

АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ОБЛАСТИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР*

А. А. Беляев¹, А. В. Никитин², П. Д. Токталиев³, П. А. Власов⁴, А. В. Озерский⁵,
А. С. Дмитрук⁶, А. В. Арутюнов⁷, В. С. Арутюнов⁸

Аннотация: Интерес к парциальному окислению метана в области умеренных температур ниже 1000 К связан с его ролью в перспективных процессах прямого превращения газофазных углеводородов в химические продукты, прежде всего в процессе парциального окисления метана в метанол (ПОММ). Оптимизация и технологическая проработка этих процессов требуют надежной кинетической модели. Представлен анализ литературных моделей, применявшихся для описания парциального окисления метана в различных условиях и температурных диапазонах, и результаты их предварительного тестирования на пригодность для описания процесса ПОММ.

Ключевые слова: природный газ; метан; парциальное окисление; метанол; формальдегид; оксигенаты

Введение

Серьезной проблемой, определяющей текущее и, тем более, будущее развитие мировой экономики, является неуклонное снижение ресурсов ископаемых жидких углеводородов, объем мировой добычи которых уже практически достиг максимума [1, 2]. В то же время ресурсы различных газообразных углеводородов в земной коре минимум на два порядка превышают ресурсы жидких углеводородов [3, 4], что неизбежно делает их наиболее перспективным источником энергии и углеводородного сырья для производства моторных топлив и нефтехимических продуктов для мировой экономики минимум до конца текущего столетия.

Однако массовый переход на газообразное углеводородное сырье невозможен без создания технологий получения из него того многообразия нефтехимических продуктов, искусственных материалов и моторных топлив, которые сейчас получают из нефти. К сожалению, известные в настоящее время газохимические технологии, позволяющие превращать природный газ в синтетические жидкие

углеводороды, реализованные как крупнотоннажные технологические процессы, имеют слишком низкую экономическую эффективность. При современной цене на нефть их продукция не может конкурировать с традиционными нефтепродуктами. Поэтому важной задачей становится разработка принципиально новых газохимических технологий для превращения газофазных углеводородов в жидкие топлива и химические продукты. В качестве одного из таких перспективных направлений рассматривается ПОММ. Процесс ПОММ позволяет получать метанол прямым одностадийным окислением метана, без его дорогостоящего и энергозатратного промежуточного превращения в синтез-газ [5–7], и создавать на этой базе эффективные процессы превращения природного газа в жидкие продукты [8].

Перспективы промышленной реализации процесса ПОММ делают необходимым не только тщательное экспериментальное исследование его режимов и зависимости выхода продуктов от основных параметров [6, 9–12], но и всестороннее кинетическое моделирование этого сложного разветвленно-цепного процесса. Среди целей такого

* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Российской академии наук на 2013–2020 гг. по теме ИХФ РАН № 47.16. Номер темы ФАНО 0082-2014-0004. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117040610283-3.

¹ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

² Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики, nik@icp.ac.ru

³ Институт проблем химической физики Российской академии наук; Центральный институт авиационного моторостроения имени П. И. Баранова, toktaliev@ciam.ru

⁴ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, iz@chph.ras.ru

⁵ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук, alex.ozersky.1992@gmail.com

⁶ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, anitadmitruk@gmail.com

⁷ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, aarutyunow@gmail.com

⁸ Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

моделирования — поиск возможностей и условий повышения выхода целевых продуктов и обеспечение устойчивости этого сложного процесса с большим числом нелинейных стадий при возможных флуктуациях его параметров [13].

Обзор представленных в литературе кинетических схем, учитывающих образование метанола

В литературе представлено достаточно много детальных кинетических схем, которые с той или иной степенью полноты и достоверности могут претендовать на описание процесса окисления метана в области температур ниже 1000 К и учитывают образование метанола и/или других оксигенатов [14–29]. Однако большинство из них не включают достаточно полный блок элементарных стадий, ответственных за получение и расходование метанола, поскольку изначально предназначены для исследования процессов горения метана при более высоких температурах. Кроме того, при выборе или разработке специализированной модели ПОММ помимо температурного диапазона необходимо учитывать специфику этого процесса — высокое (выше 20 атм) давление и низкую (менее 10%) концентрацию кислорода.

