

УДК 537.525

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ ЭТАНОЛА В АРГОНЕ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов^а, *, Н. П. Германов^а, А. А. Сайфутдинова^а, А. Р. Сорокина^а

^аКазанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия

*E-mail: as.uav@bk.ru

Поступила в редакцию 17.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

В работе проведены исследования плазмохимической конверсии малых примесей этанола в аргоне в неравновесном тлеющем разряде атмосферного давления. Результаты моделирования показали, что доминирующими частицами в результате конверсии этанола являются CO, H₂ и H, CH₄, C₃H₃, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH₃ и CH₂, которые являются прекурсорами наноалмазов.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, углерод, радикалы, тлеющий разряд, неравновесная плазма, атмосферное давление

DOI: 10.31857/S0023119323010114, **EDN:** DDNJHO

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наноматериалы активно исследуются многими научными и инженерными сообществами. Уникальные оптические, электронные и механические свойства этих материалов очень привлекательны для множества потенциальных приложений [1–5]. В связи с этим представляет большой интерес, связанный с исследованием эффективных путей синтеза и модификации наноматериалов. На сегодняшний день можно смело утверждать, что использование неравновесной газоразрядной плазмы в качестве рабочей среды по синтезу наноструктур является одним из “золотых стандартов”. Это связано с высокой пропускной способностью, селективностью, коротким временем роста наноструктур, оптимизированными свойствами материала и низкой стоимостью по производству наноматериалов [6–9].

В работах [10–15] были синтезированы наноструктуры в дуговом и СВЧ разрядах. В работе [16] была продемонстрирована возможность синтеза наноалмазов путем диссоциации паров этанола в плазме тлеющего микро разряда в потоке аргона при атмосферном давлении и температуре газа не превышающей 100°C. Результаты экспериментальных исследований показали, что синтезированные наночастицы имели диаметр от 2 до 5 нм и кристаллическую структуру кубического алмаза, н-алмаза и лонсдейлита.

Несмотря на значительный прогресс в плазменном наносинтезе, механизмы роста наноструктур в плазменной и газовой фазах до сих пор плохо изу-

чены, как на микроскопическом, так и на атомистическом уровне. Это связано с невозможностью отслеживать ключевые этапы процессов синтеза, включая зародышеобразование и рост. Основная часть понимания механизмов наносинтеза исходит из оценки наноструктур, наночастиц и связанных примесей после выращивания (*ex-situ*) с использованием различных методов лазерной и рентгеновской спектроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения [17–19] совместно с экспериментальным процессом проб и ошибок: изменение катализатора [20], исходного сырья [21], состава фоновой газы [22, 23] и других параметров [24].

С другой стороны стремительное развитие вычислительных возможностей привело к развитию физико-математических моделей газовых разрядов, позволяющих прогнозировать физико-химические процессы, протекающие в неравновесной плазме.

В связи с вышесказанным, целью представленной работы было проведение численных расчетов по исследованию конверсии этанола в аргоне в неравновесной плазме тлеющего микро разряда при атмосферном давлении по условиям экспериментов, проведенных в [16].

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В плазме, генерируемой в смеси газов аргон–этанол возможно протекание огромного числа элементарных плазмохимических реакций. Учет всех этих реакций в плазме тлеющего микро раз-

ряда в рамках даже одномерной геометрии является затруднительной задачей. В связи с этим, как правило, формулируется нульмерная или глобальная (Global) модель плазмы. В такой модели предполагается, что мощность, вкладываемая в разряд, распределяется внутри камеры равномерно, а плазма пространственно однородна, т.е. пространственные профили частиц существенно не изменяются по сравнению с их средними значениями по объему. Модель основана на дифференциальных уравнениях, описывающих баланс частиц для различных сортов частиц. Электронная плотность рассчитывается из предположения квазинейтральности.

Уравнения баланса концентраций n_i для каждого сорта частиц i , включая ионы, записывается в следующем виде

$$\frac{dn_i}{dt} = S_i, \quad (1)$$

где S_i — источник, который определяет генерацию и сток частиц в объеме плазмы и на ее границах (стенках разрядной камеры). В объеме плазмы источник определяется химическими реакциями между частицами, а на границе — стенкой камеры и переносом частиц. Для обозначения этих двух типов источников мы будем использовать нижние индексы V и S , которые обозначают, соответственно, объем и поверхность. Область определения реакций, в которых происходит генерация частиц будем обозначать $\{P\}$, а сток частиц — $\{D\}$. Исходя из этих обозначений, источник записывается следующим образом

$$S_i = \sum_{j \in \{P\}} R_i^j \Big|_{V,S} - \sum_{j \in \{D\}} R_i^j \Big|_{V,S}, \quad (2)$$

где j представляет собой рассматриваемую реакцию, а R_i^j — скорость реакции с участием частиц сорта i .

Объемные реакции состоят из химических взаимодействий между отдельными частицами плазмы, и их скорость определяется реагентами. Для объемной реакции j скорость выражается соотношением

$$R_i^j \Big|_V = \sum_j k^j \prod_i n_i^{a_{ji}}, \quad (3)$$

где k^j — константа реакции, a_{ji} — стехиометрический коэффициент i -го реагента. Константа реакции зависит либо от температуры электронов T_e , либо от температуры газа T . Константы скоростей реакций для частиц с участием электронов определяются путем свертки сечения процесса σ_i с функцией распределения $f(w)$

$$k_j = \left(\frac{2}{m_e} \right)^2 \int_0^\infty w \sigma_i(w) f(w) dw. \quad (4)$$

Функция распределения электронов определялась из локального кинетического уравнения Больцмана [25].

В отличие от объемных реакций, реакции на границах индуцируются стенками камеры и эффективно зависят от переноса частиц. Эти реакции однозначно определяются зарядом и состоянием частицы. Положительные ионы рекомбинируют на стенке и возвращаются обратно в плазму в виде нейтралов. Нейтральные частицы диффундируют к границе, где они рекомбинируют или деионизируются на стенке камеры и отражаются обратно в объем. В дополнение к этим процессам может быть учтен процесс с массопереносом за счет конвекции: выноса одних частиц из плазмы и поступления плазмообразующего газа.

Для положительных ионов (с индексом p), поток на стенку разрядной камеры определяется скоростью Бомы $u_B = (eT_e/m_p)$ следующим выражением $n_p u_B$, где m_p обозначает массу иона. В предположении, что каждый ион, столкнувшийся со стенкой, нейтрализуется, скорость ухода иона на стенку выражается соотношением

$$R_p \Big|_S = u_B n_p \frac{A_{ef,p}}{V}, \quad (5)$$

где $V = \pi R^2 L$ — объем плазмы, $A_{ef,p} = 2\pi(R^2 + RL)$ — эффективная площадь стенки разрядной камеры.

