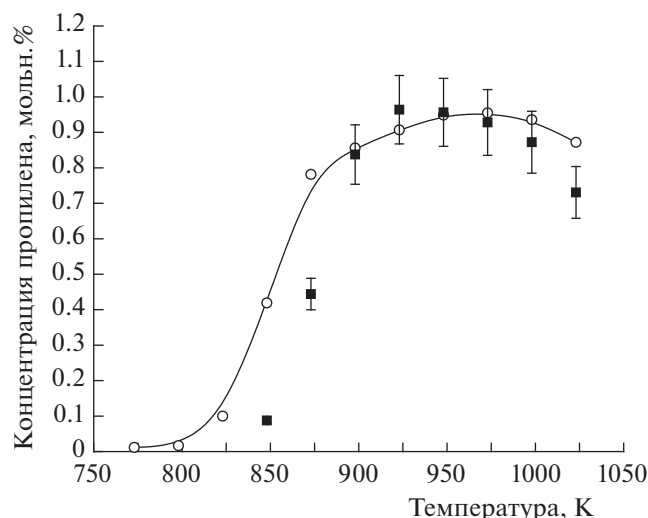


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации пропилена при окислительном крекинге пропана: экспериментальные данные (■), результаты моделирования по механизму San Diego (○); $P = 1$ атм, $[C_3H_8]_0 = 5.6\%$, $[O_2]_0 = 1.9\%$, газ-разбавитель – азот, время пребывания газовой смеси в реакторе $\tau = 2.02 \pm 0.05$ с.

вращаются в H_2O , O_2 и CO_2 , которые в результате десорбции практически мгновенно по сравнению с характерными временами изменения газофазных концентраций HO_2^* , H_2O_2 и CO возвращаются в газовую фазу.

Расчет соответствующих констант скорости и коэффициентов аккомодации частиц на поверхности для описания экспериментальных результатов по окислению пропана в кварцевом реакторе проводили по методике, описанной в работах [67–69]. Моделирование проводили в программной среде российского программного комплекса CWB 4.3 [70] на модели изотермического реактора идеального вытеснения (Plug-flow reactor).

Значения коэффициентов аккомодации частиц на поверхности реактора γ_i для трех гетерогенных реакций (21)–(23) подобраны согласно методике, описанной в работе [67], приведены ниже:

$$\gamma(HO_2) = 2 \cdot 10^{-3},$$

$$\gamma(H_2O_2) = 1.1 \cdot 10^{-4},$$

$$\gamma(CO) = 6.7 \cdot 10^{-8}.$$

Результаты моделирования по механизму NUIGMech 1.1, дополненному гетерогенными стадиями, хорошо описывают экспериментальные результаты, что наглядно демонстрирует рис. 4 из работы [69]. Этот факт является весомым аргументом в пользу необходимости учета гетеро-