Одной из первых и, видимо, наиболее успешных попыток создания компактной специализирован-

ной модели, предназначенной для детального описания процесса ПОММ, остается модель, разработанная Веденеевым и сотрудниками [14]. В данной работе будет использоваться немного модифицированный более поздний вариант данной модели, представленный в [16]. Среди других моделей, специально предназначенных для описания этого процесса, можно указать модели работ [15, 23].

Для детального описания процесса образования метанола необходимо, чтобы в схеме присутствовал достаточно полный блок элементарных стадий с его участием, учитывающих специфику этого процесса, поэтому далеко не все представленные в литературе механизмы пригодны даже для грубого описания процесса ПОММ. В таблице представлен список имеющихся в литературе детальных кинетических схем, претендующих на описание парциального окисления метана и имеющих в составе учитываемых веществ метанол, а также результаты предварительной селекции этих механизмов по такому параметру, как соответствие максимальной концентрации образующегося метанола экспериментальным данным, представленным в работе [10].

Как видно из таблицы, достаточно полный метанольный блок, позволяющий получать концентрации метанола, хотя бы грубо сопоставимые с экспериментальными величинами, содержат далеко не все указанные схемы. На основании предварительной селекции по указанному параметру для более детальной верификации были отобраны механиз-

Детальные кинетические модели, описывающие образование метанола при парциальном окислении метана

Название механизма	[CH ₃ OH] макс, % (мол.)	[CH ₃ OH] на выходе, % (мол.)	Качественное соответствие результатов расчета и эксперимента	Источник
Экспериментальные данные				
В. С. Арутюнов и др.	—	~ 1,0		[10]
Расчетные значения				
Lødeng <i>et al.</i> (1995)	0,445	0	+	[15]
Веденеев и др. (1996)	1,15	1,10	+	[16]
Marinov <i>et al.</i> (1999)	0	0	—	[17]
GRI-Mech 3.0	0,0001	0,0001	—	[18]
Lindstedt and Meyer (2002)	0,0066	0,001	—	[19]
San Diego (2005)	0,00014	0,00014	—	[26]
Huang and Bushe (2006)	0,94	0	—	[20]
Glarborg P. <i>et al.</i> (2006)	0,011	0	—	[28]
NUI Galway Natural gas (2006/07)	0,47	0,13	+	[22]
Konnov <i>et al.</i> (2007)	0,076	0	—	[21]
Rasmussen <i>et al.</i> (2008)	0,76	0,45	+	[23]
NUI Galway Natural gas III (2010)	0,44	0,06	+	[29]
Battin-Leclerc <i>et al.</i> (2011)	0,21	0,01	+	[24]
Ranzi <i>et al.</i> (2012)	1,9	0,6	+	[25]
NUI Galway Methanol (2016)	0,93	0,57	+	[27]

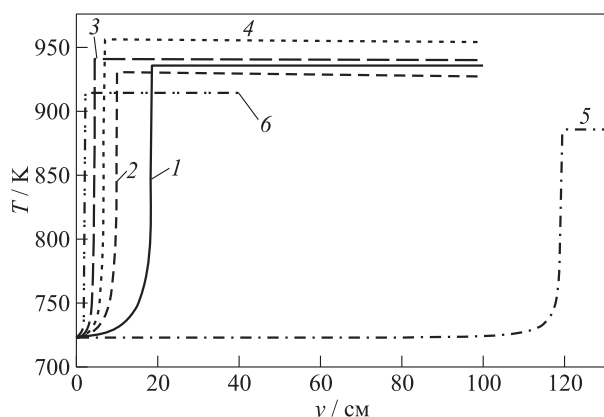


Рис. 1 Расчет распределения температуры по длине реактора при использовании кинетических моделей Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Løðeng (6). Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0,05$, $p = 80$ атм и начальной температурой 723 К