Сток нейтральных частиц на границе плазмы определяется диффузионным потоком. Их столкновения со стенкой вызывают реакции, уникальные для каждого сорта, и последующие продукты возвращаются в плазму. Для обозначения их скоростей введем верхний индекс N , тогда для нейтральной частицы сорта i скорость реакции на стенке определится выражением [26]

$$R_i^N \Big|_S = n_i \left(\frac{\Lambda^2}{D_i} + \frac{2V(2 - \gamma_i)}{A\gamma_i \langle v_i \rangle} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где D_i — коэффициент диффузии [4], $\langle v_i \rangle$ — средняя скорость нейтральной частицы, γ_i — вероятность реакции на стенке. Эффективная диффузионная длина Λ для цилиндра равна [25]

$$\Lambda^2 = \left[\left(\frac{\pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{2.405}{R} \right)^2 \right]^{-1}. \quad (7)$$

Прокачка газа через разрядную камеру определяется притоком и оттоком. Скорость притока плазмообразующего газа определяется соотношением

Таблица 1. Набор учитываемых плазмохимических процессов с участием плазмообразующего газа – аргона

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с, или м ⁶ /с	Описание
$e + Ar \rightarrow e + Ar$	Определялась сверткой сечения реакции с функцией распределения электронов, полученной из кинетического уравнения, м ³ /с	Упругое рассеяние
$e + Ar \leftrightarrow e + A^*$		Возбуждение
$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$		Прямая ионизация
$e + Ar^* \rightarrow 2e + Ar^+$		Ступенчатая ионизация
$2e + Ar \rightarrow e + Ar$	$8.75 \times 10^{-39} T_e^{-4.5} \text{ м}^6/\text{с}$	
$e + Ar_2^+ \rightarrow e + Ar^*$	$8.5 \times 10^{-19} (T_e^{-4.5} [K]/300)^{-0.67} \text{ м}^6/\text{с}$	
$2 Ar + Ar^+ \rightarrow Ar + Ar_2^+$	$2.25 \times 10^{-43} (T/300)^{-0.4} \text{ м}^6/\text{с}$	Ионная конверсия
$Ar^* + 2 Ar \rightarrow 3 Ar$	$1.4 \times 10^{-43} \text{ м}^6/\text{с}$	Девозбуждение
$Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$	$6 \times 10^{-16} (T/300)^{0.5} \text{ м}^3/\text{с}$	Пеннинговская ионизация
$Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2 Ar$	$6.06 \times 10^{-6} / \text{Texpr}(-15130/T) \text{ м}^3/\text{с}$	Ионная конверсия

$$R_{Ar, C_2H_5OH}^{in} \Big|_S = CQ \frac{P_{atm}}{Vk_B T_{in}}, \quad (8)$$

где $C = 1.667 \times 10^{-8}$ – коэффициент перевода из единиц SCCM в м³/с, Q – массовый расход в единицах SCCM, P_{atm} – атмосферное давление, $T_{in} = 300$ К – температура газа на входе камеры. Аналогичным образом скорость ухода частицы сорта i

$$R_i^{out} \Big|_S = CQ \frac{P_{atm} T}{Vk_B T_{in} n_i}. \quad (9)$$

Приведенное электрическое поле, заданное в качестве входных данных, определяется из уравнения цепи

$$V_p = V_{DC} - RI_p, \quad (10)$$

где V_p – потенциал плазмы, V_{DC} – приложенное напряжение, R – сопротивление цепи. Ток в плазме I_p вычисляется из соотношения

$$I_p = eS n_e (\mu N) \left(\frac{E}{N} \right), \quad (11)$$

где S – площадь поперечного сечения плазмы, μN – приведенная подвижность электронов, E/N – приведенное электрическое поле, N – плотность газа. Из (10) и (11), получаем

$$\frac{E}{N} = \frac{V_{DC}}{LN + eRS n_e (\mu N)}. \quad (12)$$

Для описания плазмохимических реакций в смеси газов аргон-этанол за основу были взяты элементарные процессы из работ [27–30]. Полный набор плазмохимических реакций представлен в табл. 1–3.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Численные расчеты были проведены по условиям экспериментального синтеза наноалмазов в плазме тлеющего разряда в аргоне с примесью этанола 180 ppm в потоке с расходом 100 SCCM. Значение напряжения на источнике было постоянным и равнялось 1000 В. Мощность, вводимая в разряд, регулировалась изменением балластного сопротивления. Рассмотрим некоторые результаты численных расчетов. На рис. 1 представлена временная динамика напряжения на разрядном промежутке и тока в цепи для балластного сопротивления 2.5×10^5 Ом, что соответствует разрядному току 3.6 мА. Видно, что пробой и установление напряжения в разряде происходит на временах нескольких микросекунд.

На рис. 2 представлена динамика концентраций электронов, атомарных и молекулярных ионов аргона и концентрации ионов этанола. Видно, что заряженные частицы начинают гене-

Таблица 2. Набор реакции конверсии этанола и его продуктов с участием электронов

Реакция	Порог, эВ	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_5 + OH + e$	7.90	4.7×10^{-10}
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_4OH + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CH_2O + H + e$	7.82	1.0×10^{-9}
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_2OH + CH_3 + e$	7.38	1.8×10^{-9}
$OH + e \rightarrow O + H + e$	8.80	2.8×10^{-10}
$H_2 + e \rightarrow H + H + e$	9.00	3.0×10^{-10}
$HO_2 + e \rightarrow O_2 + H + e$	4.00	3.1×10^{-9}
$HO_2 + e \rightarrow OH + O + e$	5.60	1.7×10^{-9}
$H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH + e$	4.44	2.4×10^{-9}
$H_2O_2 + e \rightarrow HO_2 + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$	10.00	5.2×10^{-11}
$HCO + e \rightarrow CO + H + e$	1.60	2.1×10^{-9}
$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	4.50	2.8×10^{-9}
$CH_2O + e \rightarrow HCO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2O + e \rightarrow CO + H_2 + e$	7.66	4.9×10^{-9}
$CH_3O + e \rightarrow CH_2O + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$	10.00	5.7×10^{-10}
$C_2H_5 + e \rightarrow C_2H_4 + H + e$	3.38	1.6×10^{-10}
$C_2H_5 + e \rightarrow CH_3 + CH_2 + e$	8.64	9.2×10^{-9}
$C_2H_6 + e \rightarrow CH_3 + CH_3 + e$	7.66	4.9×10^{-9}
$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$	8.51	5.7×10^{-9}
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$	10.30	6.6×10^{-10}
$C_2H_3 + e \rightarrow C_2H_2 + H + e$	3.48	1.8×10^{-9}
$CH_2CHO + e \rightarrow CH_2CO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2CO + e \rightarrow HCCO + H + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$CH_2OH + e \rightarrow CH_2O + H + e$	3.18	8.1×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3 + OH + e$	7.94	4.7×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_2OH + H + e$	8.28	5.0×10^{-9}
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3O + H + e$	8.28	5.0×10^{-9}