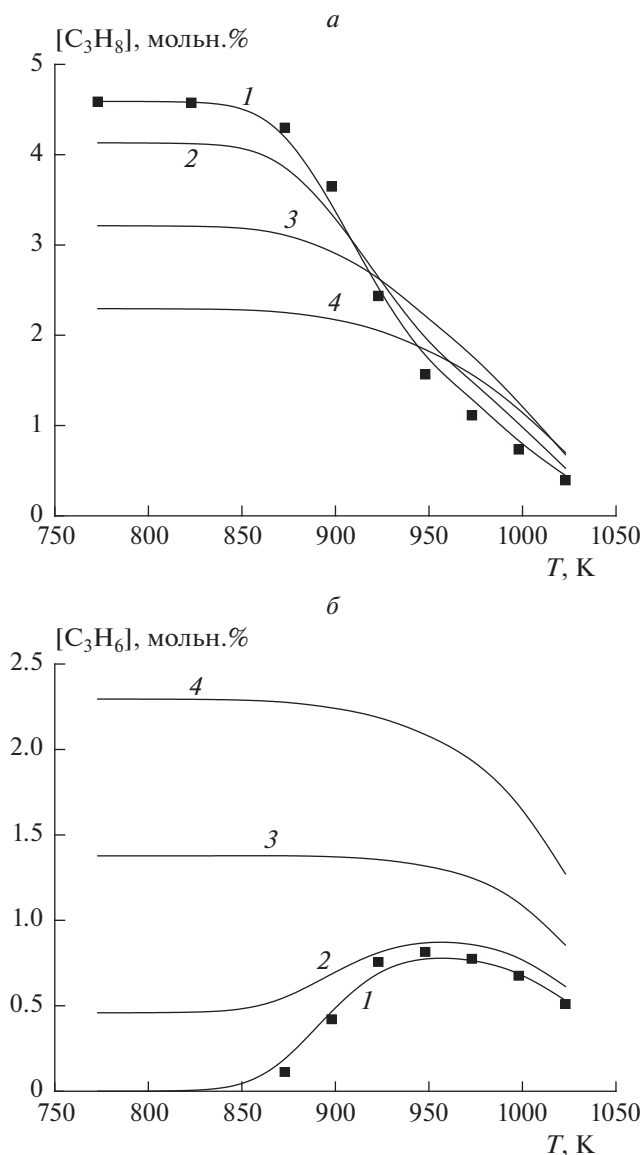


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации пропана (а) и пропилена (б) при окислении смеси $[C_3H_8]_0 + [C_3H_6]_0 = 4.59\%$, $[O_2]_0 = 2.49\%$: линии – результаты моделирования с использованием модифицированного механизма NUIGMech 1.1 (см. табл. 2) при $\alpha_{C_3H_6}$ (%): 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4); символы – экспериментальные данные при $\alpha_{C_3H_6} = 0$. $P = 1$ атм, газ-разбавитель – азот.

генных реакций в реакторах лабораторного масштаба.

Таким образом, дополнение газофазного механизма NUIGMech 1.1 реакциями, описывающими наиболее важные гетерогенные процессы на поверхности реактора, на ~ 50 К повышает расчетную температуру начала быстрого роста конверсии реагентов по сравнению с традиционным газофазным механизмом, что позволяет количественно согласовать результаты расчетов с экспе-

Таблица 2. Гомогенные и гетерогенные реакции, добавленные в механизм NUIGMech 1.1 для моделирования процесса окисления пропана

Реакция	A	B	E
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	1.40E+016	-1.61E+000	1.86
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{RO}$	0.97E+011	0.00	13.76
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{RO}$	1.86E+011	0.00	11.75
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	6.31E+014	0.00	42.3
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.01E+012	0.00	11.92
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7$	0.70E+001	0.00	0.00
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	0.12E+000	0.00	0.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	0.12E+000	0.00	0.00
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	0.50E+000	0.00	0.00
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	0.50E+000	0.00	0.00
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2\text{H} (\text{NRP})$	2.00E+000	0.00	0.00
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2$	0.10E+000	0.00	0.00
$\text{HO}_2 \rightarrow \text{HO}_{2s}$	2.97E-2	1.13	509.0
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{2s}$	3.76E-1	0.50	320.0
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_s$	2.49E-4	0.50	0.0

Примечание: R – радикалы CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$.

риментальными данными. Учет гетерогенных процессов с участием других радикалов (H^\bullet , OH^\bullet и др.), играющих важную роль в газофазном механизме оксикрекинга, также как и при оксикрекинге этана [67], не оказывал заметного влияния на результаты, видимо, из-за значительно более высокой скорости газофазных процессов с их участием.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Моделирование экспериментов в статическом и в проточном лабораторных реакторах показало, что модифицированный кинетический механизм NUIGMech 1.1 может служить основой для прогнозирования процессов окисления пропана в лабораторных реакторах при сравнительно низких температурах, а также управления этими процессами. Но с учетом всех сделанных выводов оригинальный газофазный механизм NUIGMech 1.1 [32] необходимо дополнить гетерогенными стадиями, а также реакциями с участием алкилпероксильных радикалов, реакциями эпоксидирования этилена и пропилена и реакцией мономолекулярного рас-

пада метилгидропероксида. Добавленные в механизм реакции с соответствующими константами скорости для трехпараметрической формы уравнения Аррениуса вида

$$k = AT^B \exp(-E/RT), \quad (24)$$

представлены в табл. 2.