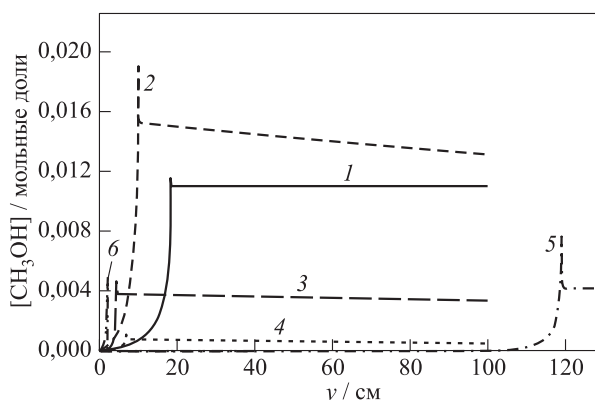


Рис. 2 Расчет распределения концентрации метанола по длине реактора при использовании кинетических моделей Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Løðeng (6). Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0,05$, $p = 80$ атм и начальной температурой 723 К

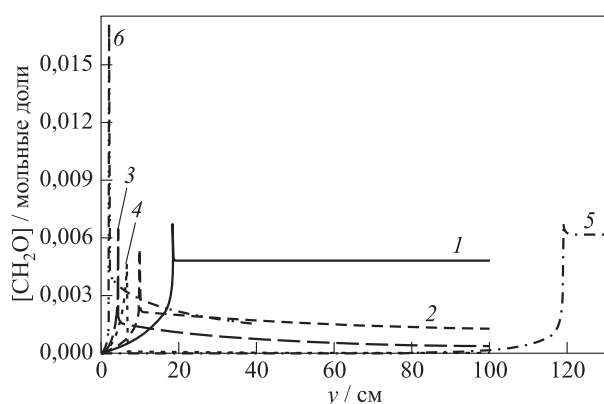


Рис. 3 Расчетное распределение концентрации формальдегида по длине реактора при использовании кинетических моделей Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Løðeng (6). Метановоздушная смесь с начальным отношением $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0,05$, $p = 80$ атм и начальной температурой 723 К

мы Веденеева (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Løðeng (6). Цифры в скобках указывают номера, которые присвоены соответствующим расчетным кривым на рис. 1–3.

Расчет процесса парциального окисления метана в метанол на основе детальных механизмов

В качестве расчетного реактора использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения с постоянным давлением внутри. С по-

мощью пакета CHEMKIN были проведены расчеты для условий, примерно соответствующих экспериментам в проточном реакторе в работе [30]. Длина реактора принималась равной 130 см, а внутренний диаметр — 1,4 см. Метановоздушная смесь подавалась в реактор при начальном соотношении $[O_2]_0/[CH_4]_0 = 0,05$ и температуре 723 К. Давление внутри реактора 80 атм. Расход метановоздушной смеси составлял 0,5 нм³/ч.

Для указанных выше условий было проведено численное моделирование процесса ПОММ с использованием шести кинетических механизмов парциального окисления метана: Веденеев (1), Ranzi (2), NUI Galway (3), Battin-Leclerc (4), Rasmussen (5) и Løðeng (6). Поскольку для модели Веденеева (1) уже было показано неплохое соответствие экспериментальным данным [10] (см. [10–12]), будем рассматривать данные расчетов по этой модели как репер, примерно соответствующий экспериментальным результатам.

Сравнение результатов моделирования по основным параметрам процесса парциального окисления метана в метанол

Важнейшие характеристики любого экзотермического разветленно-цепного процесса — это индукционный период (период задержки воспламенения) и максимальный разогрев реагирующей смеси.

На рис. 1 приведен рассчитанный по отобранным моделям разогрев реагирующей смеси по длине реактора без учета теплопотерь в стенку. Наблюдаемые различия в температуре связаны с заметным различием в расчетном составе конечных продуктов и, как следствие, различием в расчетном тепловом эффекте реакции. Гораздо более существенны различия в полученных значениях периода индукции. По этому параметру модели Rasmussen (5) и Lødeng (6) практически выпадают из общего тренда, что указывает на их серьезные изъяны. Пока можно лишь предположить, что в механизме Lødeng (6) недостаточно отражена роль квадратичного обрыва цепей, играющая принципиальную роль в этом процессе, а в механизме Rasmussen (5) она, возможно, переоценена. Таким образом, оба эти механизма, хотя и разработанные специально для анализа ПОММ, следует применять с большой осторожностью.