Таблица 2. Окончание

Реакция	Порог, эВ	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO} + e$	7.04	3.6×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H} + e$	7.60	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHO} + e \rightarrow \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H} + e$	7.60	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + e$	1.04	3.9×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CO} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + e$	3.60	7.6×10^{-9}
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + e \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H} + e$	10.00	7.2×10^{-10}
$\text{CH}_3\text{CHON} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CHON} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} + e$	8.80	1.0×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} + e$	10.00	7.2×10^{-10}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + e \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H} + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_4 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_5 + e \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_4 + e$	7.56	4.1×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_5 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 + e$	5.12	1.4×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} + e$	7.48	4.9×10^{-9}
$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 + e$	7.34	5.8×10^{-9}
$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	7.00	3.6×10^{-10}
$\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	6.00	1.4×10^{-9}

рироваться на временах порядка нескольких десятков наносекунд, при этом равновесные значения устанавливаются на временах нескольких микросекунд. Доминирующим ионом является молекулярный ион аргона. Концентрация иона этанола резко возрастает к моменту времени 2 мкс и затем падает. К моменту времени 0.1 с ионов этанола практически не наблюдается.

На рис. 3 представлены неорганические продукты конверсии этанола в тлеющем разряде. Видно, что доминирующими частицами являются CO , H_2 и H . Их концентрации составляют $6.5 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, $4.67 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ и $4.1 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Концентраций H_2O , OH и O образуется меньше ~2 порядка и составляет $2.04 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $3.42 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и $5.8 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$ соответственно. Менее всего из неорганических соединений наблюдается образование CO_2 и HO_2 .

Из рис. 4 видно, что образуется достаточно большие концентрации углеводородов в результате конверсии примеси этанола в аргоне в плазме тлеющего разряда. Доминирующими частицами являются CH_4 с концентрацией $6.3 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ к моменту времени 0.1 с, $\text{C}_3\text{H}_3 - 3.36 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $\text{CH}_3 - 2.1 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $\text{CH}_2 - 8.6 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $\text{C}_2\text{H}_2 - 4.03 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$, $\text{C}_2\text{H}_4 - 1.97 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$ и $\text{C}_2\text{H}_5 - 8.38 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$. Радикалы CH_2 и CH_3 являются предшественниками формирования кристаллических наноалмазов.

На рис. 5 представлена динамика концентрации этанола и его производных: муравьиной кислоты, альдегидов и пр. Доминирующим сортом частиц является пары метилового спирта CH_3OH с концентрацией $1.0 \times 10^{17} \text{ м}^{-3}$. Концентрации остальных веществ менее $1.0 \times 10^{16} \text{ м}^{-3}$.

Таблица 3. Набор реакции конверсии этанола и его продуктов без участия электронов