С использованием полученного модифицированного механизма было проведено моделирование процесса окисления пропан-пропиленовой смеси при разной доле пропилена $\alpha_{\text{C}_3\text{H}_6} = [\text{C}_3\text{H}_6]_0 / ([\text{C}_3\text{H}_8]_0 + [\text{C}_3\text{H}_6]_0)$ (рис. 4). Приведенные на рис. 4 результаты показывают, что, вопреки ожиданиям, при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в указанных выше условиях эти углеводороды практически не оказывают влияния на конверсию друг друга, которая протекает для обоих компонентов достаточно независимо. Видимо, подобного поведения следует ожидать при окислении в подобных условиях и этан-этиленовых смесей, что подтверждается экспериментами по окислительному крекингу этан-этиленовых смесей при давлениях 1–3 атм [71, 72].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что представленные на сегодня в литературе механизмы окисления легких алканов NUIGMech 1.1 и AramcoMech 3.0 являются хорошей базой для описания газофазных процессов окисления и пиролиза пропана при умеренных (< 1100 K) температурах, хотя продолжается уточнение кинетических параметров отдельных реакций [72]. Однако для количественного согласования расчетных и экспериментальных данных, получаемых в реакторах лабораторного масштаба, необходимо учитывать ряд процессов, протекающих с участием активных промежуточных компонентов на поверхности реактора. Кроме того, при окислении и пиролизе пропана заметную роль играют реакции продолжения цепей с участием алкилпероксильных радикалов, в то время как реакции образования тяжелых углеводородных молекул и их дальнейшие превращения слабо влияют на конверсию пропана, поэтому их можно исключить из рассмотрения.