Следующая группа сопоставительных расчетов, представленных на рис. 2, описывает распределение концентрации метанола по длине реактора. Поскольку все эти механизмы уже были предварительно отобраны по максимальному выходу метанола (см. таблицу), по этому параметру они сопоставимы. Все механизмы показывают выход концентрации метанола на максимальное значение, после которого наблюдается спад. В свое время мы предположили [6], что причиной этого спада является образование пероксида водорода, последующий распад которого после окончания разветвленно-цепного процесса приводит к появлению гидроксильных радикалов, взаимодействие с которыми снижает концентрацию стабильных продуктов процесса. По кинетике образования метанола из рассматриваемой группы механизмов опять резко выпадает механизм Lødeng (6), согласно которому концентрация метанола практически сразу падает до нуля, что не соответствует действительности. То же относится и к механизму Battin-Leclerc (4), дающему слишком низкую концентрацию метанола. Видимо, по данному параметру наиболее адекватными можно считать механизмы Веденеева (1) и Ranzi (2), результаты расчета по которым наиболее близки к экспериментальным.

Расчет распределения концентрации формальдегида по длине реактора (см. рис. 3) также показал существенные различия моделей. Наиболее адекватные экспериментальным значениям результаты опять показали механизмы Веденеева (1) и Ranzi (2). Однако если концентрация метанола по механизму Ranzi (2) была заметно выше, чем по механизму Веденеева (1), то для формальдегида это соотношение противоположное. Можно предположить несбалансированность

каналов образования этих продуктов в одном из этих механизмов, причем, по результатам сравнения с экспериментальными данными, скорее в механизме Ranzi (2). В механизме Battin-Leclerc (4) концентрация формальдегида падает практически до нуля, а в механизмах Rasmussen (5) и Lødeng (6) она почти такая же или выше, чем концентрация метанола, что также не соответствует экспериментальным данным.

Заключение

Проведенный анализ применимости имеющихся литературных моделей окисления метана в области умеренных температур для описания ПОММ показал, что практически все они малопригодны для этой цели. Только две модели: Веденеева (1) и Ranzi (2) — дают результаты, достаточно близкие экспериментальным данным. Однако в существенных деталях результаты этих работ также расходятся между собой. Все это указывает на необходимость разработки более реалистической и адекватной модели процесса ПОММ. Видимо, модели Веденеева (1) и Ranzi (2) могут быть взяты за основу такой модели, как, впрочем, и фрагменты других рассмотренных моделей. Необходим тщательный анализ маршрутов образования основных продуктов и чувствительности процесса к ключевым элементарным стадиям, а также тщательный выбор кинетических параметров этих ключевых стадий. Конечной целью работы должно стать создание адекватной открытой кинетической модели процесса ПОММ согласно принципам, сформулированным в [31] и предполагающим постоянное ее развитие по мере появления новых данных по кинетическим параметрам ключевых стадий.

Литература

1. The outlook for energy: A view to 2040. 2012. <http://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2016/2016-outlook-for-energy.pdf>.
2. BP. Statistical review of world energy, 2015. <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.
3. Арутюнов В. Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. — М.: Эксмо, 2016. 208 с.
4. Арутюнов В. С., Лисичкин Г. В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии, 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804.
5. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. — М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.