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.55 \times 10^{-16} T^{1.52} \exp(-1736/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.62 \times 10^{-10} \exp(-7476/T)$
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$8.40 \times 10^{-20} T^{2.62} \exp(-3167/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	7.51×10^{-11}
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.54 \times 10^{-4} T^{-4.83} \exp(-1762/T)$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.51 \times 10^{-9} \exp(-5520/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.49 \times 10^{-10} \exp(-503/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.10 \times 10^{-10} \exp(-1070/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11} \exp(-866/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	5.4×10^{-11}
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.93 \times 10^{-20} T^{-2.40} \exp(-1063/T)$
$\text{H} + \text{H} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$	$2.76 \times 10^{-30} T^{-1.0}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	$2.54 \times 10^{-31} T^{-0.6}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.65 \times 10^{-28} T^{-1.25}$
$\text{H} + \text{OH} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$	$6.09 \times 10^{-26} T^{-2.00}$
$\text{H} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{OH} + \text{Ar}$	$1.3 \times 10^{-29} T^{-1.00}$
$\text{O} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ar}$	$5.21 \times 10^{-35} \exp(-900/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$6.97 \times 10^{-10} \exp(-6032/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.16 \times 10^{-13} \exp(-820/T)$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2.06 \times 10^{-10} T^{-0.37}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$3.29 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1226/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.10 \times 10^{-11} \exp(-2123/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.59 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-1999/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-12}
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.63 \times 10^{-10} \exp(-4813/T)$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.53 \times 10^{-7} T^{-1.17} \exp(-320/T)$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$3.55 \times 10^{-9} T^{-0.4}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$3.65 \times 10^{-20} T^{3.00} \exp(-4405/T)$
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6.96 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1282/T)$
$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.15 \times 10^{-15} T^{1.56} \exp(-4272/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.86 \times 10^{-11} \exp(-12405/T)$
$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.16×10^{-11}
$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	4.98×10^{-12}
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.33×10^{-10}
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$2.41 \times 10^{-11} \exp(-14705/T)$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$4.17 \times 10^{-13} \exp(-7370/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2$	$1.66 \times 10^{-14} \exp(-209/T)$
$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.98 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1259/T)$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$1.49 \times 10^{-10} \exp(-7602/T)$
$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$1.15 \times 10^{-9} \exp(-41518/T)$
$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$3.16 \times 10^{-8} \exp(-46020/T)$
$\text{CH}_3 + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(+\text{M})$	$1.44 \times 10^{-10} T^{0.10}$
$\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2(+\text{M})$	$4.20 \times 10^9 T^{1.12} \exp(-43096/T)$
$\text{CH}_3\text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2(+\text{M})$	$2.03 \times 10^9 T \exp(-46036/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$4.33 \times 10^{-19} T^{2.18} \exp(-677/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4.35 \times 10^{-18} T^{2.06} \exp(-461/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$6.44 \times 10^{-19} T^{2.50} \exp(-1551/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.82 \times 10^{-17} T^{2.10} \exp(-2451/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$7.04 \times 10^{-18} T^{2.10} \exp(-2451/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$5.30 \times 10^{-23} T^{3.17} \exp(-3610/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$2.41 \times 10^{-23} T^{3.10} \exp(-3491/T)$
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.60 \times 10^{-13} \exp(-6332/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}(+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-1309/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-1812/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	1.99×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.32×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.32×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.05 \times 10^{-13} \exp(-1309/T)$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$7.77 \times 10^{-22} T^{3.16} \exp(-2708/T)$
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.61 \times 10^{-9} T^{-1.00}$
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.20 \times 10^{-10} \exp(-1801/T)$
$\text{HCOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3.32×10^{-11}
$\text{HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.32×10^{-10}
$\text{HCOH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	1.33×10^{-10}
$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{OH}$	1.66×10^{-11}
$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.66×10^{-11}
$\text{HCOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	$2.10 \times 10^{19} T^{-3.07} \exp(-15959/T)$
$\text{CH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2$	$1.79 \times 10^{-10} \exp(-1566/T)$
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.88 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-1510/T)$
$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	4.15×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$1.83 \times 10^{-13} \exp(-503/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	8.30×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	4.98×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$5.46 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-1444/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$5.46 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-1444/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.68 \times 10^{-3} T^{-3.30} \exp(-759/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.21 \times 10^{-4} T^{-2.54} \exp(-911/T)$
$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$2.14 \times 10^{-4} T^{-3.30} \exp(-143/T)$
$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6.64×10^{-11}
$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	4.98×10^{-11}
$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	5.48×10^{-11}
$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	9.47×10^{-11}
$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	4.98×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	$5.65 \times 10^{-12} \exp(-347/T)$
$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1.94 \times 10^{-9} T^{-0.75}$
$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.57 \times 10^{-10} \exp(-259/T)$
$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	9.96×10^{-11}
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$5.70 \times 10^{-15} T^{1.18} \exp(-225/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$3.64 \times 10^{-16} T^{1.77} \exp(-1510/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$5.50 \times 10^{-8} \exp(-40778/T)$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$2.99 \times 10^{-11} \exp(-1551/T)$
$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$1.26 \times 10^{-11} \exp(-206/T)$
$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$3.09 \times 10^{-7} T^{-1.00} \exp(-8558/T)$
$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.66×10^{-10}
$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.98 \times 10^{-11} T^{0.25}$
$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	4.98×10^{-11}
$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.56 \times 10^{-20} T^{2.25} \exp(-1184/T)$
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	$1.70 \times 10^{-33} \exp(-1510/T)$
$\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$4.20 \times 10^{-12} \exp(-24008/T)$
$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$9.63 \times 10^{-11} \exp(-11546/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} (+\text{M})$	$5.94 \times 10^{23} T^{-1.68} \exp(-45895/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} (+\text{M})$	$1.25 \times 10^{23} T^{-1.54} \exp(48332/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$	$2.79 \times 10^{13} T^{0.09} \exp(-33295/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2 (+\text{M})$	$7.24 \times 10^{11} T^{0.10} \exp(-45816/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2.89 \times 10^{-13} T^{0.27} \exp(-302/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$7.70 \times 10^{-13} T^{0.15}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.24 \times 10^{-12} T^{0.30} \exp(-823/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	$2.04 \times 10^{-17} T^{1.80} \exp(-2567/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	$4.28 \times 10^{-17} T^{1.65} \exp(-1423/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.49 \times 10^{-17} T^{1.60} \exp(-1529/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_5OH + O \rightarrow C_2H_4OH + OH$	$1.56 \times 10^{-16} T^{1.70} \exp(-2748/T)$
$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CHOH + OH$	$3.12 \times 10^{-17} T^{1.85} \exp(-918/T)$
$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CH_2O + OH$	$2.62 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-2239/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow C_2H_4OH + CH_4$	$3.64 \times 10^{-22} T^{3.18} \exp(-4844/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CHOH + CH_4$	$1.21 \times 10^{-21} T^{2.99} \exp(-4001/T)$
$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2O + CH_4$	$2.41 \times 10^{-22} T^{2.99} \exp(-3851/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CHOH + H_2O_2$	$1.36 \times 10^{-20} T^{2.55} \exp(-5412/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow C_2H_4OH + H_2O_2$	$2.04 \times 10^{-20} T^{2.55} \exp(-7929/T)$
$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CH_2O + H_2O_2$	$4.15 \times 10^{-12} \exp(-12082/T)$
$CH_3CH_2O + M \rightarrow CH_3HCO + H + M$	$1.93 \times 10^{11} T^{-5.89} \exp(-12724/T)$
$CH_3CH_2O + M \rightarrow CH_3 + CH_2O + M$	$2.24 \times 10^{14} T^{-6.96} \exp(-11982/T)$
$CH_3CH_2O + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$6.64 \times 10^{-14} \exp(-554/T)$
$CH_3CH_2O + CO \rightarrow C_2H_5 + CO_2$	$7.77 \times 10^{-22} T^{3.16} \exp(-2708/T)$
$CH_3CH_2O + H \rightarrow CH_3 + CH_2OH$	4.98×10^{-11}
$CH_3CH_2O + H \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_3CH_2O + OH \rightarrow CH_3HCO + H_2O$	1.66×10^{-11}
$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$8.00 \times 10^{-10} \exp(-2526/T)$
$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3HCO + HO_2$	$1.40 \times 10^{-8} T^{-1.20}$
$CH_3CHOH + CH_3 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$	1.66×10^{-11}
$CH_3CHOH + O \rightarrow CH_3HCO + OH$	1.66×10^{-10}
$CH_3CHOH + H \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_3CHOH + H \rightarrow CH_3 + CH_2OH$	4.98×10^{-11}
$CH_3CHOH + HO_2 \rightarrow CH_3HCO + OH + OH$	6.64×10^{-11}
$CH_3CHOH + OH \rightarrow CH_3HCO + H_2O$	8.30×10^{-12}
$CH_3CHOH + M \rightarrow CH_3HCO + H + M$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-12586/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$	$1.53 \times 10^{-17} T^{1.50} \exp(-484/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_2HCO + H_2O$	$2.86 \times 10^{-19} T^{2.40} \exp(-410/T)$
$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3 + HCOOH$	$4.98 \times 10^{-9} T^{-1.08}$
$CH_3HCO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	$2.94 \times 10^{-6} T^{-1.90} \exp(-1498/T)$
$CH_3HCO + O \rightarrow CH_2HCO + OH$	$6.18 \times 10^{-11} T^{-0.20} \exp(-1790/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$7.74 \times 10^{-11} T^{-0.35} \exp(-1504/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$	$3.07 \times 10^{-12} T^{0.40} \exp(-2698/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	$6.48 \times 10^{-31} T^{5.80} \exp(-1108/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_4$	$4.07 \times 10^{-23} T^{3.15} \exp(-2883/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.98 \times 10^{-5} T^{-2.20} \exp(-7063/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.85 \times 10^{-13} T^{0.40} \exp(-7483/T)$
$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-21245/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$9.13 \times 10^{-25} T^{4.00} \exp(-4179/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$1.91 \times 10^{-16} T^{1.90} \exp(-3791/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$4.98 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-2575/T)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$1.20 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-435/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2.08 \times 10^{-10} \exp(-4027/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6.64×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.66×10^{-10}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	4.98×10^{-12}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	$4.80 \times 10^{-4} T^{-5.40} \exp(-3819/T)$
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	$8.14 \times 10^{-13} T^{-0.48} \exp(-4207/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}(+\text{M})$	$3.98 \times 10^{-6} T^{-2.30}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3.35 \times 10^{-11} \exp(-2988/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$1.69 \times 10^{-17} T^{1.88} \exp(-90/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	$5.63 \times 10^{-18} T^{1.88} \exp(-90/T)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$1.10 \times 10^{-23} T^{3.70} \exp(-4783/T)$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$2.20 \times 10^{-18} T^{2.53} \exp(-6162/T)$
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M})$	$8.97 \times 10^{-13} T^{0.45} \exp(-916/T)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 (+\text{M})$	$1.01 \times 10^{-11} T^{0.27} \exp(-141/T)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	4.98×10^{-11}
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	$2.82 \times 10^5 T^{-5.31} \exp(-3272/T)$

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2HCO + O$	$9.13 \times 10^{-10} T^{-0.61} \exp(-2648/T)$
$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$	$7.41 \times 10^{32} T^{-13.00} \exp(-6980/T)$
$CH_2HCO + H \rightarrow CH_3 + HCO$	8.30×10^{-11}
$CH_2HCO + H \rightarrow CH_2CO + H_2$	3.32×10^{-11}
$CH_2HCO + O \rightarrow CH_2O + HCO$	1.66×10^{-10}
$CH_2HCO + OH \rightarrow CH_2CO + H_2O$	4.98×10^{-11}
$CH_2HCO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO + OH$	4.98×10^{-14}
$CH_2HCO + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CO + H$	$8.14 \times 10^{-10} T^{-0.50}$
$CH_2HCO + HO_2 \rightarrow CH_2O + HCO + OH$	1.16×10^{-11}
$CH_2HCO + HO_2 \rightarrow CH_3HCO + O_2$	4.98×10^{-12}
$CH_2HCO \rightarrow CH_3 + CO$	$1.17 \times 10^{43} T^{-9.83} \exp(-22028/T)$
$CH_2HCO \rightarrow CH_2CO + H$	$1.81 \times 10^{43} T^{-9.61} \exp(-23092/T)$
$CH_2CO + O \rightarrow CO_2 + CH_2$	$2.91 \times 10^{-12} \exp(-680/T)$
$CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$	$4.50 \times 10^{-20} T^{2.75} \exp(-359/T)$
$CH_2CO + H \rightarrow HCCO + H_2$	$3.32 \times 10^{-10} \exp(-4027/T)$
$CH_2CO + O \rightarrow HCCO + OH$	$1.66 \times 10^{-11} \exp(-4027/T)$
$CH_2CO + OH \rightarrow HCCO + H_2O$	$1.66 \times 10^{-11} \exp(-1007/T)$
$CH_2CO + OH \rightarrow CH_2OH + CO$	$6.19 \times 10^{-12} \exp(-510/T)$
$CH_2CO(+M) \rightarrow CH_2 + CO(+M)$	$3.00 \times 10^{14} \exp(-35734/T)$
$C_2H + O \rightarrow CH + CO$	8.30×10^{-11}
$C_2H + OH \rightarrow HCCO + H$	3.32×10^{-11}
$C_2H + O_2 \rightarrow CO + CO + H$	$1.50 \times 10^{-11} \exp(230/T)$
$HCCO + O \rightarrow H + CO + CO$	1.33×10^{-10}
$HCCO + O \rightarrow CH + CO_2$	$4.90 \times 10^{-11} \exp(-560/T)$
$HCCO + O_2 \rightarrow HCO + CO + O$	$4.15 \times 10^{-16} T$
$HCCO + O_2 \rightarrow CO_2 + HCO$	$3.99 \times 10^{-13} \exp(430/T)$
$HCCO + OH \rightarrow C_2O + H_2O$	4.98×10^{-11}
$C_2O + H \rightarrow CH + CO$	1.66×10^{-11}
$C_2O + O \rightarrow CO + CO$	8.30×10^{-11}
$C_2O + OH \rightarrow CO + CO + H$	3.32×10^{-11}

Таблица 3. Продолжение

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_2O + O_2 \rightarrow CO + CO + O$	3.32×10^{-11}
$C_3H_6 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	$2.50 \times 10^{12} \exp(-35240/T)$
$C_3H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + HCO$	$2.62 \times 10^{-17} T^{1.76} \exp(612/T)$
$C_3H_6 + H \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$1.20 \times 10^{-11} \exp(-655/T)$
$C_3H_2 + H_2 \rightarrow HCCO + CO + H$	$3.32 \times 10^{-12} \exp(-503/T)$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H + H$	$3.32 \times 10^{-10} \exp(-5532/T)$
$CH + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$	1.66×10^{-10}
$CH + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	6.64×10^{-11}
$C_2H_4 (+M) \rightarrow C_2H_2 + H_2 (+M)$	$1.80 \times 10^{14} \exp(-43799/T)$
$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.49×10^{-10}
$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	$2.22 \times 10^{-18} T^{1.61} \exp(193/T)$
$C_2H_3 + OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	3.32×10^{-11}
$C_2H_3 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	4.98×10^{-11}
$C_2H_3 + CH \rightarrow CH_2 + C_2H_2$	8.30×10^{-11}
$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	3.32×10^{-11}
$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$5.60 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-7048/T)$
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	$3.62 \times 10^{-28} T^{4.50} \exp(503/T)$
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	3.32×10^{-13}
$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	$8.02 \times 10^{-28} T^{4.00} \exp(1007/T)$
$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$1.02 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-957/T)$
$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	$2.38 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-957/T)$
$O + C_2H_2 \rightarrow OH + C_2H$	$7.64 \times 10^{-5} T^{-1.41} \exp(14574/T)$
$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow C_2H + CH_4$	$3.01 \times 10^{-13} \exp(-8704/T)$
$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	$6.64 \times 10^{-17} T^{1.50} \exp(-15153/T)$
$H + C_2H(+M) \rightarrow C_2H_2(+M)$	$1.66 \times 10^{-7} T^{-1.00}$
$H + C_2H_2(+M) \rightarrow C_2H_3(+M)$	$9.30 \times 10^{-12} \exp(-1208/T)$
$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	$6.79 \times 10^{-19} T^{2.39} \exp(-435/T)$
$HCCO + CH \rightarrow C_2H_2 + CO$	8.30×10^{-11}
$HCCO + HCCO \rightarrow C_2H_2 + CO + CO$	1.66×10^{-10}
$C_3H_2 + O \rightarrow C_2H_2 + CO$	1.66×10^{-10}

Таблица 3. Окончание

Реакция	Константа реакции k_j , м ³ /с
$C_3H_2 + OH \rightarrow C_2H_2 + HCO$	8.30×10^{-11}
$C_2H + OH \rightarrow C_2 + H_2O$	$\min(6.64 \times 10^{-17} T^2 \exp(-4027/T), 5 \times 10^{-11})$
$C + OH \rightarrow CO + H$	8.30×10^{-11}
$C + O_2 \rightarrow CO + O$	$1.99 \times 10^{-10} \exp(-2014/T)$
$C + CH_2 \rightarrow C_2H + H$	8.30×10^{-11}
$C_2 + H_2 \rightarrow C_2H + H$	$1.10 \times 10^{-10} \exp(-4002/T)$
$C_2 + O \rightarrow C + CO$	5.98×10^{-10}
$C_2 + O_2 \rightarrow CO + CO$	$1.49 \times 10^{-11} \exp(-493/T)$
$C_2 + OH \rightarrow C_2O + H$	8.30×10^{-11}
$H_2O + C \rightarrow CH + OH$	$1.30 \times 10^{-12} T^{0.67} \exp(-19785/T)$
$CH + CH \rightarrow C_2 + H_2$	8.30×10^{-12}
$CH_2 + M \rightarrow C + H_2 + M$	$2.66 \times 10^{-10} \exp(-32220/T)$
$CH + O \rightarrow C + OH$	$2.52 \times 10^{-11} \exp(-2381/T)$
$CH + H \rightarrow C + H_2$	$1.31 \times 10^{-10} \exp(-81/T)$
$C + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	8.30×10^{-11}
$C + C + M \rightarrow C_2 + M$	$8.27 \times 10^{-34} \exp(503/T)$
$C + CH \rightarrow C_2 + H$	8.30×10^{-11}

На рис. 6 представлена динамика концентраций атомарного и молекулярного углерода в разряде. Видно, что максимальные значения концентраций достигают к моменту времени 1–2 мс и составляют 1.95×10^{17} м⁻³ атомарного углерода и 8.61×10^{17} м⁻³ молекулярного углерода. Далее наблюдается спад концентраций до значений 3.75×10^{12} и 5.33×10^{13} м⁻³ соответственно. Во всем временном промежутке наблюдается доминирование молекулярного углерода над атомарным, что свидетельствует о более вероятном зародышеобразовании кристаллических наноалмазов по сравнению с сажей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе сформулирована глобальная модель тлеющего микроразряда атмосферного давления в аргоне с малыми примесями этанола. В сформулированной модели проведен

подробный численный кинетический анализ конверсии примеси этанола по условиям экспериментов, проведенных в работе [16]. Набор учитываемых плазмохимических элементарных процессов включает в себя более 50 реакций с участием электронов и более 255 реакций с участием тяжелых частиц.

Результаты моделирования показали, что доминирующими частицами в результате конверсии этанола являются CO, H₂ и H, CH₄, C₃H₃, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₅. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH₃ и CH₂, которые являются прекурсорами наноалмазов.

Сформулированная модель и проведенные численные эксперименты являются важнейшим этапом в прогнозировании плазмохимических реакций, протекающих в тлеющем разряде в смеси газов Ar + C₂H₅OH в условиях синтеза на-

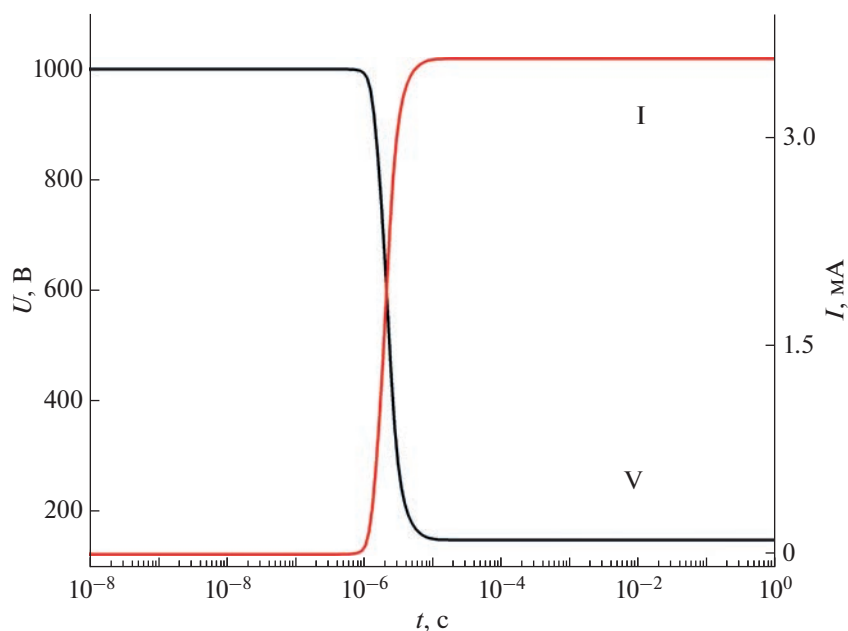


Рис. 1. Временные зависимости тока и напряжения на разряде в смеси газов аргон—этанол.

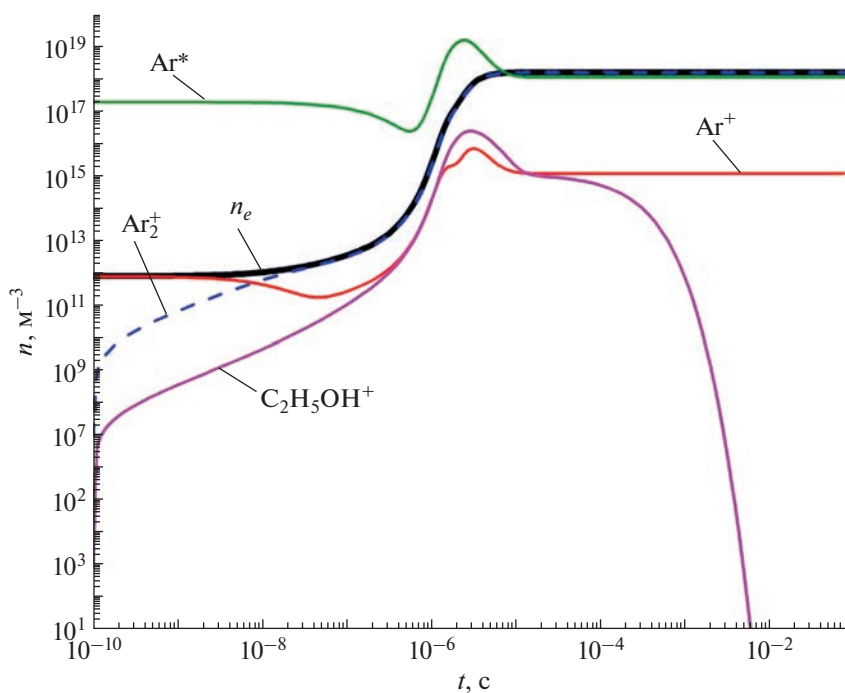


Рис. 2. Динамика концентраций заряженных и возбужденных частиц в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

ноалмазов, формирования основных характеристик плазмы в тлеющем разряде в смеси газов и прогнозировании зарождения и роста наноструктур.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ и Кабинета Министров Республики Татарстан в рамках научного проекта № 22-22-20099.

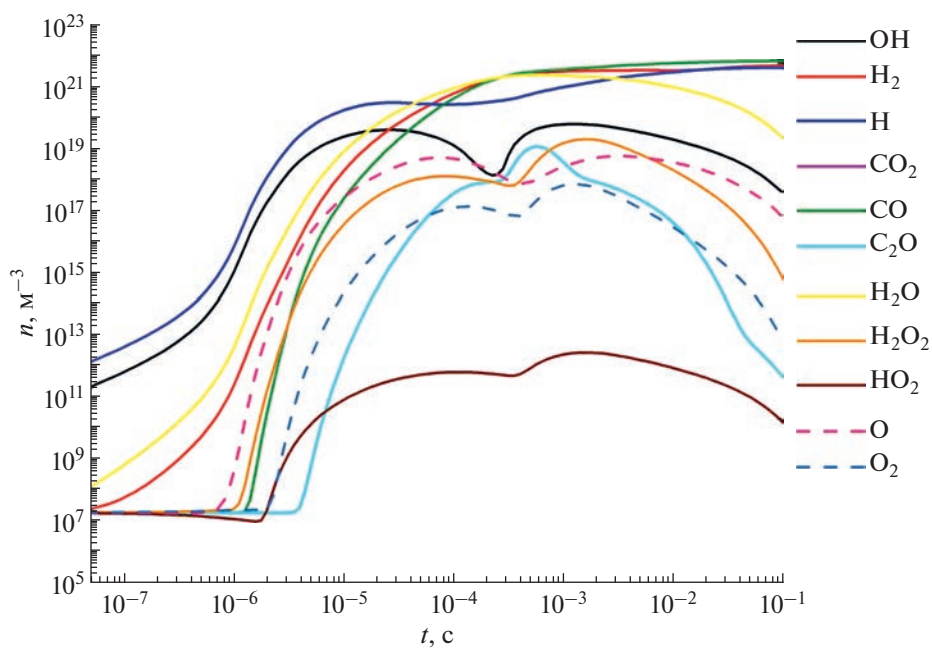


Рис. 3. Динамика концентраций неорганических соединений в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

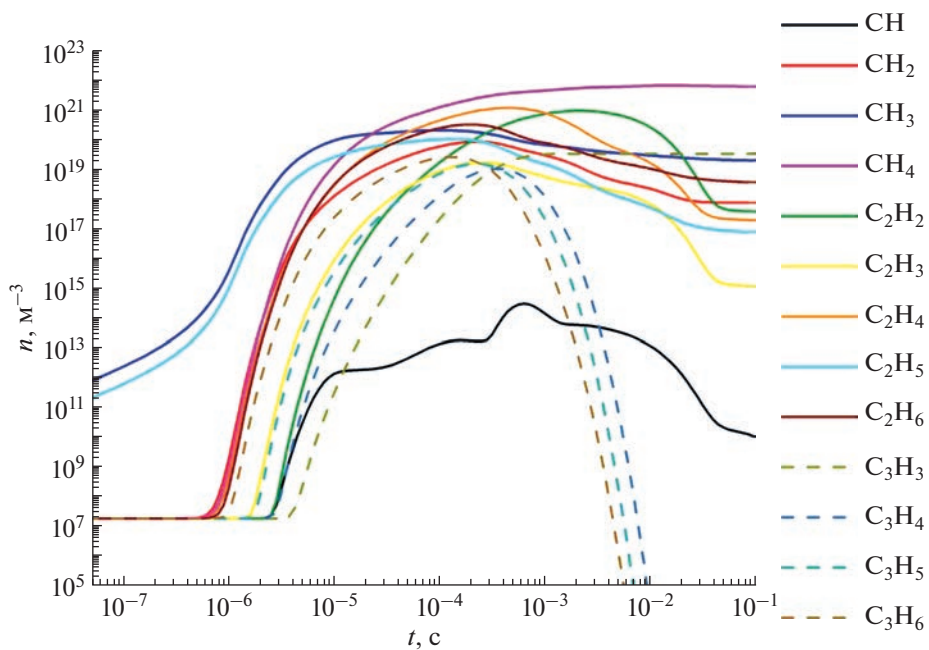


Рис. 4. Динамика концентраций углеводородов и радикалов в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

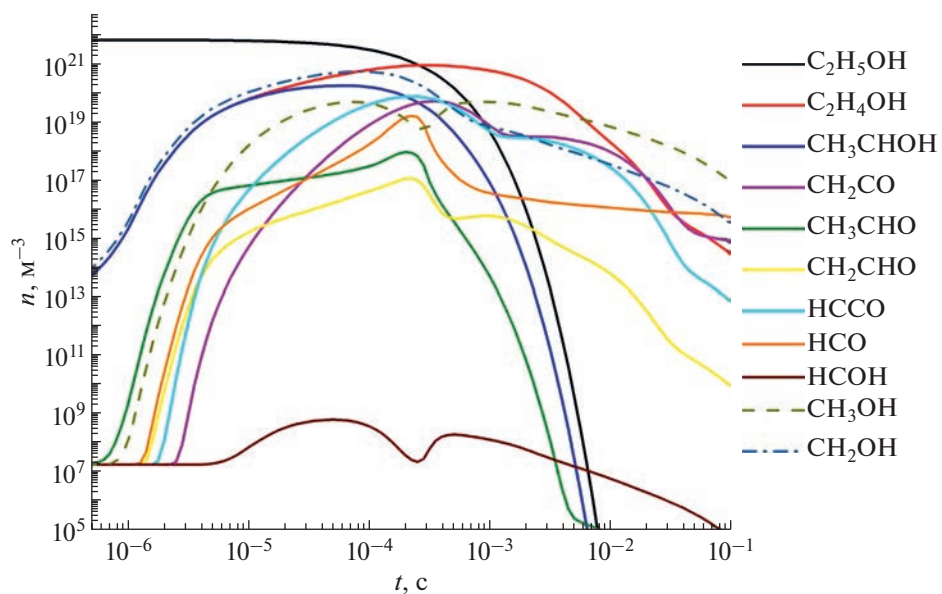


Рис. 5. Динамика концентраций этанола и его производных в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