Результаты моделирования с использованием модифицированного указанным образом механизма NUIGMech 1.1 для работы с лабораторными реакторами показывают, что, вопреки экспериментальным наблюдениям при использовании двухсекционных реакторов [48–51], при совместном (сопряженном) окислении пропана и пропилена в условиях данной работы эти углеводороды практически не оказывают взаимного влияния на конверсию друг друга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках совместного научно-го проекта № 20-53-05001 и Комитета по науке Республики Армения по проекту 20RF-002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S. // Rev. Chem. Eng. 2019. V. 37. P. 99; <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0057>
2. Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В. // Катализ в пром-сти. 2021. Т. 21. № 4. С. 227; <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-227-237>
3. Savchenko V.I., Nikitin A.V., Zimin Y.S. et al. // Chem. Eng. Res. Des. 2021. V. 175. P. 250; <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.09.009>
4. Kriek M., Günther M., Pischinger S., Kramer U., Thewes M. // SAE Intern. J. Engines. 2016. V. 9. № 1. P. 237; <https://doi.org/10.4271/2015-01-1947>
5. Morganti K.J., Brear M.J., da Silva G., Yang Y., Dryer F.L. // Proc. Combust. Inst. 2015. V. 35. P. 2933; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.06.070>
6. Morganti K.J., Foong T.M., Brear M.J. et al. // Fuel. 2013. V. 108. P. 797; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.072>
7. Ramalingam A.K., Kriek M., Pischinger S., Heufer K.A. // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 2323; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03695>
8. Zettervall N., Fureby C., Nilsson E.J.K. // Fuels. 2021. V. 2. P. 210; <https://doi.org/10.3390/fuels2020013>
9. GRI-Mech 3.0 // http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/releases.html
10. Curran H.J. // Proc. Combust. Inst. 2019. V. 37. № 1. P. 57; <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.06.054>
11. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // Intern. J. Chem. Kinet. 2013. V. 45. P. 638; <https://doi.org/10.1002/kin.20802>
12. Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A. et al. "CHEMKIN Release 4.0". San Diego, CA, USA: Reaction Design, Inc., 2004.
13. Leungand K.M., Lindstedt R.P. // Combust. and Flame. 1995. V. 102. № 1. P. 129; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)00254-P](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)00254-P)
14. Refael S., Sher E. // Ibid. 1989. V. 78. № 3. P. 326; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(89\)90021-7](https://doi.org/10.1016/0010-2180(89)90021-7)
15. Starik A.M., Titova N.S., Yanovskii L.S. // Kinet. Catal. 1999. V. 40. № 1. P. 7.
16. Petrova M.V., Williams F.A. // Combust. and Flame. 2006. V. 144. № 3. P. 526; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.016>
17. Konnov A.A. // Proc. Combust. Inst. 2000. V. 28. Pap. 317.
18. Koert D.N., Pitz W.J., Bozzelli J.W., Cernansky N.P. // Proc. 26th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1996. P. 633; [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(96\)80270-0](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(96)80270-0)
19. Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.-C. // Intern. J. Chem. Kinet. 1992. V. 24. № 9. P. 813; <https://doi.org/10.1002/kin.550240906>
20. AramcoMech version 3.0, 2018; <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
21. Savchenko V.I., Zimin Ya.S., Nikitin A.V., Sedov I.V., Arutyunov V.S. // J. CO₂ Util. 2021. V. 47. P. 101490; <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>
22. Савченко В.И., Зимин Я.С., Никитин А.В., Седов И.В., Арутюнов В.С. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 4. С. 520; <https://doi.org/10.31857/S0028242121040079>
23. Prince J.C., Williams F.A. // Combust. Flame. 2012. V. 159. № 7. P. 2336; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.02.012>
24. The San Diego Mechanism; <https://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>
25. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2015. Т. 8. № 1. С. 42.
26. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 2. С. 23.
27. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 15; <https://doi.org/10.15372/FGV20160402>

28. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 5. С. 17; <https://doi.org/10.15372/FGV20190502>
29. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Никитин А.В., Трошин К.Я., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 3. С. 14; <https://doi.org/10.30826/CE19120302>
30. Arutyunov A.V., Troshin K.Ya., Nikitin A.V., Belyaev A.A., Arutyunov V.S. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. P. 012153; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1141/1/012153>
31. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A. et al. // Chem. Eng. J. 2020. V. 381. P. 122706; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
32. NUIGMech 1.1; <http://c3.nuigalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>
33. Titova N.S., Kuleshov P.S., Starik A.M. // Combust. Explos. Shock Waves (Novosibirsk). 2011. V. 47. № 3. P. 249; <https://doi.org/10.1134/S0010508211030014>
34. Zádor J., Taatjes C.A., Fernandes R.X. // Prog. Energy. Combust. Sci. 2011. V. 37. P. 371; <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01071>
35. Ramalingam A., Panigrahy S., Fenard Y., Curran H., Heufer R.A. // Combust. and Flame. 2021. V. 223. P. 361; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.015>
36. Ramalingam A., Fenard Y., Heufer A. // Ibid. 2020. V. 211. P. 392; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.10.015>
37. Zhou C.-W., Li Y., Burke U. et al. // Ibid. 2018. V. 197. P. 423; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.006>
38. Badra J., Khaled F., Giri B.R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 24477; <https://doi.org/10.1039/C4CP04322G>
39. Burke S.M., Metcalfe W., Herbinet O. et al. // Combust. and Flame. 2014. V. 161. P. 2765; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.05.010>
40. Burke S.M., Burke U., McDonagh R. et al. // Ibid. 2015. V. 162. P. 296; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.032>
41. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д. и др. // Горение и взрыв. 2018. Т. 11. № 1. С. 19; <https://doi.org/10.30826/ce18110102>
42. Naik C.V., Dean A.M. // Combust. and Flame. 2006. V. 145. P. 16; <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.12.006>
43. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. // Chem. Eng. J. 2014. V. 238. P. 9; <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
44. Davidson D.F., Herbon J.T., Horning D.C., Hanson R.K. // Intern. J. Chem. Kinet. 2001. V. 33. № 12. P. 775; <https://doi.org/10.1002/kin.10000>
45. Lifshitz A., Frenklach M. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 7. P. 686; <https://doi.org/10.1021/j100574a004>
46. Кталхерман М.Г., Намятов И.Г., Емелькин В.А., Поздняков Б.А. // Теплофизика высоких темпера-тур. 2009. Т. 47. № 5. С. 741; <https://doi.org/10.1134/S0018151X09050137>
47. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 4. С. 29; <https://doi.org/10.7868/S0207401X15040147>
48. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Арсентьев С.Д. и др. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 612; <https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
49. Погосян Н.М., Погосян М.Д., Шаповалова О.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 12. С. 30; <https://doi.org/10.7868/S0207401X16110078>
50. Arutyunov V., Pogosyan N., Pogosyan M. Et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 329. P. 231; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.109>
51. Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Шаповалова О.В. и др. Коллективная монография. Технологическое горение / Под ред. Алдошина С.М. М.: Изд-во РАН, 2018. С. 114; <https://doi.org/10.31857/S9785907036383000005>
52. Cord M., Husson B., Huerta J.C.H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 12214; <https://doi.org/10.1021/jp309821z>
53. Поладян Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. Механизм окисления пропана в области отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции. Ереван: Ереванский ун-т, 1976.
54. Программный продукт ANSYS Academic Research CFD. Лицензия ФИЦ ХФ РАН идентифицируется по Customer ID:1080307.
55. Kuang C.L., Chuang-Te C. // Fuel. 2017. V. 203. P. 102; <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.064>
56. Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D. // Combust. and Flame. 1981. V. 43. P. 221; [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
57. Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 304.
58. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д. // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 206; <https://doi.org/10.31857/S0028242120020057>
59. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 456.
60. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
61. Mantashyan A.A., Gookasyan P.S., Sayadyan R.H. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. № 3. P. 225; <https://doi.org/10.1007/BF02067830>
62. Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. Сб. "Химия и хим. технология". Ереван: Изд-во Ереванского ун-та, 1983. Выпуск 2. С. 15.
63. Манташян А.А. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 75.
64. Дмитрук А.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С. // Горение и взрыв. 2016. Т. 9. № 3. С. 21.

65. *Huang J., Bushe W.K.* // *Combust. and Flame.* 2006. V. 144. P. 74;
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.06.013>
66. *Miller J.A., Klippenstein S.J.* // *Intern. J. Chem. Kinet.* 2001. V. 33. P. 654;
<https://doi.org/10.1002/kin.1063>
67. *Брюков М.Г., Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 6. С. 666;
<https://doi.org/10.31857/S0453881121060022>
68. *Паланкочева А.С., Зимин Я.С., Брюков М.Г., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2021. Т. 14. № 4. С. 42;
<https://doi.org/10.30826/CE21140405>
69. *Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 6. С. 7;
<https://doi.org/10.31857/s0207401x22060097>
70. *Chemical Workbench 4.3*; <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>
71. *Озерский А.В., Старостин А.Д., Никитин А.В., Арутюнов В.С.* // *Горение и взрыв.* 2022. Т. 15. № 1. С. 30;
<https://doi.org/10.30826/ce22150104>
72. *Давтян А.Г., Манукян З.О., Арсентьев С.Д. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. (в печати).