

УДК 537.525

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

© 2023 г. А. И. Сайфутдинов<sup>а</sup> \*, Н. П. Германов<sup>а</sup>, А. А. Сайфутдинова<sup>а</sup>, А. Р. Сорокина<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Казанский 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, H<sub>2</sub> и H, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>, 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 микроразряда 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, n-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 фонового газа [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 микроразряда 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 микрораз-

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

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

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  $\sigma_i$  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 девозбуждаются 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,  $\gamma_i$  – вероятность реакции на стенке. Эффективная диффузионная длина  $\Lambda$  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 <sup>3</sup> /с, или м <sup>6</sup> /с	Описание
$e + Ar \rightarrow e + Ar$		Упругое рассеяние
$e + Ar \leftrightarrow e + A^*$	Определялась сверткой сечения реакции с функцией распределения электронов, полученной из кинетического уравнения, м <sup>3</sup> /с	Возбуждение
$e + Ar \rightarrow 2e + Ar^+$		Прямая ионизация
$e + Ar^* \rightarrow 2e + Ar^+$		Ступенчатая ионизация
$2e + Ar \rightarrow e + Ar$		$8.75 \times 10^{-39} T_e^{-4.5}$ м <sup>6</sup> /с
$e + Ar_2^+ \rightarrow e + Ar^*$	$8.5 \times 10^{-19} (T_e^{-4.5} [K]/300)^{-0.67}$ м <sup>6</sup> /с	
$2 Ar + Ar^+ \rightarrow Ar + Ar_2^+$	$2.25 \times 10^{-43} (T/300)^{-0.4}$ м <sup>6</sup> /с	Ионная конверсия
$Ar^* + 2 Ar \rightarrow 3 Ar$	$1.4 \times 10^{-43}$ м <sup>6</sup> /с	Девозбуждение
$Ar^* + Ar^* \rightarrow Ar + Ar^+ + e$	$6 \times 10^{-16} (T/300)^{0.5}$ м <sup>3</sup> /с	Пеннинговская ионизация
$Ar_2^+ + Ar \rightarrow Ar^+ + 2 Ar$	$6.06 \times 10^{-6} / \text{Texp}(-15130/T)$ м <sup>3</sup> /с	Ионная конверсия

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

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

где  $C = 1.667 \times 10^{-8}$  – коэффициент перевода из единиц SCCM в м<sup>3</sup>/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  $i$

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

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,  $\mu N$  – приведенная подвижность электронов,  $E/N$  – приведенное электрическое поле,  $N$  – плотность газа. Из (10) и (11), получаем

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  $2.5 \times 10^5$  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 <sup>3</sup> /с
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_5 + OH + e$	7.90	$4.7 \times 10^{-10}$
$C_2H_5OH + e \rightarrow C_2H_4OH + H + e$	7.82	$1.0 \times 10^{-9}$
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CHOH + H + e$	7.82	$1.0 \times 10^{-9}$
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_3CH_2O + H + e$	7.82	$1.0 \times 10^{-9}$
$C_2H_5OH + e \rightarrow CH_2OH + CH_3 + e$	7.38	$1.8 \times 10^{-9}$
$OH + e \rightarrow O + H + e$	8.80	$2.8 \times 10^{-10}$
$H_2 + e \rightarrow H + H + e$	9.00	$3.0 \times 10^{-10}$
$HO_2 + e \rightarrow O_2 + H + e$	4.00	$3.1 \times 10^{-9}$
$HO_2 + e \rightarrow OH + O + e$	5.60	$1.7 \times 10^{-9}$
$H_2O_2 + e \rightarrow OH + OH + e$	4.44	$2.4 \times 10^{-9}$
$H_2O_2 + e \rightarrow HO_2 + H + e$	7.56	$4.1 \times 10^{-9}$
$CO_2 + e \rightarrow CO + O + e$	10.00	$5.2 \times 10^{-11}$
$HCO + e \rightarrow CO + H + e$	1.60	$2.1 \times 10^{-9}$
$CH_4 + e \rightarrow CH_3 + H + e$	4.50	$2.8 \times 10^{-9}$
$CH_2O + e \rightarrow HCO + H + e$	7.56	$4.1 \times 10^{-9}$
$CH_2O + e \rightarrow CO + H_2 + e$	7.66	$4.9 \times 10^{-9}$
$CH_3O + e \rightarrow CH_2O + H + e$	7.56	$4.1 \times 10^{-9}$
$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$	10.00	$5.7 \times 10^{-10}$
$C_2H_5 + e \rightarrow C_2H_4 + H + e$	3.38	$1.6 \times 10^{-10}$
$C_2H_5 + e \rightarrow CH_3 + CH_2 + e$	8.64	$9.2 \times 10^{-9}$
$C_2H_6 + e \rightarrow CH_3 + CH_3 + e$	7.66	$4.9 \times 10^{-9}$
$C_2H_6 + e \rightarrow C_2H_5 + H + e$	8.51	$5.7 \times 10^{-9}$
$C_2H_2 + e \rightarrow C_2H + H + e$	10.30	$6.6 \times 10^{-10}$
$C_2H_3 + e \rightarrow C_2H_2 + H + e$	3.48	$1.8 \times 10^{-9}$
$CH_2CHO + e \rightarrow CH_2CO + H + e$	7.56	$4.1 \times 10^{-9}$
$CH_2CO + e \rightarrow HCCO + H + e$	7.56	$4.1 \times 10^{-9}$
$CH_2OH + e \rightarrow CH_2O + H + e$	3.18	$8.1 \times 10^{-9}$
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3 + OH + e$	7.94	$4.7 \times 10^{-9}$
$CH_3OH + e \rightarrow CH_2OH + H + e$	8.28	$5.0 \times 10^{-9}$
$CH_3OH + e \rightarrow CH_3O + H + e$	8.28	$5.0 \times 10^{-9}$