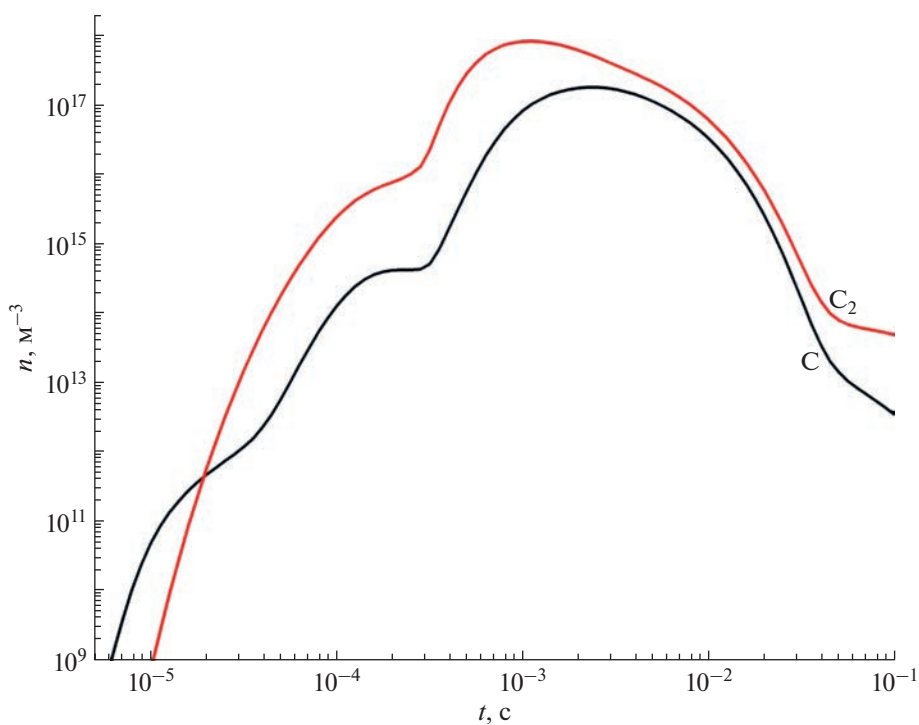


Рис. 6. Динамика концентраций атомарного и молекулярного углерода в тлеющем разряде в смеси аргон—этанол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ariyaratna I.R., Rajakaruna R.M.P.I., Karunaratne D. Nedra // Food Control. 2017. V. 77. P. 251–259.
2. Dastjerd R., Montazer M. // Colloids Surf. B. 2010. V. 79. P. 5–18.
3. Chu H., Wei L., Cui R., Wang J., Li Y. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 1117–1134.
4. Lohse S.E. and Murphy C.J. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15607–15620.
5. Kim T. and Hyeon T. // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 012001–012015.
6. Porto C.Lo., Palumbo F., Palazzo G., and Favia P. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 1746–1749.
7. Heyse P., Hoeck A.V., Roeffaers M.B.J., et al. // Plasma Process. Polym. 2011. V. 8. P. 965–974 (2011).
8. Koga K., Dong X., Iwashita S., Czarnetzki U., Shiratani M. // J. Phys Conf. Ser. 2014. V. 518. P. 012020–012026.
9. Kortshagen U., Sankaran R.M., Pereira R., Girshick S., Wu J., and Aydil E. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 11061–11127.
10. Vekselman V., Raites Y., Shneider M.N. Growth of nanoparticles in dynamic plasma PHYSICAL REVIEW E. 2019. V. 99. № 063205. P. 1–5.
11. Timerkaev B.A., Kaleeva A.A., Timerkaeva D.B., Saifutdinov A.I. // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. № 5. P. 390–395.
12. Timerkaev B.A., Shakirov B.R., Kaleeva A.A., Saifutdinov A.I. // High Energy Chemistry. 2021. V. 55. № 5. P. 402–406.
13. Lebedev Y.A., Averin K.A., Borisov R.S. et al. // High Energy Chem. 2018. V. 52. № 324. P. 324–329.
14. Averin K.A., Lebedev Yu.A., Tatarinov A.V. // High Energy Chem. 2019. V. 53. № 4. P. 331–335.
15. Saifutdinova A.A., Sofronitskiy A.O., Timerkaev B.A., Saifutdinov A.I. // Russian Physics Journal. 2020. V. 62. № 11. P. 2132–2136.
16. Kumar A., Lin P.A., Xue A., Hao B., Yap Y.Kh., Sankaran R. // Nature Communications. 2013. V. 4. № 2618. P. 1–8.
17. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., and Jorio A. // Phys. Rep. 409, 47–49 (2005).
18. Peña-Álvarez M., Corro E., Langua F., Baonza V.G., Taravillo M. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 49543–49550.
19. Ferrari A.C. and Robertson J. // Philos. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477–2512.
20. Saito Y., Okuda M., and Koyama T. // Surf. Rev. Lett. 1996. V. 3. P. 863–867.
21. Williams K., Tachibana M., Allen J., et al. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 31–37.
22. Farhat S., Chapelle M. L., Loiseau A., et al. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 6752–6759.
23. Grebenyukov V.V., Obratsova E.D., Pozharov A.S., Arutyunyan N.R., Romeikov A.A., Kozyrev I.A. // Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct. 2008. V. 16. P. 330–334.
24. Das R., Shahnavaz Z., Md Eaqub Ali, Moinul Islam M., Bee Abd Hamid S. // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. P. 510–533.
25. Райзер Ю.П. Физика газового разряда, 3-е изд., перераб. и доп., Долгопрудный: Интеллект, 2009. 734 с.
26. Thorsteinsson E.G., Gudmundsson J.T. // J. Phys. D Appl. Phys. 2010. V. 43 № 115201. P. 1–12.
27. Tsyganov D., Bundaleska N., Tatarova E., Dias A., Henriques J., Rego A., Ferraria A., Abrashev M.V., Dias F.M., Luhrs C.C., Phillips J. // Plasma Sources Science and Technology. 2015. V. 25. № 015013. P. 1–22.
28. Marinov N.M. // Int. J. Chem. Kinet. 1999. V. 31. P. 183–220.
29. Napalkov O.G., Saifutdinov A.I., Saifutdinova A.A. et al. // High Energy Chem. 2021. V. 55. P. 525–530.
30. Levko D.S., Tsymbalyuk A.N., Shchedrin A.I. // Plasma Phys. Rep. 2012. V. 38. P. 913–921.