

Условия и кинетическая природа возникновения колебательных режимов при окислении метана при $T > 1000$ К

А.А. Беляев^{1*}, А.В. Арутюнов^{1,2}, В.С. Арутюнов^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, пр. Ленинский, 65, Москва, Россия

ARTICLE INFO

Получено
10.04.2026

Получено в исправленном
виде
15.06.2026

Принято
17.06.2026

Ключевые слова:

окисление метана;
колебательный режим;
реактор идеального
смешения; проточные
системы; разветвленно-
цепная реакция

АННОТАЦИЯ

В рамках модели проточного реактора идеального смешения с использованием нескольких детальных кинетических механизмов проведен численный анализ условий возникновения осциллирующих режимов в стехиометрических смесях метана с кислородом в изотермических условиях при температурах $T > 1000$ К. Все механизмы дают согласующиеся результаты и показывают возникновение в определенном диапазоне температур и давлений автоколебаний концентрации компонентов реагирующей смеси. При фиксированной температуре амплитуда колебаний уменьшается с ростом давления, а их частота растет. Аналогичная тенденция наблюдается с ростом температуры при фиксированном давлении. При пониженных температурах удается получить стационарное решение при незавершенной химической реакции, которое при более высоких температурах переходит во взрыв. Из совокупности элементарных стадий детального кинетического механизма процесса выделены 8 реакций, которые оказывают наиболее сильное влияние на возникновение и характеристики колебательного процесса. Проанализировано влияние изменения скорости каждой из этих реакций на режим колебательного процесса. Наиболее важную роль играют основная стадия разветвления цепей $H^* + O_2 \Rightarrow O^{**} + OH^*$, реакция обрыва цепей $CH_3^* + HO_2^* \Rightarrow CH_4 + O_2$ и реакция рекомбинации метильных радикалов $CH_3^* + CH_3^* (+M) \Rightarrow C_2H_6 (+M)$. Показано влияние скорости расхода газовой смеси на возникновение и характеристики осцилляций. При очень высоких и очень низких расходах смеси колебания не наблюдаются. Установление возможных диапазонов возникновения неустойчивых режимов окисления метана имеет большое значение для безопасности промышленных процессов его конверсии.

1. Введение

Хорошо известно, что в реагирующих химических системах при определенных условиях могут наблюдаться колебательные режимы [1, 2]. Их возникновение объясняется накоплением в реагирующей системе химически активных продуктов или тепла, которые тем или иным образом приводят к развитию критических явлений [3]. Метан является одним из основных объектов химической переработки и одновременно служит модельным объектом кинетических исследований. Его окисление сопровождается различными критическими и нелинейными явлениями, в том числе осцилляциями, которые наблюдались в самых разных условиях [4–8].

Широчайшее применение метана, основного компонента природных и попутных газов, в энергетике и различных технологических процессах, основанных большей частью на его окислении, делает необходимым анализ возможности возникновения колебательных режимов, способных приводить к неконтролируемому развитию событий. Наряду с этим при колебательных режимах процесса возможно значительное повышение выхода целевых продуктов. Исследование условий возникновения неустойчивых режимов экспериментальным путем крайне сложно ввиду большого числа определяющих их физико-химических параметров, поэтому для решения подобных задач используется математическое моделирование.

*Corresponding author: A.A. Belyaev; E-mail address: belyaeviHF@yandex.ru

При окислении метана нелинейные процессы могут возникать как в реакциях с участием каталитической поверхности [8], так и в гомогенной газовой среде. В проточных системах вероятность появления химических колебаний по сравнению с замкнутыми системами возрастает, поскольку в них расходимые реагенты непрерывно восполняются свежим потоком реагентов [2, 3]. При этом в открытых системах при наличии критических условий возможны тривиальные релаксационные колебания, которые связаны с временем накопления исходных реагентов в реакторе и не зависят от химической кинетики [3]. Но более интересны колебания в газовом потоке, амплитуда и частота которых определяются сложной кинетикой протекающих химических процессов. Для анализа условий возникновения таких чисто кинетических колебаний удобна математическая модель проточного реактора идеального смешения (РИС), в которой протекание процесса во всех точках каждого сечения одинаково, а независимой переменной является только время [9, 10]. Эта модель успешно использовалась в ряде работ для исследования колебательных процессов при газофазном окислении метана, в том числе наблюдавшихся экспериментальных результатов [5, 7, 11–13].