Таблица 2. Окончание

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

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  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$  и  $\text{O}$  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  $\text{CO}_2$  и  $\text{HO}_2$ .

Из рис. 4 видно, что образуется достаточно большие концентрации углеводородов в результате конверсии примеси этанола в аргоне в плазме тлеющего разряда. Доминирующими частицами являются  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  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  $\text{CH}_3\text{OH}$  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 <sup>3</sup> /с
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$3.55 \times 10^{-16} T^{1.52} \exp(-1736/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.62 \times 10^{-10} \exp(-7476/T)$
$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$8.40 \times 10^{-20} T^{2.62} \exp(-3167/T)$
$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	$7.51 \times 10^{-11}$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.54 \times 10^{-4} T^{-4.83} \exp(-1762/T)$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.51 \times 10^{-9} \exp(-5520/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.49 \times 10^{-10} \exp(-503/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.10 \times 10^{-10} \exp(-1070/T)$
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11} \exp(-866/T)$
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$5.4 \times 10^{-11}$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.93 \times 10^{-20} T^{-2.40} \exp(-1063/T)$
$\text{H} + \text{H} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ar}$	$2.76 \times 10^{-30} T^{-1.0}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2$	$2.54 \times 10^{-31} T^{-0.6}$
$\text{H} + \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.65 \times 10^{-28} T^{-1.25}$
$\text{H} + \text{OH} + \text{Ar} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$	$6.09 \times 10^{-26} T^{-2.00}$
$\text{H} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{OH} + \text{Ar}$	$1.3 \times 10^{-29} T^{-1.00}$
$\text{O} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{O}_2 + \text{Ar}$	$5.21 \times 10^{-35} \exp(-900/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$6.97 \times 10^{-10} \exp(-6032/T)$
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.16 \times 10^{-13} \exp(-820/T)$
$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$2.06 \times 10^{-10} T^{-0.37}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$3.29 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1226/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$5.10 \times 10^{-11} \exp(-2123/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$1.59 \times 10^{-17} T^{2.00} \exp(-1999/T)$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.66 \times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$9.63 \times 10^{-10} \exp(-4813/T)$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1.53 \times 10^{-7} T^{-1.17} \exp(-320/T)$
$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_4$	$3.55 \times 10^{-9} T^{-0.4}$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$3.65 \times 10^{-20} T^{3.00} \exp(-4405/T)$
$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$6.96 \times 10^{-18} T^{2.00} \exp(-1282/T)$
$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.15 \times 10^{-15} T^{1.56} \exp(-4272/T)$

Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Продолжение

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



Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Продолжение

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

Таблица 3. Окончание

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

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  $1.95 \times 10^{17}$  м<sup>-3</sup> атомарного углерода и  $8.61 \times 10^{17}$  м<sup>-3</sup> молекулярного углерода. Далее наблюдается спад концентраций до значений  $3.75 \times 10^{12}$  и  $5.33 \times 10^{13}$  м<sup>-3</sup> 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, H<sub>2</sub> и H, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Кроме того, показано формирование молекулярных частиц углерода, и значительные значения концентраций радикалов CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub>, 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 + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в условиях синтеза на-