6. *Arutyunov V.* Direct methane to methanol: Foundations and prospects of the process. — Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V., 2014. 309 p.
7. *Арутюнов В. С., Крылов О. В.* Органическая химия: Окислительные превращения метана. — 2-е изд. — М.: Юрайт, 2017. 371 с.
8. *Савченко В. И., Макарян И. А., Фокин И. Г., Седов И. В., Магомедов Р. Н., Липилин М. Г., Арутюнов В. С.* Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа // Нефтепереработка и нефтехимия, 2013. № 8. С. 21–26.
9. *Arutyunov V. S., Basevich V. Ya., Vedenev V. I.* Modern state of direct high pressure partial oxidation of natural gas to methanol // Ind. Eng. Chem. Res., 1995. Vol. 34. № 12. P. 4238–4243.
10. *Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И.* Прямое газофазное окисление природного газа при высоких давлениях в метанол и другие оксигенаты // Успехи химии, 1996. Т. 65. № 3. С. 211–240.
11. *Arutyunov V. S.* Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes // J. Nat. Gas Chem., 2004. Vol. 13. No. 1. P. 10–22.
12. *Arutyunov V.* Low-scale direct methane to methanol — modern status and future prospects // Catal. Today, 2013. Vol. 215. P. 243–250.
13. *Арутюнов А. В., Беляев А. А., Лидский Б. В., Никитин А. В., Посвянский В. С., Арутюнов В. С.* Термокинетические колебания при парциальном окислении метана // Хим. физика, 2017. Т. 36. № 6. С. 3–11.
14. *Веденеев В. И., Гольденберг М. Я., Горбань Н. И., Тейтельбойм М. А.* Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели // Кинетика и катализ, 1988. Т. 29. № 1. С. 7–14.
15. *Løddeng R., Lindvag O. A., Søraker P., Roterund P. T., Onsager O. T.* Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol // Ind. Eng. Chem. Res., 1995. Vol. 34. P. 1044–1069.
16. *Арутюнов В. С., Басевич В. Я., Веденеев В. И., Романович Л. Б.* Кинетическое моделирование прямого газофазного окисления метана в метанол при высоком давлении // Кинетика и катализ, 1996. Т. 37. С. 20–28.
17. *Marinov N. M.* A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation // Int. J. Chem. Kinet., 1999. Vol. 31. P. 183–220.
18. GRI-Mech Version 3.0 7/30/99. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
19. *Lindstedt R. P., Meyer M. P.* A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation // Proc. Combust. Inst., 2002. Vol. 29. No. 1. P. 1395–1402.
20. *Huang J., Bushe W. K.* Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine relevant conditions // Combust. Flame, 2006. Vol. 144. P. 74–88.
21. *Coppens F. H. V., De Ruyck J., Konnov A. A.* // The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ // Combust. Flame, 2007. Vol. 149. No. 4. P. 409–417.
22. *Petersen E. L., Kalitan D. M., Simmons S., Bourque G., Curran H. J., Simmie J. M.* Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling // Proc. Combust. Inst., 2007. Vol. 31. No. 1. P. 447–454.
23. *Rasmussen C. L., Jacobsen J. G., Glarborg P.* Experimental measurements and kinetic modeling of CH_4/O_2 and $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ conversion at high pressure // Int. J. Chem. Kinet., 2008. Vol. 40. P. 778–807.
24. *Husson B., Ferrari M., Herbinet O., Ahmed S. S., Niass T., Glaude P. A., Battin-Leclerc F.* Mechanism for the oxidation of ethylbenzene. 2011. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00772058/file/Supplemental_data_2.txt.
25. *Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., Cuoci A., Faravelli T., Kelley A. P., Law C. K.* Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels // Prog. Energ. Combust., 2012. Vol. 38. No. 4. P. 468–501.
26. Combustion Research at University of California at San Diego. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. San Diego Mechanism, version 2014-02-17. <http://combustion.ucsd.edu>.
27. *Burke U., Metcalfe W. K., Burke S. M., Heufer K. A., Dagaut P., Curran H. J.* A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol // Combust. Flame, 2016. Vol. 165. P. 125–136.
28. *Coda Zabetta E., Hupa M.* A detailed kinetic mechanism with methanol for simulating biomass combustion and N-pollutants // Combust. Flame, 2008. Vol. 152. No. 1-2. P. 14–27.
29. NUI Galway. <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html>.
30. *Арутюнов В. С., Рудаков В. М., Савченко В. И., Шеверденкин Е. В., Шеверденкина О. Г., Желтяков А. Ю.* Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление метана в реакторах с поверхностью из нержавеющей стали и кварца // Теоретические основы химической технологии, 2002. Т. 36. № 5. С. 518–523.
31. *Sinev M., Arutyunov V., Romanets A.* Kinetic models of C_1 – C_4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: Principles, approaches and developments // Advances in chemical engineering / Ed. G. B. Marin. — Elsevier, 2007. Vol. 32. P. 171–263.