Газофазные осцилляторы можно разделить на термокинетические и изотермические [10]. Возникновение термокинетических осцилляций, например, вызванных проявлением отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции, связано, как правило, со сложной зависимостью скорости реакции от температуры. Именно такие колебательные процессы исследовались в работах [5, 7, 11, 12]. В случае изотермических осцилляторов критические явления не-тепловой природы обусловлены нелинейностью самого механизма химической реакции.

Окисление метана – типичный радикальный разветвленно-цепной процесс, основные стадии которого протекают с участием нестабильных промежуточных соединений с высокой химической активностью, взаимодействие между которыми и обуславливает его ярко выраженный нелинейный характер. Один из примеров возникновения осцилляций в изотермических условиях в смесях $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{--O}_2$ (соотношение между суммарным содержанием горючих компонентов и кислородом стехиометрическое), сильно разбавленных аргонном (имеются также добавки H_2O и CO_2), представлен в работе [13]. В этой работе численное моделирование сочеталось с проведением экспериментов в условиях, близких к изотермическим.

Целью данной работы является численное исследование на основе модели РИС колебательных процессов в изотермических условиях в несодержащей инертные компоненты стехиометрической смеси метана с кислородом при значениях параметров, близких к используемым в работе [13]. Экспериментальная реализация таких условий сложна, однако демонстрация принципиальной возможности неустойчивых режимов и установление диапазонов их возникновения при окислении метана имеет большое значение для обеспечения безопасных условий реализации промышленных процессов его конверсии.

2. Методика

Рассматривали реакцию стехиометрической смеси $\text{CH}_4\text{--O}_2$ (в мольных долях 33,333% CH_4 + 66,667% O_2) в РИС при постоянной температуре. Объем реактора – 52 см³. В качестве базового значения объемного расхода смеси принимали 26 см³/с, но для некоторых вариантов это значение варьировалось. При работе реактора в непрерывном режиме температура и давление в ходе процесса оставались постоянными, а их значения на входе в реактор варьировались (температура от 1000 до 1500 К, давление от 0,2 до 2 атм). В качестве базового детального кинетического механизма (ДКМ) использовали механизм NUIGMech 1.1 (2020) [14], который является одним из наиболее хорошо верифицированных для рассматриваемой области параметров и широко применяется в мировой литературе. Для дополнительного контроля результатов применяли также ДКМ из работ [15–17]. Расчеты проводили с помощью программного модуля CHEMKIN-Pro, входящего в стандартный пакет ANSYS (Academic version [18]). В качестве теста механизма [14] расчеты с использованием программного обеспечения [18] позволили воспроизвести результаты численного исследования [13].

3. Результаты и обсуждение

В ходе моделирования было установлено, что в определенном диапазоне температур и давлений в исследуемой системе наблюдаются периодические незатухающие колебания концентрации химических компонентов. Основные результаты были получены с использованием ДКМ [14], однако применение ДКМ из [15–17] подтвердило наличие колебаний в данной системе и их основные качественные закономерности.

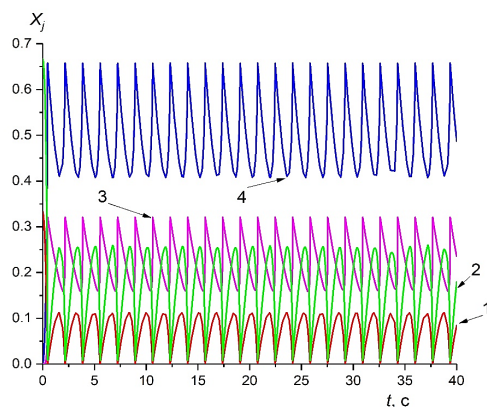


Рис. 1. Поведение во времени концентрации (в мольных долях) CH_4 (1), O_2 (2), CO_2 (3), H_2O (4); $T = 1125 \text{ K}$, $p = 0,5 \text{ атм}$.

Типичный пример колебания концентрации (в мольных долях) основных реагентов и продуктов показан на рис. 1.

Заметим, что термокинетические колебания в модели РИС могут быть получены только с учетом теплоотвода в окружающую среду через стенки реактора [10, 11, 19]. При этом, в случае отсутствия теплоотвода или его недостаточной величине происходит взрыв и возникновение осцилляций невозможно. Но колебания не возникают и при очень сильной теплоотдаче. В рассматриваемом случае изотермических осцилляций значения температуры, при которых получен колебательный режим, хотя и ниже температуры, достигаемой при воспламенении в адиабатических условиях стехиометрической смеси метана с кислородом, но, разумеется, превышают необходимые для начала процесса самовоспламенения такой смеси. Поэтому в реальных условиях поддержание постоянной температуры в такой смеси равносильно условию организации теплоотвода, который должен обеспечивать полный отвод выделяющегося тепла реакции (достаточно высокий коэффициент теплопередачи на поверхности реактора при высокой теплоемкости его стенок).

В табл. 1 представлены температурные диапазоны для четырех значений давления, в которых расчеты показали существование автоколебаний. Границы диапазонов определяли с точностью до 5 K, поскольку проводимое исследование имеет

качественный характер и их более точное определение не имеет смысла. Видно, что с повышением давления температурный диапазон возникновения колебаний смещается в область более высоких температур, при этом ширина самого диапазона изменяется незначительно и лишь при $p = 1,5 \text{ атм}$ заметно сокращается. Важно отметить, что при фиксированной температуре с ростом давления амплитуда автоколебаний уменьшается, а их частота увеличивается. При $p = 2 \text{ атм}$ амплитуда колебаний становится настолько малой, что установить их наличие и, соответственно, определить температурный диапазон для этого давления фактически невозможно. Область совсем низких давлений целью данного исследования не являлась.

Поведение концентраций компонентов во времени при фиксированном давлении и различных температурах особенно наглядно можно продемонстрировать при $p = 0,5 \text{ атм}$ (рис. 2). С ростом температуры амплитуда колебаний уменьшается, но их частота становится выше (кривые 2 и 3 на рис. 2). Когда температура ниже нижней границы диапазона существования колебаний (кривая 1), то колебаний нет, решение выходит на стационар, но реакция не завершена, поскольку произошло лишь частичное выгорание исходных реагентов. Случай температуры, превышающей верхнюю границу температурного диапазона, на рисунке не отражен, поскольку при этом реакция

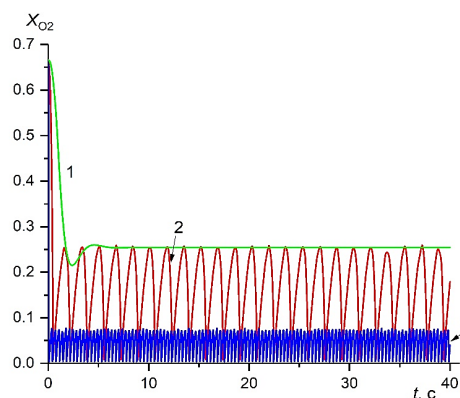


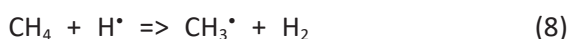
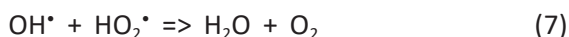
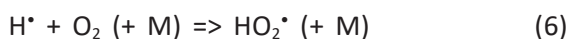
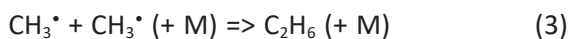
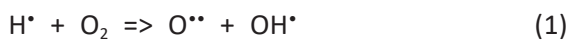
Рис. 2. Зависимость от времени концентрации кислорода (в мольных долях) при $p = 0,5 \text{ атм}$ и значениях температуры (K): 1050 (1), 1125 (2), 1250 (3).

Таблица 1. Зависимость температурного диапазона, в котором наблюдаются автоколебания, от давления

p , атм	0,2	0,5	1,0	1,5
Температурный диапазон наличия колебаний, K	1060÷1255	1110÷1335	1230÷1400	1350÷1435

очень быстро завершается полным выгоранием исходных реагентов.

Кинетический анализ показал, что из всей совокупности элементарных стадий, представленных в механизме, наиболее сильное влияние на возникновение и характеристики колебательного режима оказывают следующие 8 реакций, которые расположены ниже в порядке убывания их влияния на процесс:



Во всех случаях представлены только прямые реакции, которые явно доминируют по сравнению с обратными процессами. Для дальнейшего анализа введем следующие обозначения:

A_i – предэкспоненциальный множитель прямой реакции с номером i (параметры обратной реакции рассчитываются через параметры прямой на основе константы равновесия);

A_i^0 – базовое значение предэкспонента этой реакции. Рассмотрим влияние каждой из этих реакций по отдельности.

Реакция (1) является не только основной стадией разветвления цепи, но также одной из главных реакций расходования на всех этапах осцилляционного процесса такого важнейшего реагента, как кислород (его содержание в исходной смеси 2/3 по объему и ~80% по массе). Рис. 3 демонстрирует как сильно влияет даже небольшое изменение предэкспонента этой реакции на характер процесса. При его уменьшении на 20% колебания быстро затухают и решение выходит на стационарный режим, соответствующий лишь частичному выгоранию реагентов. При увеличении предэкспонента амплитуда колебаний сильно уменьшается, а частота возрастает. Это означает, что усиливается тенденция к завершению химической реакции и полному выгоранию исходных реагентов. Кроме того, скорость реакции (1) из-за высокого значения энергии активации сильно зависит от температуры (увеличивается с ее ро-

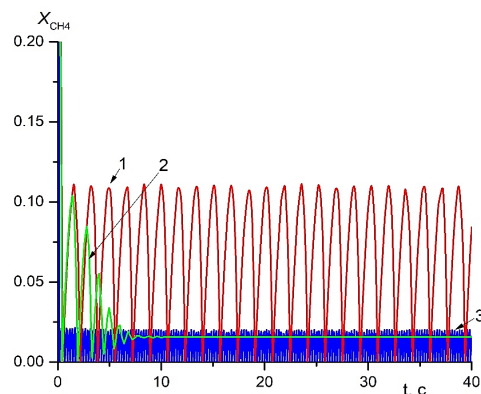


Рис. 3. Зависимость концентрации метана (в мольных долях) от времени при разных значениях предэкспонента A_1 : 1 – $A_1 = A_1^0$, 2 – $A_1 = 0,8 A_1^0$, 3 – $A_1 = 4 A_1^0$; $p = 0,5$ атм, $T = 1125$ К.

стом). Это обстоятельство во многом обуславливает описанное выше понижение амплитуды колебаний с ростом температуры, а затем и полное прекращение осцилляций. Важная роль реакции (1) в характере осцилляций при окислении метана ранее была показана в работе [11].

Реакция (2) помимо того, что играет заметную роль в обрыве цепей, еще и сильно способствует тому, что исходные реагенты на некоторых этапах снова появляются в реакторе не только за счет притока свежей смеси, но и за счет самой химической реакции. Влияние изменения предэкспонента этой реакции на протекание осцилляционного процесса представлено на рис. 4. Заметим, что в отличие от реакции (1), увеличение предэкспонента этой реакции приводит к повышению амплитуды колебаний (соответственно, их частота снижается).

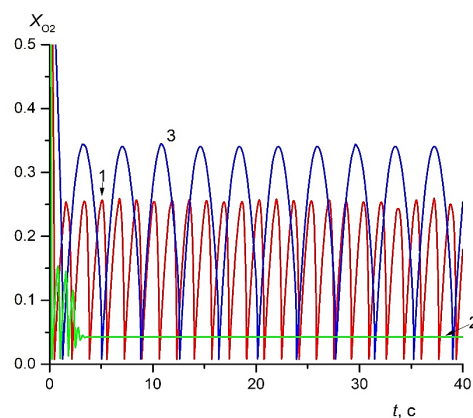


Рис. 4. Зависимость концентрации кислорода (в мольных долях) от времени при разных значениях предэкспонента A_2 : 1 – $A_2 = A_2^0$, 2 – $A_2 = 0,35 A_2^0$, 3 – $A_2 = 2 A_2^0$; $p = 0,5$ атм, $T = 1125$ К.

Важную роль в процессе играет реакция рекомбинации метильных радикалов (обрыва цепи) (3), которая является антагонистом реакции разветвления (1). Указание на сильное влияние этой реакции на возможность существования колебаний при окислении метана и их характер можно найти и в ряде других работ [5, 13]. Поскольку это реакция обрыва, то при уменьшении ее предэкспонента амплитуда колебаний понижается и при дальнейшем уменьшении колебания исчезают, а с увеличением A_3 их амплитуда растет. При низком давлении эта реакция протекает как бимолекулярная ($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$), при высоком – как тримолекулярная с участием третьей частицы М, а промежуточная ситуация определяется значениями давления и температуры [17]. Влияние скорости этой реакции на протекание осцилляционного процесса представлено на рис. 5. С ростом давления влияние этой реакции усиливается, так как увеличение скорости обрыва приводит к более быстрому и при более низкой конверсии реагентов выходу системы из полуострова воспламенения. Видимо, это является основным фактором, исключающим возникновение колебаний при высоких давлениях.

Элементарная стадия (4) на разных этапах осцилляционного процесса является одной из главных реакций расходования метана и самой важной при образовании паров воды. Хотя эта реакция соответствует продолжению цепи, уменьшение ее скорости сказывается на протекании колебательного процесса аналогично снижению скорости (3), а вот увеличение A_4 на процесс влияет слабо, так как в этом случае скорость этой реакции перестает лимитировать скорость процесса.

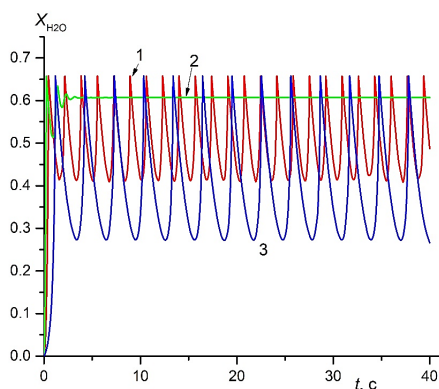


Рис. 5. Зависимость концентрации паров воды (в мольных долях) от времени при разных значениях предэкспонента A_3 : 1 – $A_3 = A_3^0$, 2 – $A_3 = 0,2 A_3^0$, 3 – $A_3 = 10 A_3^0$; $p = 0,5$ атм, $T = 1125$ К.

Реакцией продолжения цепи также является (5), но ее воздействие на процесс иное, чем у предыдущей реакции. Это одна из основных реакций расходования кислорода. Уменьшение предэкспонента этой реакции сказывается на протекании процесса слабо, но увеличение A_5 способствует полному завершению химической реакции, хотя и слабее, чем ускорение реакции (1). Скорость этой реакции увеличивается с ростом температуры.

Реакция (6) при $T > 1000$ К формально является реакцией продолжения цепи и ее влияние относительно слабое, а основная роль в том, что она – главный источник образования радикала HO_2^* , который служит реагентом в очень важной реакции (2). В отличие от реакции (3), в рассматриваемой области давлений и температур она протекает фактически как тримолекулярная с участием 3-й частицы М, в частности, продуктами окисления H_2O и CO_2 . Снижение скорости реакции (6) слабо сказывается на процессе, но с увеличением ее предэкспонента наблюдается тенденция к завершению реакции при неполном выгорании.

Элементарная стадия (7) служит одним из основных путей образования H_2O и играет заметную роль в балансе кислорода. Изменение скорости этой реакции оказывает такое же воздействие на колебательный процесс, что и изменение скорости реакции (6), но более слабое.

Реакция (8) оказывает наименьшее влияние, чем все предшествующие, но пренебрегать ею не стоит, поскольку она одна из основных в расходовании метана. В этой реакции происходит обмен атомов H^* на радикалы CH_3^* , имеющие близкую реакционную способность. Понижение скорости реакции (8) приводит к уменьшению амплитуды колебаний, а повышение скорости – к ее увеличению. Возможно, причина такого воздействия заключается в том, что в ней нарабатывается молекулярный водород, имеющий более высокую реакционную способность, чем метан, но доля H_2 довольно мала.

Помимо химической кинетики, давления и температуры на возможность возникновения и особенности осцилляций оказывает влияние скорость течения газовой смеси. Во всех предыдущих расчетах, как сказано выше, принималось, что объемный расход $q = 26$ см³/с. На рис. 6 показано поведение во времени концентрации метана (в мольных долях) при разных значениях скорости газового потока. В работе [20] для проточного реактора с учетом пространственного распределения было получено, что увеличение скорости газового потока способствует возникновению

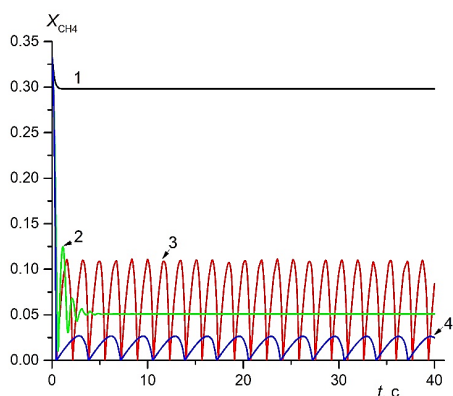


Рис. 6. Зависимость концентрации метана (в мольных долях) от времени при разных значениях объемной скорости потока реагентов (см³/с): 1 – 520, 2 – 104, 3 – 26, 4 – 2,6; $p = 0,5$ атм, $T = 1125$ К.

устойчивого режима. Это подтверждают и результаты, представленные на рис. 6, но при этом для пространственно сосредоточенной модели РИС получается, что чем больше объемный расход, тем меньше выгорание исходных реагентов и степень завершенности реакции за время пребывания смеси в реакторе. С уменьшением величины q амплитуда колебаний становится меньше, но исчезают осцилляции лишь при совсем маленьких скоростях, не соответствующих реальным условиям. Заметим, что при увеличении скорости газового потока происходит снижение времени пребывания смеси в реакторе до ее обновления. Естественно, что конверсия снижается, а также не успевают нарабатываться продукты H_2O и CO_2 , играющие сильную ингибирующую роль своим участием в ряде элементарных стадий в качестве третьей частицы M .

4. Заключение

На основе модели реактора идеального смешения проведено исследование области возникновения кинетических (в изотермических условиях) колебательных режимов при окислении стехиометрических смесей метана кислородом. Основные результаты получены при использовании в качестве базового детального кинетического механизма (ДКМ) NUIGMech 1.1 (2020), но наличие колебаний и основные качественные закономерности были подтверждены и при использовании других ДКМ. Помимо выбора кинетических параметров ДКМ на возможность возникновения и особенности осцилляций оказывают влияние давление, температура и скорость течения газовой смеси.

Автоколебания наблюдаются только в определенном интервале температур и давлений. С повышением давления температурный диапазон, в котором обнаружено наличие незатухающих колебаний, смещается в область более высоких температур. С ростом давления при фиксированной температуре амплитуда колебаний уменьшается, а частота увеличивается. Аналогичная тенденция наблюдается с повышением температуры при фиксированном давлении.

Кинетический анализ показывает, что наибольшее влияние на возникновение колебательно-го режима оказывают 8 элементарных реакций. Особенно существенную роль играет основная стадия разветвления цепи $H^\bullet + O_2 \Rightarrow O^{\bullet\bullet} + OH^\bullet$, реакция обрыва цепей с повторяющимся образованием исходных реагентов $CH_3^\bullet + HO_2^\bullet \Rightarrow CH_4 + O_2$ и реакция рекомбинации метильных радикалов $CH_3^\bullet + CH_3^\bullet (+M) \Rightarrow C_2H_6 (+M)$. Увеличение скорости реакций, способствующих разветвлению цепи, усиливает тенденцию к более быстрому полному завершению процесса. Напротив, усиление реакций обрыва или замедления развития цепи приводит к завершению реакции при неполном выгорании исходных реагентов и, следовательно, возникновению колебательных режимов, но их чрезмерное ускорение способствует завершению реакции до развития колебательного процесса.

Увеличение скорости потока приводит к сокращению продолжительности процесса и, тем самым, не позволяет выйти на ниспадающую ветвь колебательного режима, формально повышая устойчивость процесса за счет снижения конверсии. Чрезмерное снижение скорости потока, сокращая приток свежих реагентов, повышает их конверсию, но также исключает возникновение колебаний.

Таким образом, в работе установлен диапазон параметров окисления метано-кислородных смесей, в котором возможно возникновение неустойчивых автоколебательных режимов, и которого следует избегать при практической реализации технологических процессов. С другой стороны, такие колебательные режимы, как это было показано в нашей предыдущей работе [11], могут приводить к изменению состава и выхода продуктов, что может оказаться практически интересным, но это требует дальнейших более детальных исследований. Кроме того, в дальнейшем предполагается провести численное исследование возможности возникновения колебательных режимов в смесях водорода с кислородом. При этом планируется минимизировать число элементарных реакций в

кинетическом механизме, описывающем колебательные процессы, с тем чтобы установить минимальнонеобходимые условия возникновения автоколебаний в этой простейшей модельной системе.

Author Contributions

Andrey Belyaev: Software; Formal Analysis; Data Curation; Writing – Original Draft. **Artem Arutyunov:** Software; Formal Analysis; Data Curation. **Vladimir Arutyunov:** Conceptualization; Methodology; Writing – Review & Editing.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация о финансировании

Данная работа финансировалась за счет средств госзадания ФИЦ ХФ РАН.

References

- [1]. Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. Ed. by R.J. Field, M. Burger. Wiley-Interscience, New York, 1985.
- [2]. P. Gray, S.K. Scott. Chemical Oscillations and Instabilities: Non-Linear Chemical Kinetics. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [3]. D.A. Frank-Kamenetskii. Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. Plenum Press, New York–London, 1969.
- [4]. P.S. Yarlagadda, L.A. Morton, N.R. Hunter, H.D. Gesser. Temperature oscillations during the high-pressure partial oxidation of methane in a tubular flow reactor. *Combustion and Flame* 79 (1990) 216–218.
- [5]. M. de Joannon, P. Sabia, A. Tregrossi, A. Cavaliere. Dynamic behavior of methane oxidation in premixed flow reactor. *Combust. Science and Technology* 176 (2004) 769–783. <https://doi.org/10.1080/00102200490428387>.
- [6]. V. Arutyunov. Direct methane to methanol: Foundations and prospects of the process. Amsterdam: Elsevier B.V., 2014.
- [7]. A. Stagni, Y. Song, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, et al. The role of chemistry in the oscillating combustion of hydrocarbons: an experimental and theoretical study. *Chemical Engineering Journal* 385 (2020) 123401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123401>.
- [8]. N.V. Peskov, M.M. Slinko. On the possibility of thermokinetic oscillations in the reaction of methane oxidation on nickel. *Kinetics and Catalysis*. 64 (2023) 303–310. <https://doi.org/10.1134/S0023158423030072>.
- [9]. B.V. Val'ter, I.E. Sal'nikov. Stability of operating modes of chemical reactors. Moscow: Khimiya, 1972. (In Russ.).
- [10]. V.I. Bykov, S.B. Tsybenova. Nonlinear models of chemical kinetics. Moscow: KRASSAND, 2011. (In Russ.).
- [11]. A.V. Arutyunov, A.A. Belyaev, B.V. Lidskii, A.V. Nikitin, V.S. Posvyanskii, et al. Thermokinetic oscillations in the partial oxidation of methane. *Russian Journal of Physical Chemistry B* 11 (2017) 403–410. <https://doi.org/10.1134/S1990793117030150>.
- [12]. G. Bagheri, M.L. Lavadera, E. Ranzi, M. Pelucchi, P. Sabia, et al. Thermochemical oscillation of methane MILD combustion diluted with N₂/CO₂/H₂O. *Combustion. Science and Technology* 191 (2019) 68–80. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1452411>.
- [13]. J.-M. Lei, B.Y. Wang, K.-R. Jin, X.-Z. Cheng, D. Wang, et al. Study on the oscillatory behavior of CH₄/H₂ under low-temperature oxidation in the presence of CO₂/H₂O-diluted gases. *International Journal of Hydrogen Energy*. 123 (2025) 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.03.340>.
- [14]. NUIGMech 1.1. National University of Ireland Galway, 2020. Available online: <https://www.universityofgalway.ie/combustionchemistrycentre/mechanismdownloads/>.
- [15]. E. Ranzi, A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, et al. Hierarchical and comparative kinetic modelling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 38 (2012) 468–501. <https://doi.org/10.1015/j.pecs.2012.03.004>.
- [16]. E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi, et al. New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combustion and Flame*. 162 (2015) 1679–1691. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.11.030>.
- [17]. J. Warnatz, U. Maas, R.W. Dibble. *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*. Springer, 2006.
- [18]. CHEMKIN-Pro, Reaction Design, San Diego, 15112. CK-TUT-10112-1112-UG-1, 2011.
- [19]. B. Dally, N. Peters. Heat loss-induced oscillation of methane and ethylene in a perfectly stirred reactor. 6th Asia-Pacific Conference on Combustion. 2007. pp. 1–4. Nagoya, 2007.
- [20]. A.A. Belyaev, A.V. Arutyunov, V.S. Arutyunov. The stability analysis of a chemical process in a flow reactor. *Theoretical Foundations on Chemical Engineering* 57 (2023) 861–868. <https://doi.org/10.1134/S0040579523050378>.

About the Authors

A.A. Belyaev – PhD, Leading Researcher,
N.N. Semenov FRC CP RAS, Moscow, Russia
E-mail: belyaevIHF@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6715-1776>

A.V. Arutyunov – PhD, Researcher, N.N. Semenov FRC
CP RAS, Associate Prof., Gubkin University of Oil and
Gas, Moscow, Russia
E-mail: aarutyunovv@gmail.com
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2980-0186>

V.S. Arutyunov – Doctor of Chem. Sci., Prof., Chief
Researcher, N.N. Semenov FRC CP RAS, Prof., Gubkin
University of Oil and Gas, THEM. Gubkina, Moscow,
Russia
E-mail: v_arutyunov@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

Conditions and kinetic nature of the occurrence of oscillatory modes during methane oxidation at $T > 1000$ K

A.A. Belyaev^{1*}, A.V. Arutyunov^{1,2}, V.S. Arutyunov^{1,2}

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the RAS, Kosygina Str., 4, Moscow, Russia

²Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Leninsky Ave., 65, Moscow, Russia

ABSTRACT

A numerical analysis of the conditions for the onset of oscillatory regimes in stoichiometric methane-oxygen mixtures under isothermal conditions at temperatures $T > 1000$ K was performed within the framework of a perfectly mixed flow reactor model using several detailed kinetic mechanisms. All mechanisms yield consistent results and demonstrate the occurrence of self-oscillations of the reactant mixture component concentrations within a certain range of temperatures and pressures. At a fixed temperature, the oscillation amplitude decreases with increasing pressure, while their frequency increases. A similar trend is observed with increasing temperature at a fixed pressure. At lower temperatures, a steady-state solution is obtained for an incomplete chemical reaction, which at higher temperatures escalates into an explosion. From the set of elementary stages of the detailed kinetic mechanism of the process, eight reactions were identified that have the strongest influence on the onset and characteristics of the oscillatory process. The effect of changes in the rate of each of these reactions on the oscillatory process is analyzed. The most important role is played by the main stage of chain branching $H^* + O_2 \Rightarrow O^{**} + OH^*$, the chain termination reaction $CH_3^* + HO_2^* \Rightarrow CH_4 + O_2$ and the recombination reaction of methyl radicals $CH_3^* + CH_3^* (+M) \Rightarrow C_2H_6 (+M)$. The influence of the gas mixture flow rate on the occurrence and characteristics of oscillations is shown. At very high and very low mixture flow rates, oscillations are not observed. Establishing the possible ranges of occurrence of unstable methane oxidation modes is of great importance for the safety of industrial processes of its conversion.

Keywords: methane oxidation, oscillatory mode, perfectly stirred reactor, flow-through systems, branched chain reaction

$T > 1000$ K температурада метан тотығуы кезінде тербелмелі режимдердің пайда болу шарттары мен кинетикалық сипаты

А.А. Беляев^{1*}, А.В. Арутюнов^{1,2}, В.С. Арутюнов^{1,2}

¹Н.Н. Семенов ат. РФА химиялық физикасының федералды ғылыми-зерттеу орталығы, Косыгина к., 4, Мәскеу, Ресей

²Губкин ат. Ресей мемлекеттік мұнай және газ университеті, Ленинский даң., 65, Мәскеу, Ресей

АҢДАТПА

Мінсіз аралас ағынды реактор моделін және бірнеше егжей-тегжейлі кинетикалық механизмдерді қолдана отырып, $T > 1000$ K температурада изотермиялық жағдайда стехиометриялық метан-оттегі қоспаларында

тербелмелі режимдердің басталу шарттарының сандық талдауы жүргізілді. Барлық механизмдер біркелкі нәтижелер береді және белгілі бір температура мен қысым диапазонында әрекеттесетін қоспа компоненттерінің концентрацияларында өзіндік тербелістердің пайда болуын көрсетеді. Бекітілген температурада тербеліс амплитудасы қысымның жоғарылауымен азаяды, ал олардың жиілігі артады. Бекітілген қысымда температураның жоғарылауымен ұқсас үрдіс байқалады. Төмен температурада жоғары температурада жарылысқа ұласатын толық емес химиялық реакция үшін тұрақты күйдегі ерітінді алынады. Егжей-тегжейлі кинетикалық механизмнің элементар сатылары жиынтығынан тербелмелі процестің басталуы мен сипаттамаларына ең күшті әсер ететін сегіз реакция анықталды. Осы реакциялардың әрқайсысының жылдамдығының өзгеруінің тербелмелі процеске әсері талданады. Тізбектің тармақталуының негізгі сатысы $H^{\bullet} + O_2 \Rightarrow O^{\bullet\bullet} + OH^{\bullet}$, тізбектің аяқталу реакциясы $CH_3^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \Rightarrow CH_4 + O_2$ және метил радикалдарының рекомбинация реакциясы $CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} (+M) \Rightarrow C_2H_6 (+M)$ ең маңызды рөл атқарады. Газ қоспасының ағын жылдамдығының тербелістердің пайда болуы мен сипаттамаларына әсері көрсетілген. Қоспаның өте жоғары және өте төмен ағын жылдамдықтарында тербелістер байқалмайды. Метанның тұрақсыз тотығу режимдерінің пайда болу ықтимал диапазондарын анықтау оны түрлендірудің өнеркәсіптік процестерінің қауіпсіздігі үшін өте маңызды.

Түйін сөздер: метанның тотығуы, тербелмелі режим, мінсіз араластырылған резервуар реакторы, ағындық жүйелер, тармақталған тізбекті реакция