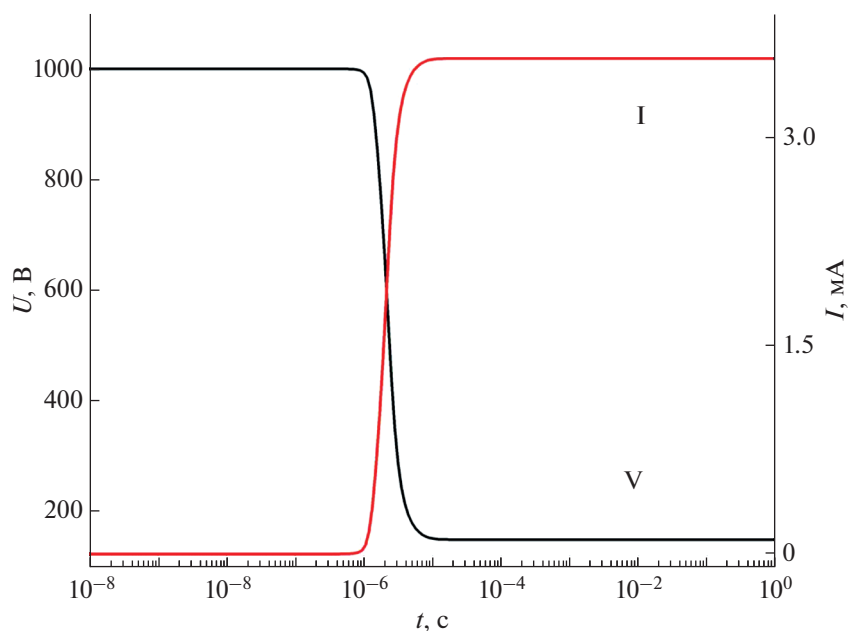


Рис. 1. Временные зависимости тока и напряжения на разряде в смеси газов аргон—этанол.

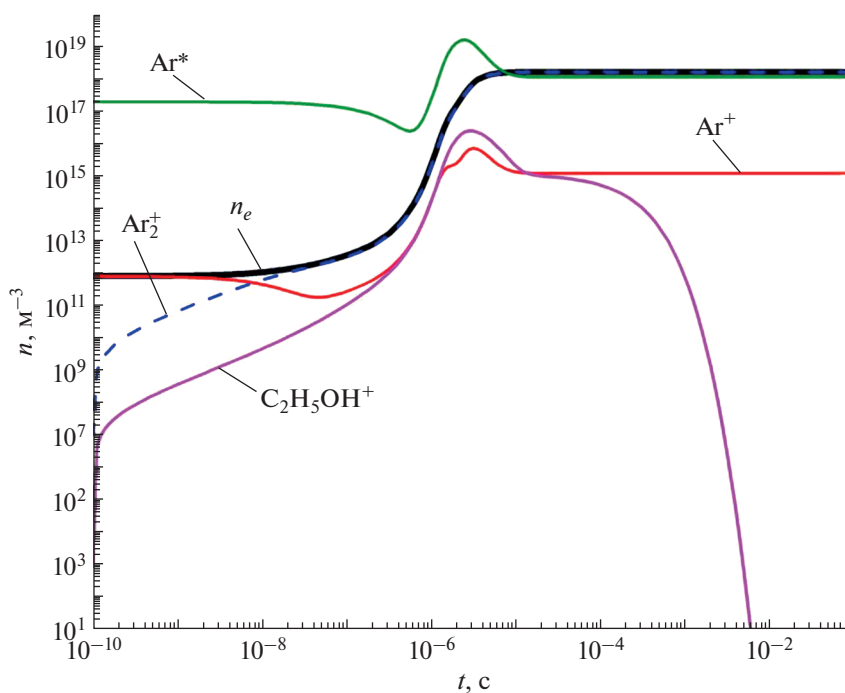


Рис. 2. Динамика концентраций заряженных и возбужденных частиц в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

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

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

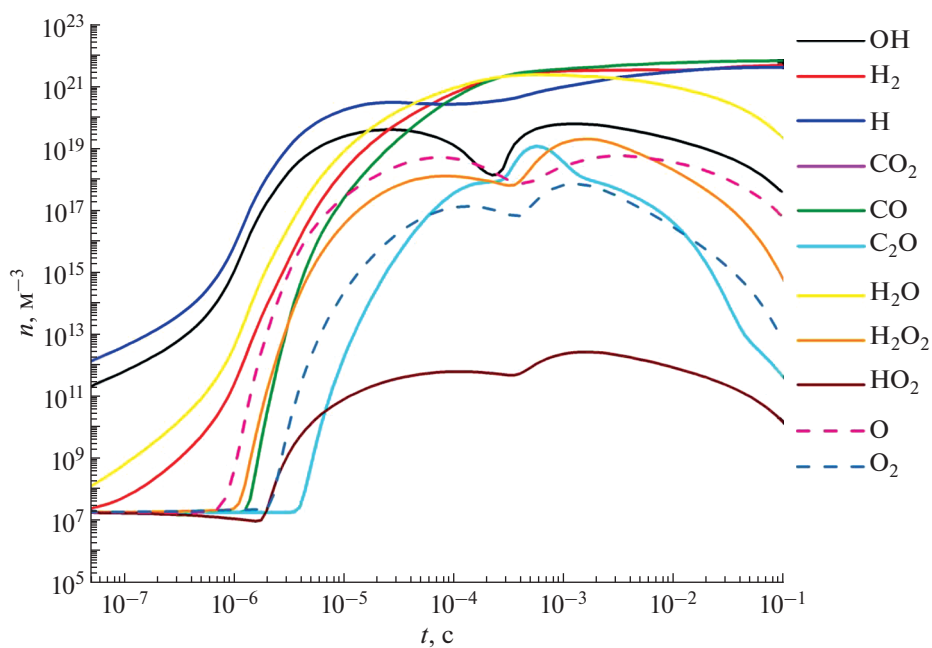


Рис. 3. Динамика концентраций неорганических соединений в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.

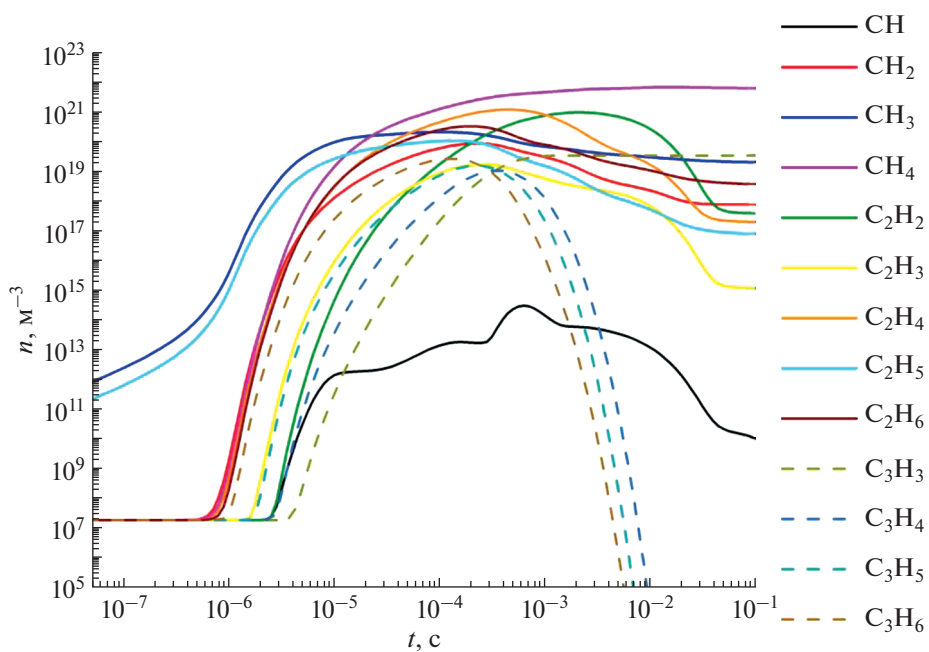


Рис. 4. Динамика концентраций углеводородов и радикалов в тлеющем разряде в смеси газов аргон—этанол.



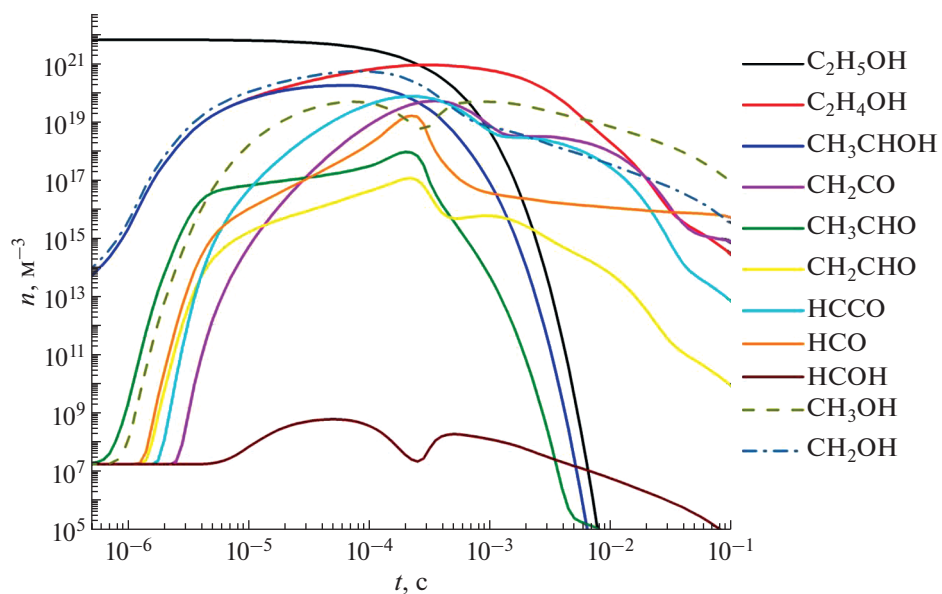


Рис. 5. Динамика концентраций этанола и его производных в тлеющем разряде в смеси газов аргон–этанол.

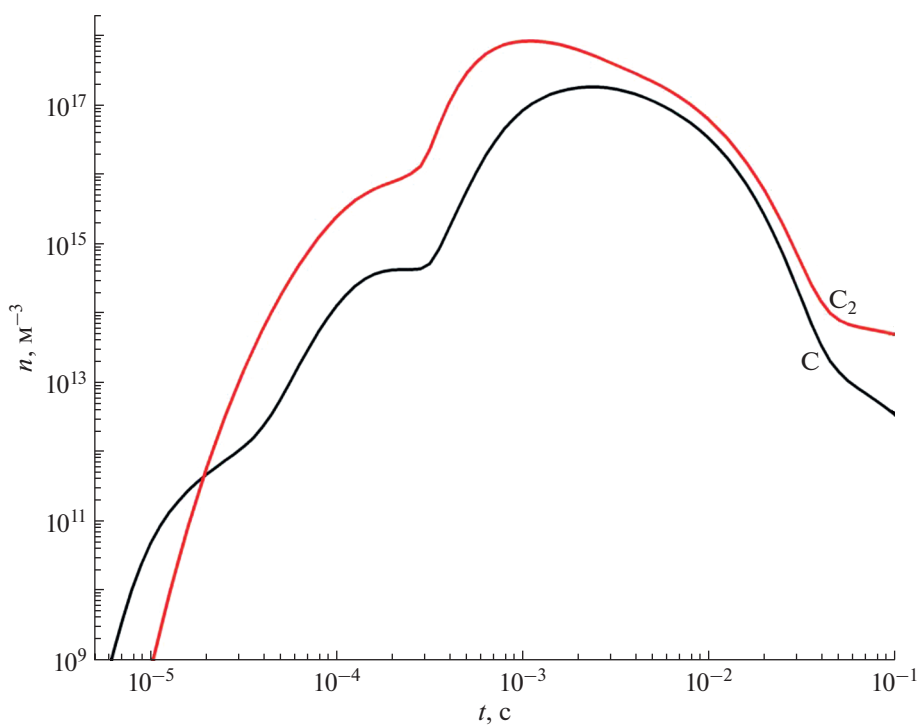


Рис. 6. Динамика концентраций атомарного и молекулярного углерода в тлеющем разряде в смеси аргон–этанол.

## 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., Palazzoa G., and Favia P.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 1746–1749.
7. *Heyse P., Hoeck A.V., Roeyffers 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., Raitses 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., Shahnavaiz 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., Tsybalyuk A.N., Shchedrin A.I.* // *Plasma Phys. Rep.* 2012. V. 38. P. 913–921.