Поступила в редакцию 12.01.18

ANALYSIS OF LITERATURE MODELS OF OXIDATION OF METHANE AT MODERATE TEMPERATURES

A. A. Belyaev¹, A. V. Nikitin^{1,2}, P. D. Toktaliev^{2,3}, P. A. Vlasov¹, A. V. Ozerskiy^{1,2}, A. S. Dmitruk¹, A. V. Arutyunov¹, and V. S. Arutyunov^{1,2}

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

³Central Institute of Aviation Motors, 2 Aviamotornaya Str., Moscow 111116, Russian Federation

Abstract: The interest to the partial oxidation of methane at moderate temperatures below 1000 K is explained by its role in the promising processes of direct conversion of gas-phase hydrocarbons into other chemical compounds, first of all, in the process of Direct oxidation of Methane To Methanol (DMTM). The optimization and technological development of such processes need a reliable kinetic model. This study presents the critical analysis of published models that have been used for simulating partial oxidation of methane at different conditions and temperature ranges and the results of their preliminary testing in terms of their capability to describe the DMTM process.

Keywords: natural gas; methane; partial oxidation; methanol; formaldehyde; oxygenates

Acknowledgments

This work was performed within the framework of the Program of Fundamental Research of the Russian Academy of Sciences for 2013–2020 on the research issue of IChP RAS No. 47.16. Theme number in Federal Agency for Scientific Organizations: 0082-2014-0004. State registration number of Center of Information Technologies and Systems for Executive Power Authorities (CITIS): AAAA-A17-117040610283-3.

References

1. The outlook for energy: A view to 2040. 2012. Available at: <http://cdn.exxonmobil.com/~media/global/files/outlook-for-energy/2016/2016-outlook-for-energy.pdf> (accessed January 19, 2018).
2. BP. 2015. Statistical review of world energy. Available at: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (accessed January 19, 2018).
3. Arutyunov, V. S. 2016. *Neft' XXI. Mify i real'nost' al'ternativnoy energetiki* [Oil in XXI. Myths and reality of alternative energy]. Moscow: Eksmo. 208 p.
4. Arutyunov, V. S., and G. V. Lisichkin. 2017. Energy resources of the 21st century: Problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? *Russ. Chem. Rev.* 86(8):777–804.
5. Arutyunov, V. S. 2011. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gasa* [Oxidative conversion of natural gas]. Moscow: KRASAND. 640 p.
6. Arutyunov, V. 2014. *Direct methane to methanol: Foundations and prospects of the process*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V. 309 p.
7. Arutyunov, V. S., and O. V. Krylov. 2017. *Organicheskaya khimiya: Okislitel'nye prevrashcheniya metana* [Organic chemistry: Oxidative conversion of methane]. 2nd ed. Moscow: Urait. 371 p.
8. Savchenko, V. I., I. A. Makaryan, I. G. Fokin, I. V. Sedov, R. N. Magomedov, M. G. Lipilin, and V. S. Arutyunov. 2013. Malotonnazhnye GTL-protsessy na baze pryamogo partial'nogo okisleniya uglevodorodnykh gazov bez stadii polucheniya sintez-gaza [Small-scale GTL processes based on direct partial oxidation of hydrocarbon gases without stage of syngas production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil Refining and Petrochemistry] 8:21–26.
9. Arutyunov, V. S., V. Ya. Basevich, and V. I. Vedeneev. 1995. Modern state of direct high pressure partial oxidation of natural gas to methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(12):4238–4243.
10. Arutyunov, V. S., V. Ya. Basevich, and V. I. Vedeneev. 1996. Direct high-pressure gas-phase oxidation of natural gas to methanol and other oxygenates. *Russ. Chem. Rev.* 65:197–224.
11. Arutyunov, V. S. 2004. Recent results on fast flow gas-phase partial oxidation of lower alkanes. *J. Nat. Gas Chem.* 13(1):10–22.
12. Arutyunov, V. 2013. Low-scale direct methane to methanol — modern status and future prospects. *Catal. Today* 215:243–250.
13. Arutyunov, A. V., A. A. Belyaev, B. V. Lidskii, A. V. Nikitin, V. S. Posvyanskii, and V. S. Arutyunov. 2017. Thermokinetic oscillations in the partial oxidation of methane. *Russ. J. Phys. Chem. B* 11(3):403–410.
14. Vedeneev, V. I., M. Y. Goldenberg, N. I. Gorban, and M. A. Teitelboim. 1988. Quantitative model of the oxidation of methane at high pressures. I. Description of model. *Kinet. Catal.* 29:1–8.
15. Lødeng, R., O. A. Lindvag, P. Søraker, P. T. Roterund, and O. T. Onsager. 1995. Experimental and modeling study of

