

О механизме окисления метана в тропосфере

И. К. Ларин

Учреждение Российской академии наук, Институт энергетических проблем химической физики
Российской академии наук, 119334, Москва, Российская Федерация

Поступила 12 июня 2011 г.

В работе рассматриваются некоторые особенности химического механизма окисления метана в тропосфере, которые связаны с цепным характером процесса. Приводятся данные о возможной длине цепи и её зависимости от внешних условий, включая концентрации компонент, участвующих в процессе окисления. Рассматриваются также условия, при которых цепной процесс окисления становится вырожденно-разветвлённым. Целью работы является изучение продуктов окисления одной молекулы метана в тропосфере, а также установление того, при каких условиях метан является стоком, а при каких — источником радикалов ОН.

Ключевые слова: метан, тропосфера, метастабильно-возбуждённые атомы кислорода, гидроксильный радикал, озон, цепной процесс, вырожденно-разветвлённый цепной процесс.

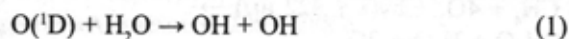
Метан является одной из наиболее важных химических компонент тропосферы. Его окисление приводит к образованию тропосферного озона [1]. Помимо этого, метан является эффективным парниковым газом, радиационный форсинг которого за индустриальный период вырос на 0.5 Ватт см⁻² [2], что составляет около одной трети суммарного роста этого показателя в указанный период. В связи с глобальным потеплением метану уделяется особое внимание из-за огромных запасов этого парникового газа в виде метановых клатратов в зоне вечной мерзлоты и на дне океана, таяние которых может привести к неконтролируемому росту содержания метана в атмосфере и непредсказуемому ускорению темпов потепления [3]. В связи с этим, в настоящее время в климатические и атмосферные модели включают химический блок процессов, описывающих реакции метана [4], с целью предсказания возможного вклада этого соединения в будущий парниковый эффект и содержание атмосферного озона. Однако при этом не проводится детального анализа особенностей химического механизма окисления, что представляется важным для понимания поведения метана в тропосфере как химически активной компоненты и его взаимодействия с другими малыми атмосферными составляющими. В настоящей работе мы попытаемся восполнить этот пробел, причём основное внимание будет уделено

цепному характеру процесса окисления. Анализ механизма проводился для условий приземной атмосферы, которые, однако, достаточно полно представляют все детали тропосферной химии метана, поэтому полученные результаты могут быть распространены на всю тропосферу. Расчёты проводились с помощью боксовой модели, описанной в [5], которая включает 77 газовых атмосферных компонент (частично объединённых в группы близких по своим химическим свойствам соединений), 23 фотохимические реакции и 213 химических реакций. Модель позволяет проводить кинетические расчёты поведения атмосферных компонент в течение суток, задавая их начальные концентрации и мощность их эмиссии в атмосферу.

Общая схема окисления метана в тропосфере представлена на рис. 1.

Видно, что окисление метана в тропосфере протекает по цепному механизму, поэтому его анализ мы проведём по стандартной схеме цепного процесса, рассматривая процессы зарождения, продолжения и обрыва цепи. В этом случае механизм окисления может быть представлен следующими реакциями.

Зарождение цепи:



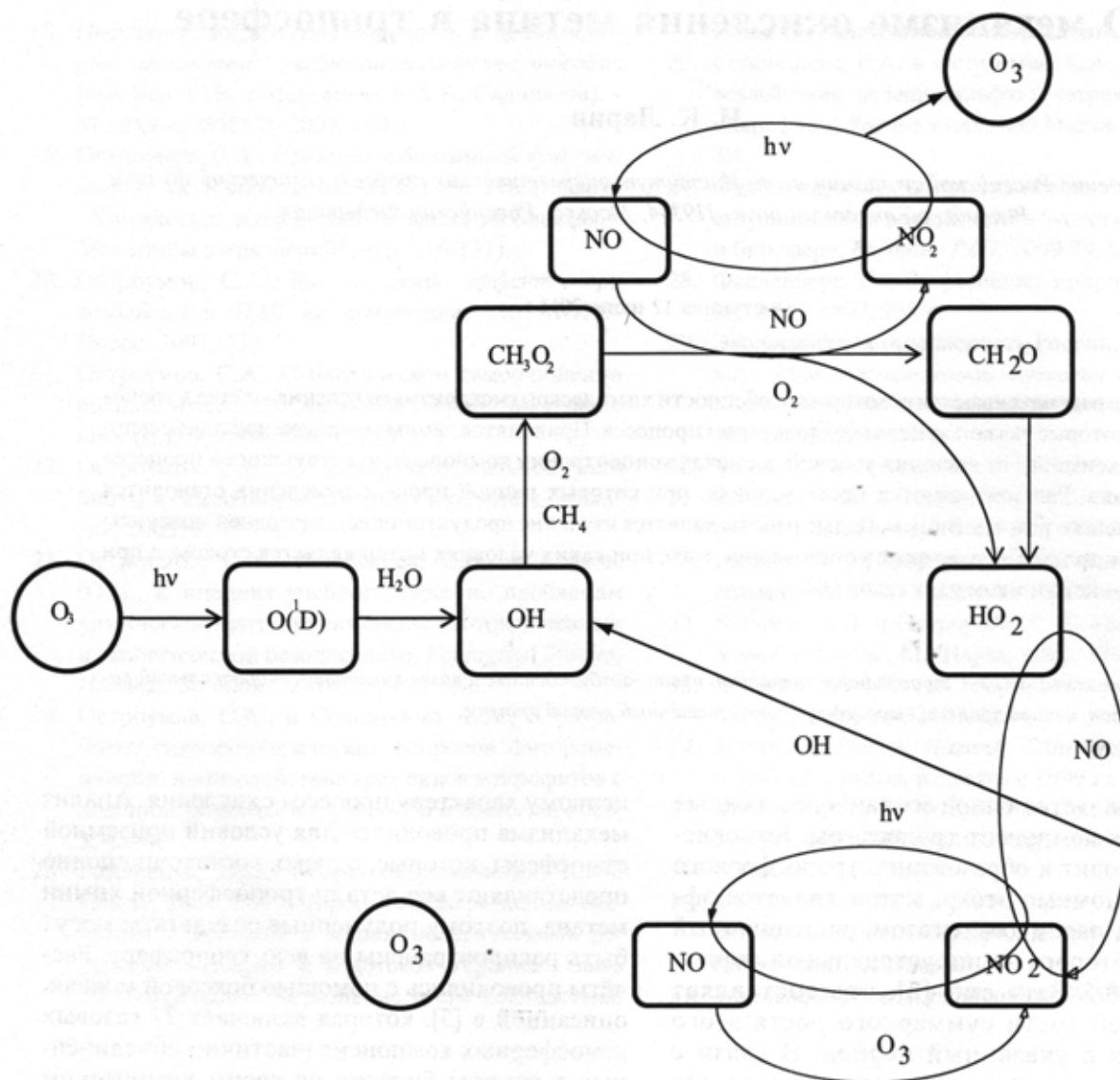
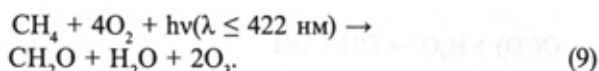
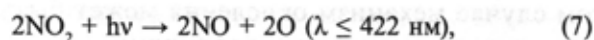
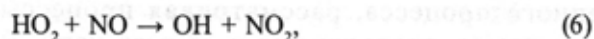
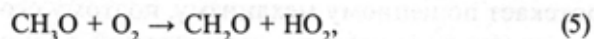
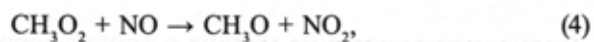
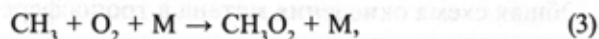
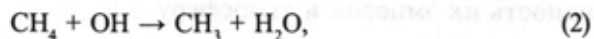
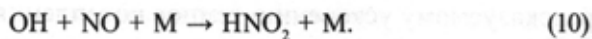


Рис. 1. Общая схема окисления метана в тропосфере

Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



Выражение (9) представляет суммарный результат реакций (2)–(8). Из приведенной схемы видно, что цепной характер процесса обеспечивается образованием радикалов OH в реакции (6), что компенсирует потерю OH в реакции (2). Таким образом, первичный радикал OH, инициировавший продолжение цепи в реакции (2), сохраняется и может принимать участие в реакциях с продуктами окисления, образовавшимися в ходе реакций (2)–(8), а именно — с CH_2O , H_2O и O_3 , к чему мы вернёмся ниже.

Следует добавить, что метастабильно-возбуждённые атомы $\text{O}(^1\text{D})$ образуются в реакции

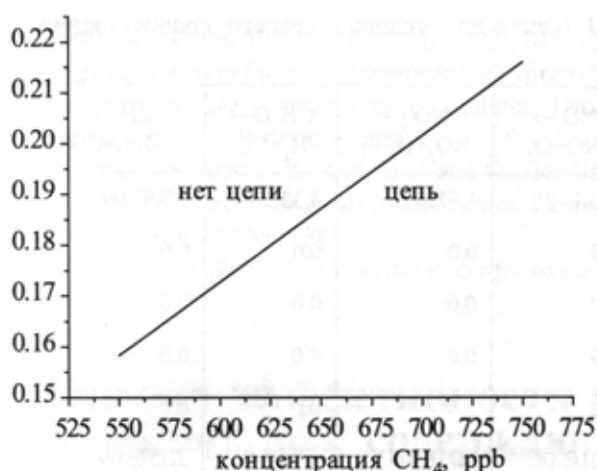
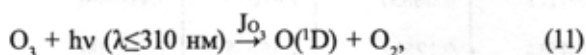


Рис. 2. Области протекания реакции по цепному и нецепному пути. Разделяющая области прямая соответствует длине цепи, равной единице



скорость которой определяется произведением $J_{O_3} \times [O_3]$ и может быть найдена по данным, приведенным в Табл. 1, где представлены величины J для реакции (11) и некоторых других фотохимических процессов, участвующих в окислении метана. Заметим здесь, что произведение $J_{O_3} \times [O_3]$ определяет максимально возможную скорость всех других процессов с участием $O(^1D)$, включая и реакцию (1).

Схема (1)–(10) позволяет определить условия, обеспечивающие цепной характер процесса, а также длину цепи. Из теории цепных процессов [6] следует, что единичная длина цепи будет иметь место при равенстве скоростей процессов продолжения и обрыва цепи, т.е. в общем случае при выполнении условия (12):

$$k_{CH_4+OH} \times [CH_4] \times [OH] = k_{OH+NO+M} \times [NO] \times [OH] + k_{OH+NO_2} \times [OH] \times [NO_2] + k_{OH+NO_2} \times [OH] \times [NO_2] + k_{OH+O_3} \times [OH] \times [O_3] + k_{OH+CO} \times [OH] \times [O_3] \quad (12)$$

В случае упрощенной химической картины, т.е. при задании в качестве начальных условий только концентраций CH_4 , NO и OH , в правой части (12), как мы увидим ниже, достаточно учесть только член $k_{OH+NO+M} \times [NO] \times [OH]$. В этом случае выражение (12) позволяет определить соотношение между $[CH_4]$ и $[NO]$, обеспечивающих цепной характер процесса, а соотношение (13) — его длину v :

Соответствующие данные показаны на рис. 2 и 3. Из данных, показанных на рис. 2, следует, что при температуре 295.1 К (для которой они были

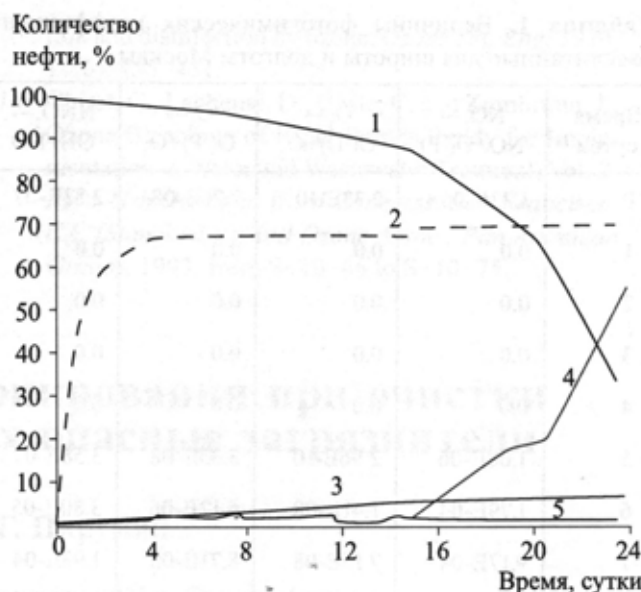


Рис. 3. Зависимость длины цепи от концентрации NO при концентрации $CH_4 = 683.5 \text{ ppb}$ (см. текст).

получены) цепное окисление будет иметь место при концентрациях NO и CH_4 , лежащих в области, правее наклонной прямой, которая соответствует длине цепи, равной единице. На рис. 3 показана длина цепи как функция концентрации NO , при концентрации CH_4 , равной 683,5 ppb (типичной для тропосферы) при той же температуре. Можно видеть, что при данной концентрации метана длина цепи больше единицы достигается при достаточно низких значениях $[NO]$, меньших 0.2 ppb.

Заметим здесь, что мы сознательно упростили химическую картину, задавая только три начальных компоненты, что облегчает анализ процесса окисления и выявление его особенностей. Однако и при таком подходе все детали механизма проявлялись в полной мере, поскольку в процессе окисления возникали все малые компоненты, которые обычно присутствуют в реальной тропосфере. И хотя в реальных условиях параметры цепного процесса будут другими, они могут быть легко определены с помощью той же формулы (12).

Следует сказать, что помимо полученных выше условий в отношении концентрации NO , связанных с цепным характером процесса, существует ещё одно условие, связанное с конечными продуктами окисления. Действительно, если в механизме (1)–(10) реакцию (4) заменить на реакцию (14):

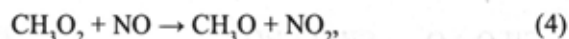
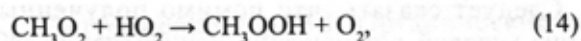


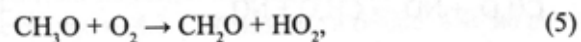
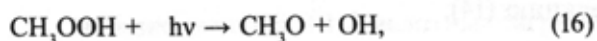
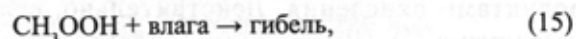
Таблица 1. Величины фотохимических коэффициентов J (сек⁻¹) для условий летнего солнцестояния, рассчитанные для широты и долготы Москвы

Время суток	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}(\text{P})$	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(\text{D}) + \text{O}_2$	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(\text{P}) + \text{O}_2$	$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}(\text{P})$	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$
0	1.33E-06×	2.33E-10	2.76E-08	2.83E-07	1.10E-06	1.42E-05	4.33E-9	1.70E-09
1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	1.68E-06	2.96E-10	3.33E-08	3.58E-07	1.31E-06	1.71E-05	5.46E-9	2.15E-09
6	1.79E-04	1.41E-08	6.12E-06	3.80E-05	2.74E-04	0.00276	5.03E-7	1.47E-07
7	9.17E-04	7.15E-08	8.71E-05	1.93E-04	0.00519	0.03733	2.95E-6	1.08E-06
8	0.00232	3.74E-07	1.94E-04	4.82E-04	0.01171	0.08837	7.81E-6	3.41E-06
9	0.00393	1.50E-06	2.72E-04	8.28E-04	0.01614	0.12523	1.45E-5	7.21E-06
10	0.0054	4.08E-06	3.33E-04	0.00116	0.01929	0.15181	2.18E-5	1.19E-05
11	0.00656	7.92E-06	3.78E-04	0.00142	0.0215	0.17062	2.81E-5	1.66E-05
12	0.0074	1.22E-05	4.11E-04	0.00161	0.02305	0.18373	3.31E-5	2.05E-05
13	0.00796	1.58E-05	4.33E-04	0.00174	0.02404	0.19211	3.65E-5	2.33E-05
14	0.00823	1.78E-05	4.44E-04	0.0018	0.02453	0.19619	3.81E-5	2.47E-05
15	0.00822	1.78E-05	4.43E-04	0.0018	0.02453	0.19616	3.81E-5	2.47E-05
16	0.00795	1.57E-05	4.32E-04	0.00174	0.02403	0.192	3.65E-5	2.32E-05
17	0.00739	1.21E-05	4.11E-04	0.00161	0.02303	0.18355	3.3E-5	2.04E-05
18	0.00654	7.85E-06	3.77E-04	0.00141	0.02147	0.17036	2.8E-5	1.65E-05
19	0.00537	4.02E-06	3.32E-04	0.00115	0.01924	0.15143	2.16E-5	1.19E-05
20	0.0039	1.47E-06	2.71E-04	8.22E-04	0.01608	0.12468	1.43E-5	7.13E-06
21	0.00229	3.63E-07	1.92E-04	4.75E-04	0.01161	0.08756	7.71E-6	3.36E-06
22	9.00E-04	6.97E-08	8.53E-05	1.89E-04	0.00507	0.03648	2.9E-6	1.06E-06
23	1.72E-04	1.37E-08	5.77E-06	3.66E-05	2.57E-04	0.00261	4.83E-7	1.41E-07
24	1.38E-06	2.43E-10	2.85E-08	2.95E-07	1.14E-06	1.46E-05	4.51E-9	1.77E-09

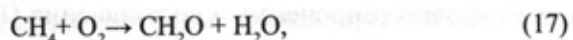
×1.33E-06=1.33·10⁻⁶



с последующими реакциями (15), (16) и (5)



то в этом случае цепной характер процесса сохранится, но результат будет другой, а именно:



т.е. вместо формальдегида, воды и двух молекул озона, как в (9), будут образовываться только формальдегид и вода. На последствиях такой замены мы остановимся ниже, сейчас же

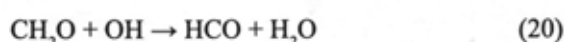
укажем, что механизм (1)–(10) будет работать при выполнении условия (18):

$$k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}} \times [\text{CH}_3\text{O}_2] \times [\text{NO}] \geq k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2} \times [\text{CH}_3\text{O}_2] \times [\text{HO}_2], \quad (18)$$

$$\text{или } \frac{[\text{NO}]}{[\text{HO}_2]} \geq \frac{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2}}{k_{\text{CH}_3\text{O}_2+\text{NO}}} \approx 7 \quad (19),$$

которое выполняется в подавляющем большинстве реальных случаев.

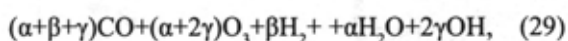
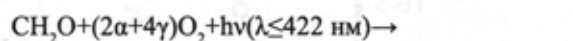
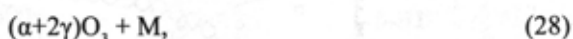
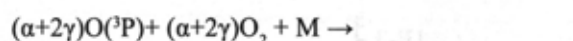
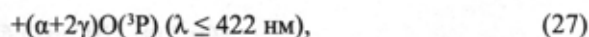
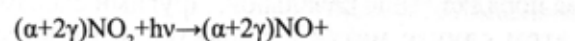
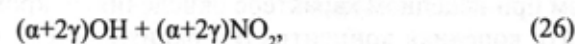
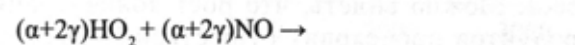
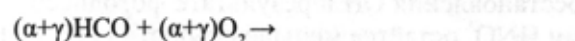
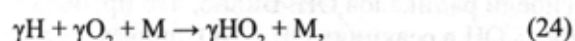
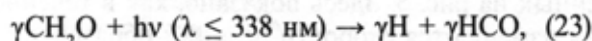
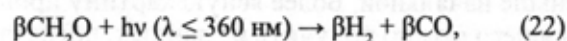
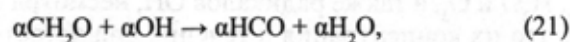
Вернёмся к дальнейшему анализу механизма окисления метана, рассмотрев процессы с участием CH_2O , H_2O и 2O_3 , образовавшихся в результате действия механизма (1)–(10). Как уже говорилось выше, сохранившийся радикал OH может реагировать с каждой из этих компонент. Реакция (20)



имеет при комнатных температурах константу скорости $k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} = 1 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Реакция OH с H_2O не приводит к образованию новых продуктов, поэтому её можно не рассматривать. Реакция (21)



имеет константу скорости $k_{\text{O}_3+\text{OH}} = 6.83 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$, которая более чем на два порядка меньше константы скорости реакции (20). Отсюда следует, что дальнейшее окисление метана может быть связано только согласно реакции (20). С учётом двух каналов фотодиссоциации молекулы формальдегида схема окисления CH_2O может быть представлена следующим образом:



где выражение (29) представляет суммарный результат реакций (20)–(28).

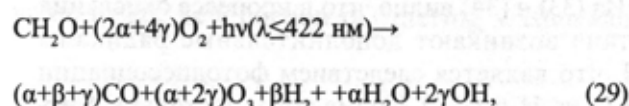
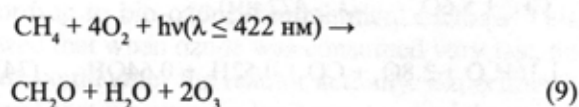
Здесь α , β и γ — относительный вклад реакций (20)–(23) в разрушение формальдегида, причём $\alpha + \beta + \gamma = 1$. Они могут быть определены следующим образом:

$$\alpha = \frac{k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} \times [\text{OH}]}{(k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} \times [\text{OH}] + J_{\text{H}_2+\text{CO}} + J_{\text{H}+\text{HCO}})}, \quad (30)$$

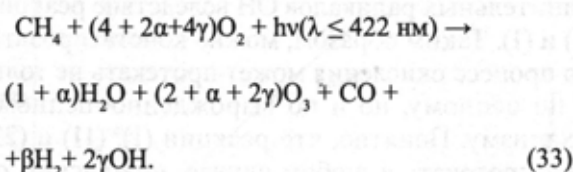
$$\beta = \frac{J_{\text{H}_2+\text{CO}}}{(k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} \times [\text{OH}] + J_{\text{H}_2+\text{CO}} + J_{\text{H}+\text{HCO}})}, \quad (31)$$

$$\gamma = \frac{J_{\text{H}+\text{HCO}}}{(k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} \times [\text{OH}] + J_{\text{H}_2+\text{CO}} + J_{\text{H}+\text{HCO}})}. \quad (32)$$

Складывая (9) и (29)



получим



Из (30)–(32) видно, что α , β и γ изменяются в широких пределах, но могут быть легко определены для конкретных условий. Так, принимая $[\text{OH}] = 10^6 \text{ молекула} \cdot \text{см}^{-3}$ (типичное значение для тропосферы), $k_{\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $J_{\text{H}_2+\text{CO}} = 3.31 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $J_{\text{H}+\text{HCO}} = 2.05 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (Табл. 1), получим, что $\alpha = 0.16$; $\beta = 0.52$; $\gamma = 0.32$ и (33) будет иметь вид:

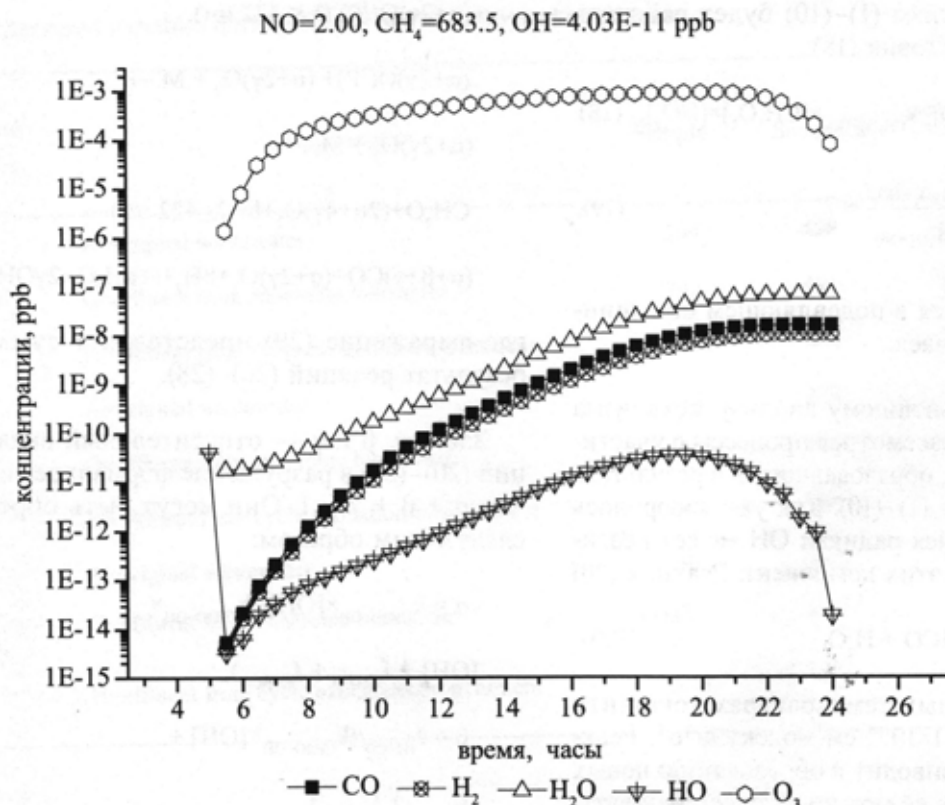
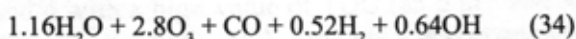
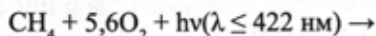


Рис. 4. Зависимость концентраций CO, H₂, H₂O, OH, HO₂, HNO₂, NO₂ и O₃ от времени при окислении метана для условий 21 июня на широте и долготе Москвы при следующих начальных концентрациях компонент: CH₄ = 683.5 ppb, NO = 2 ppb, OH = 4.03E-11 ppb (соответствует концентрации 1 молекула·см⁻³).



Из (33) и (34) видно, что в процессе окисления метана возникают дополнительные радикалы OH, что является следствием фотодиссоциации CH₂O на H и HCO. Кроме того, поскольку в результате окисления образуются молекулы озона и воды, то это также ведёт к образованию дополнительных радикалов OH вследствие реакций (11) и (1). Таким образом, можно констатировать, что процесс окисления может протекать не только по цепному, но и по вырожденно-цепному механизму. Понятно, что реакции (1), (11) и (23) будут протекать в любом случае, независимо от того, идёт процесс по цепному пути или нет. Отсюда следует, что формально метан можно всегда рассматривать как источник радикалов OH. Но реально этот источник будет работать лишь при длине цепи больше единицы. При $\nu < 1$ реакция OH с CH₄ будет приводить к гибели OH. Этот вывод следует из данных для нецепного и цепного механизмов окисления метана, представленных на рис. 4–7.

На рис. 4 представлены данные об изменении компонент, образующихся при окислении метана в течение светового дня, для условий летнего солнцестояния и при начальной концентрации NO = 2 ppb, что обеспечивает нецепной путь процесса. Можно видеть, что при этом происходит образование продуктов окисления — CO, H₂, H₂O и O₃, а также радикалов OH, несмотря на то, что их концентрация в течение дня остаётся меньше начальной. Более ясную картину происходящего можно получить из данных, представленных на рис. 5. Здесь показано, как в течение дня изменяются скорости реакций образования и гибели радикалов OH. Видно, что преобладает гибель OH в реакциях OH + NO, причём скорость восстановления OH в результате фотодиссоциации HNO₂ остаётся меньше скорости гибели. На рис. 6 начальная концентрация NO составляет 0.02 ppb, что обеспечивает цепной характер процесса. Можно видеть, что рост концентраций продуктов происходит существенно быстрее, чем при нецепном характере окисления, и, кроме того, конечная концентрация радикалов OH на два порядка выше начальной. Другими словами, в этом случае метан становится источником

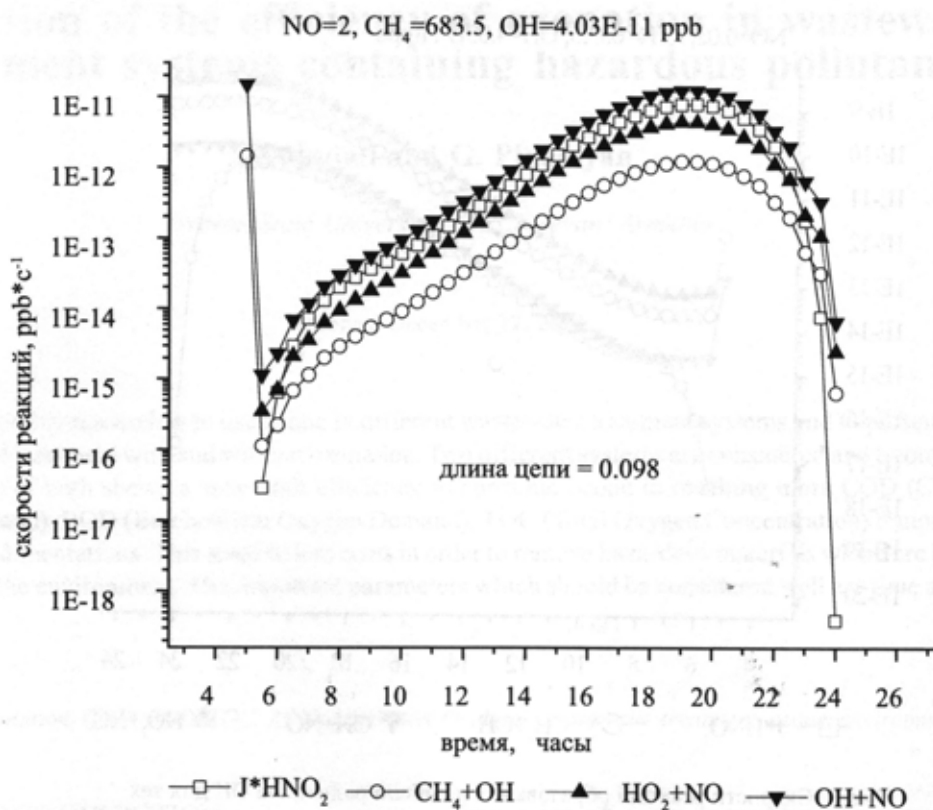


Рис. 5. Зависимость скоростей реакций образования и гибели радикалов OH для условий, представленных на рис. 4

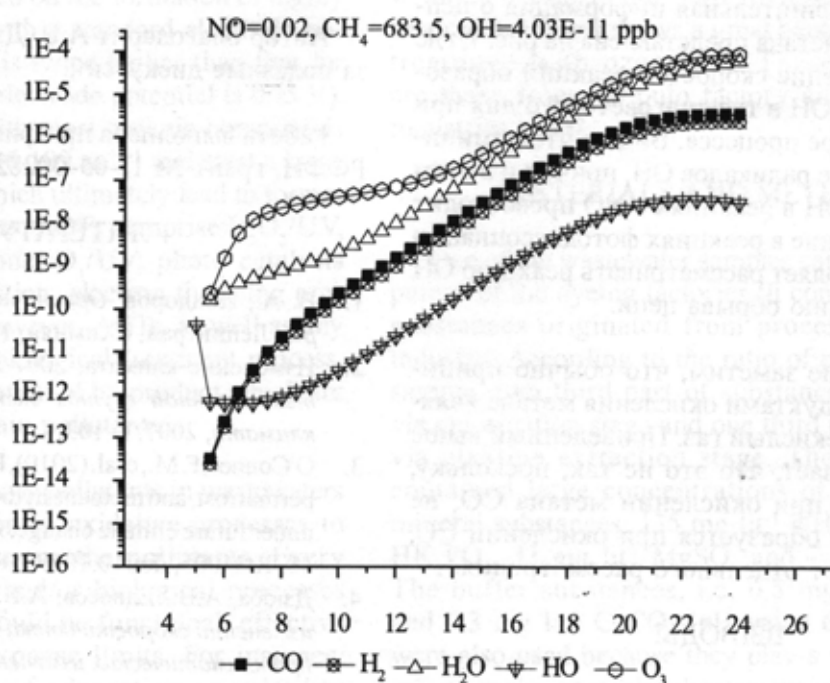


Рис. 6. То же, что на рис. 4, но при начальных концентрациях компонент: CH₄ = 683.5 ppb, NO = 0.02 ppb, OH = 4.03E-11 ppb (соответствует концентрации 1 молекула см⁻³).

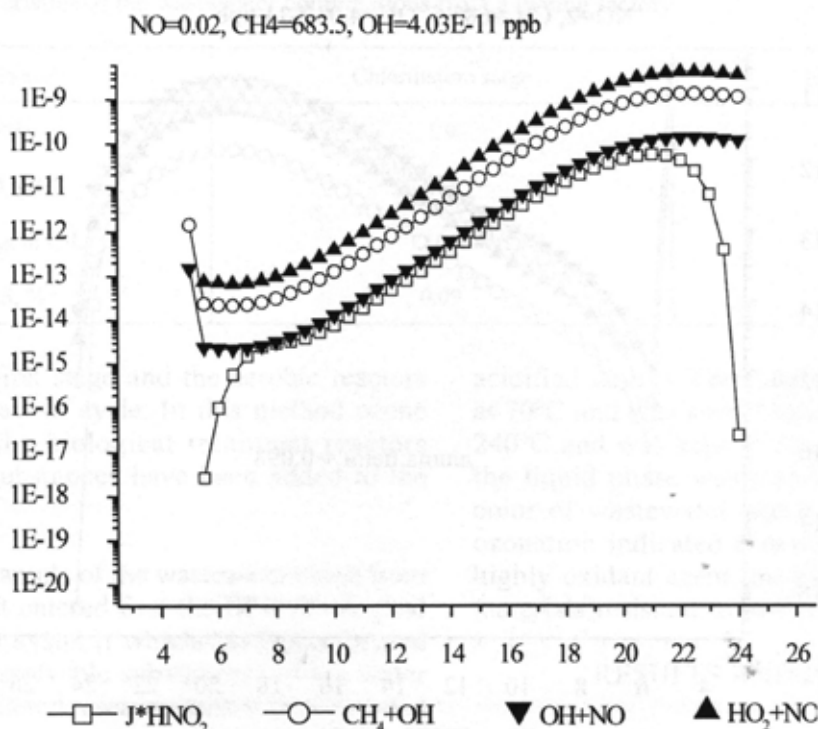


Рис. 7. Скорости реакций образования и гибели радикалов OH для тех же условий, что и на рис. 6.

радикалов OH, в противоположность нецепному пути окисления, когда метан был стоком этих радикалов. Дополнительная информация о цепном окислении метана представлена на рис. 7, где показано изменение скоростей реакций образования и гибели OH в течение светового дня при цепном характере процесса. Видно, что доминирует образование радикалов OH, причём и в этом случае гибель OH в реакциях с NO превосходит его восстановление в реакциях фотодиссоциации HNO₂, что позволяет рассматривать реакцию OH + NO как реакцию обрыва цепи.

В заключение заметим, что обычно принимается, что продуктами окисления метана являются вода и углекислый газ. Приведенный выше анализ показывает, что это не так, поскольку, строго говоря, при окислении метана CO₂ не образуется. Он образуется при окислении CO, что заслуживает отдельного рассмотрения.

ВЫВОДЫ

Получено выражение для количества молекул CO, H₂, H₂O, O₃ и радикалов OH, образующихся при окислении метана при различных условиях.

Показано, что при окислении метан может служить как стоком, так и источником радика-

лов OH. Определены условия перехода одного состояния в другое.

Автор благодарит А.В. Дзюбу и И.И. Мохова за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 11-05-00282-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А., Исидоров, *Органическая химия атмосферы*, Ленинград, «Химия», 1985, 264 с.
2. Изменение климата, 2007 г., *Доклад Межправительственной группы экспертов по изменению климата*, 2007, с. 103.
3. O'Connor, F.M., et al. (2010), Possible role of wetlands, permafrost, and methane hydrates in the methane cycle under future climate change: A review, *Rev. Geophys.*, 48, RG4005, doi:10.1029/2010RG000326.
4. Дзюба, А.В., Елисеев, А.В., Мохов, И.И., *Оценка изменений скорости стока метана из атмосферы при климатических изменениях*, 2011, (в печати).
5. Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., and Seefeld S., A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *J. Geophys. Res.*, 1997, 102, 25847–25879.
6. Пурмаль, А.П., А,Б,В... *Химической кинетики*, М.: ИКЦ «Академкнига, 2004, с. 277.

On the mechanism of methane oxidation in the troposphere

I.K. Larin

Establishment of the Russian Academy of Sciences, Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

The paper deals with some particularities of the methane oxidation mechanism in the troposphere, which relates to the chain nature of the process. The data on the possible chain length and its dependence on external conditions, including temperature and concentration of the components, involved in the process of oxidation were shown. The conditions under which chain oxidation becomes degenerative-branching were also considered. The goal of the study was to estimate the products formed during oxidation from one molecule of methane in the troposphere, as well as to determine under what conditions the methane was the sink, and under what it was the source of the OH radicals.

Keywords: troposphere, methane, metastable-excited atoms of oxygen, ozone, the hydroxide radical, chain process, degenerative-branching.

Ларин Игорь Константинович, д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией Химической физики атмосферы, Институт энергетических проблем химической физики РАН (ИНЭП ХФ РАН). Область научных интересов: химия атмосферы, озоновый слой Земли, изменение климата.