- the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34:1044–1069.
16. Arutyunov, V. S., V. I. Vedenev, V. Ya. Basevich, and L. B. Romanovich. 1996. Kinetic modeling of direct gas-phase methane oxidation to methanol at high pressures. *Kinet. Catal.* 37:16–22.
 17. Marinov, N. M. 1999. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* 31:183–220.
 18. GRI-Mech Version 3.0 7/30/99. Available at: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (accessed January 19, 2018).
 19. Lindstedt, R. P., and M. P. Meyer. 2002. A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation. *Proc. Combust. Inst.* 29(1):1395–1402.
 20. Huang, J., and W. K. Bushe. 2006. Experimental and kinetic study of autoignition in methane/ethane/air and methane/propane/air mixtures under engine relevant conditions. *Combust. Flame* 144:74–88.
 21. Coppens, F. H. V., J. De Ruyck, and A. A. Konnov. 2007. The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$. *Combust. Flame* 149(4):409–417.
 22. Petersen, E. L., D. M. Kalitan, S. Simmons, G. Bourque, H. J. Curran, and J. M. Simmie. 2007. Methane/propane oxidation at high pressures: Experimental and detailed chemical kinetic modeling. *Proc. Combust. Inst.* 31(1):447–454.
 23. Rasmussen, C. L., J. G. Jacobsen, and P. Glarborg. 2008. Experimental measurements and kinetic modeling of CH_4/O_2 and $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ conversion at high pressure. *Int. J. Chem. Kinet.* 40:778–807.
 24. Husson, B., M. Ferrari, O. Herbinet, A. S. Ahmed, T. Niass, P. A. Glaude, and F. Battin-Leclerc. 2011. Mechanism for the oxidation of ethylbenzene. Available at: https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00772058/file/Supplemental_data_2.txt (accessed January 19, 2018).
 25. Ranzi, E., A. Frassoldati, R. Grana, A. Cuoci, T. Faravelli, A. P. Kelley, and C. K. Law. 2012. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Prog. Energ. Combust.* 38(4):468–501.
 26. Combustion Research at University of California at San Diego. Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications. San Diego Mechanism, version 2014-02-17. Available at: <http://combustion.ucsd.edu> (accessed January 19, 2018).
 27. Burke, U., W. K. Metcalfe, S. M. Burke, K. A. Heufer, P. Dagaut, and H. J. Curran. 2016. A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation. *Combust. Flame* 165:125–136.
 28. Coda Zabetta, E., and M. Hupa. 2008. A detailed kinetic mechanism with methanol for simulating biomass combustion and N-pollutants. *Combust. Flame* 152(1-2):14–27.
 29. NUI Galway. Available at: <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html> (accessed January 19, 2018).
 30. Arutyunov, V. S., V. M. Rudakov, V. I. Savchenko, E. V. Sheverdenkin, O. G. Sheverdenkina, and A. Yu. Zheltayakov. 2002. Partial alkane oxidation kinetics at high pressures: Methane oxidation in stainless steel and quartz reactors. *Theor. Found. Chem. Eng.* 36:472–476.
 31. Sinev, M., V. Arutyunov, and A. Romanets. 2007. Kinetic models of C_1 – C_4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: Principles, approaches and developments. *Advances in chemical engineering*. Ed. G. B. Marin. Elsevier. 32:171–263.

Received January 12, 2018

Contributors

Belyaev Andrey A. (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; belyaevIHF@yandex.ru

Nikitin Aleksey V. (b. 1988) — Candidate of Science in chemistry, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; researcher, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; nik@icp.ac.ru

Toktaliev Pavel D. (b. 1985) — junior research scientist, Central Institute of Aviation Motors, 2 Aviamotornaya Str., Moscow, 111116 Russian Federation; toktalievp@ciam.ru

Vlasov Pavel A. (b. 1955) — Doctor of Science in physics and mathematics, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; associate professor, National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; iz@chph.ras.ru

Ozerskiy Aleksey V. (b. 1992) — PhD student, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; alex.ozerskiy.1992@gmail.com

Dmitruk Anna S. (b. 1992) — PhD student, M. V. Lomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991; anitadmitruk@gmail.com

Arutyunov Artem V. (b. 1994) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; aarutyunow@gmail.com

Arutyunov Vladimir S. (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics; Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru