

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 5

МАЙ — 1987

TOM LVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.126

ДЕТАЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ  
ГОМОГЕННЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ С УЧАСТИЕМ  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ*Басевич В. Я.*

Обсуждены кинетические механизмы окисления и горения водорода, метана, метилового спирта, ацетилена, этилена, этана и метиламина с использованием в качестве окислителя кислорода, а также перекиси водорода и азотной кислоты. Сопоставлены расчетные и опытные данные, полученные в статических условиях, в струе, при распространении пламени, в ударных трубах.

Библиография — 184 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	705
II. Водород и перекись водорода . . . . .	706
III. Углеводороды C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub> и метанол . . . . .	714
IV. Азотсодержащие соединения . . . . .	723
V. Применение H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> и HNO <sub>3</sub> в качестве окислителей . . . . .	727

## I. ВВЕДЕНИЕ

Цель настоящего обзора — совместное рассмотрение известных кинетических схем окисления водорода, углеводородов и их производных, позволяющее выявить возможность построения достаточно общих детальных кинетических механизмов (ДКМ) процессов окисления и горения. Как оказывается, несмотря на индивидуальные различия исходных молекул топлива и окислителя, для хода реакции важен атомарный состав последних, в зависимости от которого образуются те или иные одинаковые промежуточные частицы, определяющие характер взаимодействия. Даже при неточном знании всех каналов реакции и использования часто весьма приближенных значений констант скоростей путем расчета можно получить достаточно удовлетворительное описание кинетики процессов, наблюдаемой в экспериментах.

Отметим, что разбираемые ниже вопросы, хотя они и важны сами по себе, являются только малой частью общей кинетической теории, основы которой изложены в ряде фундаментальных монографий и учебников (см., например, [1—10]).

Число горючих и окислителей, применяемых в практике и важных для теории процессов горения, очень велико. Обычно используют топлива, имеющие сложный многокомпонентный состав. В настоящее время, однако, можно надеяться на построение детальных кинетических механизмов лишь для весьма ограниченного количества простейших пар горючее — окислитель, о некоторых из которых ниже пойдет речь. Сложные составы можно моделировать более простыми, но и последние часто имеют непосредственное практическое применение.

## II. ВОДОРОД И ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА

Основные особенности детальных кинетических механизмов (ДКМ) горения могут быть показаны на примере окисления водорода. Механизм окисления водорода стал одним из первых детальных кинетических механизмов, при изучении которого были развиты и апробированы многие основные положения химической кинетики, в том числе теория цепных разветвленных процессов [1, 2, 6, 7, 11—19].

Уже в монографии [8], а затем в [1, 7] был собран и обобщен большой опытный материал, относящийся к окислению водорода, главным образом в области полуострова воспламенения, описаны все основные известные элементарные стадии этого процесса, т. е. по существу был построен ДКМ (табл. 1, реакции<sup>1</sup> 1, —4, —6, 7, —8, —11, —14а, —83).

В этих работах можно найти все основные закономерности простых и разветвленных цепных реакций окисления водорода (а также углеводородов и других горючих веществ), в том числе сопровождающихся разогревом, в них собраны многочисленные экспериментальные и расчетные данные и проведены сопоставления, количественно обосновывающие теорию. Общее решение многих задач воспламенения может быть найдено с помощью приближенной системы уравнений [2, 7, 16]:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_i w_{ij} \quad (I)$$

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \sum_{ij} h_{ij} w_{ij} + \frac{\kappa S}{V} (T - T_c) \quad (II)$$

где  $n_j$  — концентрация частиц  $j$ ,  $t$  — время,  $T$  — температура,  $\rho$  — плотность,  $C$  — теплоемкость,  $w_{ij}$  и  $h_{ij}$  — соответственно скорость и теплота реакции  $i$ -го элементарного акта с участием  $j$ -го компонента,  $\kappa$  — коэффициент теплоотдачи в стенку реакционного сосуда,  $S$  и  $V$  — соответственно поверхность и объем реакционного сосуда,  $T_c$  — температура стенки сосуда. Обычные начальные условия:  $t=0$ ,  $n_j=n_{j0}$ ,  $T=T_0$ .

В более поздних работах содержится ряд уточнений, детализирующих механизм горения водорода. Так, в работе [17] предложен механизм окисления водорода в условиях, далеких от полуострова воспламенения, а именно, в условиях детонации, характеризующейся высокими температурами и давлениями. Поэтому в механизм был включен ряд процессов би- и тримолекулярной рекомбинации активных центров, играющих в этом случае существенную роль из-за высокой концентрации атомов и радикалов (табл. 1, реакции 11—13, 19, 83).

Как установлено в [18, 19], механизм реакций воспламенения водород-кислородных смесей, предложенный в [8] и дополненный такими рекомбинационными процессами, хорошо подходит для описания распространения ламинарного пламени. Это следует из сопоставления расчетных и опытных данных по скорости тепловыделения  $\Sigma h w$  в зоне реакции при низких давлениях  $P$  (рис. 1). Теоретическую основу для таких расчетов дает система уравнений, описывающих стационарное одномерное распространение пламени [2, 7, 16]:

$$\frac{d}{dx} D_j \rho \frac{d(n_j/\rho)}{dx} - \rho_0 u_n \frac{d(n_j/\rho)}{dx} + \sum_i w_{ij} = 0 \quad (III)$$

$$\frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} - \rho_0 u_n \frac{dCT}{dx} + \sum_{ij} h_{ij} w_{ij} = 0 \quad (IV)$$

где  $x$  — координата распространения пламени,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $u_n$  — ламинарная скорость распространения пламени,  $\rho_0$ ,  $\rho$  — соответственно начальная и текущая плотности,  $D_j$  — коэффициент диффузии  $j$ -го компонента химической реакции. Границные условия при

<sup>1</sup> Здесь и далее  $M$  — любая третья частица, отводящая или сообщающая энергию; знак минус относится к обратной реакции.

$x=0$  и  $x=l$  (конец зоны реакции) следующие:

$$\left( T - \frac{\lambda}{\rho_0 u_n C} \frac{dT}{dx} \right) \Big|_{x=0} = T_0; \quad \left( n_j - \frac{\rho D_j}{u_n \rho_0} \frac{dn_j}{dx} \right) \Big|_{x=0} = n_{j0};$$

$$\frac{dT}{dx} \Big|_{x=l} = 0; \quad \frac{dn_j}{dx} \Big|_{x=l} = 0$$

Профиль скорости тепловыделения вычисляли по уравнениям (III) баланса вещества, в которых члены, описывающие появление и расходование каждого вещества, были составлены на основе кинетической схемы (табл. 1, реакции 1, —4, —6, 7, 11, 12, 17, 28). Для определения  $T(x)$  применяли безынерционную запись показаний термометра сопротивления на сферической бомбе с центральным зажиганием [18].

Здесь необходимо сделать некоторые общие замечания, касающиеся констант скорости. Для некоторых реакций эти величины неоднократно измерялись разными авторами и были получены достаточно близкие результаты. Однако часто имеет место большой разброс экспериментальных значений. В таких случаях (а их большинство) подчас трудно найти аргументацию для обоснования

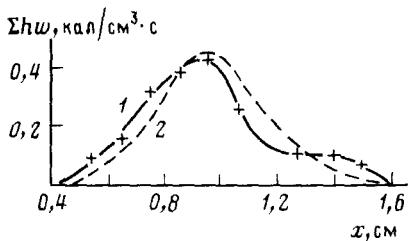


Рис. 1

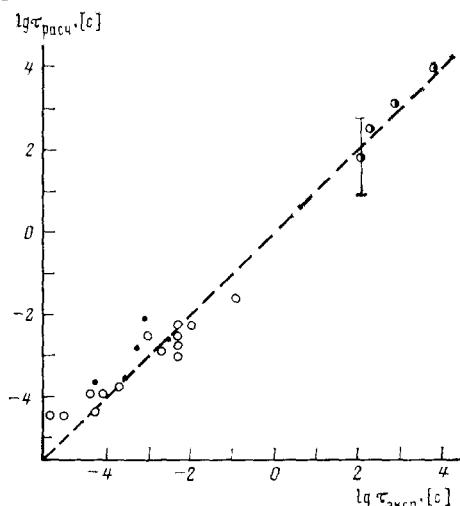


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от координаты в зоне реакции [19] ( $[H_2]_0 = 7,2\%$ ,  $[O_2]_0 = 92,8\%$ ,  $T = 295$  К,  $P = 0,068$  ата, скорость распространения пламени  $u_n = 19,6$  см/с): 1 — эксперимент, 2 — расчет (здесь и всюду далее проценты объемные)

Рис. 2. Сопоставление вычисленных [30, 46, 97, 98] и экспериментальных значений задержки самовоспламенения ( $[H_2]_0 = 1 \div 8\%$ ,  $[CH_4]_0 = 2 \div 33\%$ ,  $[O_2]_0 = 1 \div 67\%$ ,  $T = 696 \div 2130$  К,  $P = 0,167 \div 5$  ата) (по данным [100—112])

ванного априорного выбора значения константы, и вопрос решают путем сопоставления расчетных данных с результатами экспериментов, выполненных при различных начальных условиях. В настоящем обзоре такому сопоставлению уделяется значительное внимание. Кроме того, отметим, что в табл. 1 прямыми считаются процессы, отвечающие экзотермическому направлению реакции, а обратные — эндотермическому. Строго говоря, необходимо учитывать все прямые и обратные процессы. Однако в каждом конкретном расчете можно рассматривать только те из них, которые вносят заметный вклад в развитие процесса.

Указанный выше механизм хорошо описывает ход реакции в кислородном атомарном пламени водорода, когда в струе быстро смешиваются атомы О и молекулярный водород [95]. Важной частью схемы, особенно при давлениях вблизи и выше второго предела, являются реакции с участием перекиси водорода [96]. Последняя образуется в ходе окисления  $H_2$  как промежуточный продукт, и учет таких реакций позволяет добиться хорошего согласия между вычисленным и экспериментальным значениями второго предела самовоспламенения [96].

Достаточно универсальный ДКМ, описывающий реакцию окисления и горения водорода в широком диапазоне температур, давлений и со-

Таблица 1

## Механизмы горения

№ реакции *	Реакция	$h$ , ккал/моль	Прямая реакция			Обратная реакция		
			$A$ , моль, л, с	$E$ , ккал/моль	ссылки	$A$ , моль, л, с	$E$ , ккал/моль	ссылки
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	15	$2,4 \cdot 10^{10}$	5,2	[20]	$1,14 \cdot 10^{11}$	20,4	—
4	$\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2$	17	$4,16 \cdot 10^9$	-0,78	—	$7,8 \cdot 10^{10}$	15,9	[21]
6	$\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$	2	$6,9 \cdot 10^9$	7,04	—	$1,5 \cdot 10^{10}$	8,9	[22]
9	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	17	$1,44 \cdot 10^{10}$	0	[23]	$1,51 \cdot 10^{11}$	17	—
11	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	103	$3,6 \cdot 10^9$	0	[24]	$1,74 \cdot 10^{13}$	105	—
12	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	118	$1,8 \cdot 10^9$	0	[25]	$7,4 \cdot 10^{13}$	120	—
13	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	118	$3,6 \cdot 10^{10}$	0	[24]	$8,3 \cdot 10^{14}$	120	—
19	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	101	$1,44 \cdot 10^{10}$	0	[17]	$3,1 \cdot 10^{13}$	104	—
83	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	19	$6 \cdot 10^7$	20,4	—	$2,5 \cdot 10^9$	39	[26]
17a	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	56	$6 \cdot 10^9$	0	[27]	$1,1 \cdot 10^{10}$	56	—
7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	47	$4,14 \cdot 10^9$	0	[28]	$5,7 \cdot 10^{12}$	48,8	—
17	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	37	$2 \cdot 10^{10}$	0	[29]	$1,62 \cdot 10^9$	37,6	—
26	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$	54	$6 \cdot 10^{10}$	0	[28]	$9,43 \cdot 10^{10}$	54	—
27	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	71	$6 \cdot 10^9$	0	[30]	$9,9 \cdot 10^{10}$	71,2	—
17d	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	54	$6 \cdot 10^8$	0	[29]	$5,28 \cdot 10^8$	54,4	—
8	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	31	$7,8 \cdot 10^9$	1,6	[31]	$8,45 \cdot 10^9$	32,6	—
14	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	66	$7,05 \cdot 10^9$	4,2	[32]	$6,4 \cdot 10^8$	72,6	—
28	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	50	$1,61 \cdot 10^8$	-9,6	—	$4,07 \cdot 10^{13}$	42	[33]
30	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	42,5	$2,8 \cdot 10^{10}$	6,4	[32]	$4,77 \cdot 10^{10}$	91,4	—
14a	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	16	$7 \cdot 10^9$	4,2	[32]	$1,6 \cdot 10^9$	20	—
29a	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	40	$2,4 \cdot 10^{10}$	1,5	[32]	$3,67 \cdot 10^{11}$	41,8	—
32	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$	14	$2,8 \cdot 10^{10}$	6,4	[32]	$2,89 \cdot 10^9$	20,4	—
21	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	26	$2,9 \cdot 10^9$	5,7	[34]	$1,12 \cdot 10^{13}$	30,4	—
24	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	62	$1,33 \cdot 10^{11}$	23	[35]	$4,26 \cdot 10^{12}$	85	—
43	$\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	45	$3,6 \cdot 10^{11}$	1,5	[36]	$1 \cdot 10^{11}$	46,4	—
44	$\text{H}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	30	$6 \cdot 10^{10}$	1,5	[37]	$3,7 \cdot 10^9$	31	—
45	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$	28	$8,4 \cdot 10^{11}$	5,5	[38]	$2,3 \cdot 10^{10}$	33,4	—
47	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$	26	$5,35 \cdot 10^6$	5,6	—	$3 \cdot 10^8$	32	[1]
66	$\text{H} + \text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{M}$	30	$1 \cdot 10^8$	-17	—	$1,6 \cdot 10^{11}$	14,7	[39]
48	$\text{H}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO}$	14	$6 \cdot 10^8$	8	[1]	$1,6 \cdot 10^8$	22	—
70	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	17	$6 \cdot 10^{10}$	7,25	[37]	$5,5 \cdot 10^{10}$	24,4	—
86	$\text{HCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	96	$1,2 \cdot 10^9$	0	[40]	$6,8 \cdot 10^{11}$	96	—
46a	$\text{HCO} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} + \text{M}$	73	$6,3 \cdot 10^8$	-3,2	—	$5 \cdot 10^{13}$	72	[39]



Таблица 1 (продолжение)

№ реакции *	Реакция	<i>h</i> , ккал/моль	Прямая реакция			Обратная реакция		
			<i>A</i> , моль, л, с	<i>E</i> , ккал/моль	ссылки	<i>A</i> , моль, л, с	<i>E</i> , ккал/моль	ссылки
1d	$C_2H_2 + O \rightleftharpoons CO + CH_2$	73	$2 \cdot 10^{10}$	3,2	[54]	$5,2 \cdot 10^9$	78	—
2d	$C_2H_2 + OH \rightleftharpoons CO + CH_3$	56	$7,8 \cdot 10^9$	4,64	[55]	$3,3 \cdot 10^{10}$	62	—
6e	$C_2H + H + M \rightleftharpoons C_2H_2 + M$	128	—	—	—	$6 \cdot 10^9$	96	[56]
7e	$C_2H + H_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + H$	25	—	—	—	$6 \cdot 10^9$	20	[56]
8e	$C_2H + O_2 \rightleftharpoons CO + HCO$	214	$6 \cdot 10^9$	0	[56]	—	—	—
3d	$C_2H_2 + O_2 \rightleftharpoons CH_2 + CO_2$	81	$6 \cdot 10^{10}$	40	—	$3,4 \cdot 10^{11}$	122	—
1b	$C_2H_4 + O \rightleftharpoons CH_3 + HCO$	43	$6 \cdot 10^9$	0,7	[57]	$5 \cdot 10^7$	46	—
2b	$C_2H_4 + OH \rightleftharpoons CH_3 + H_2CO$	15	$4,5 \cdot 10^9$	0,9	[58]	$1,4 \cdot 10^9$	$17,4$	—
3b	$C_2H_3 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + H$	1	$5,8 \cdot 10^8$	12,8	—	$6 \cdot 10^9$	12	[57]
4b	$C_2H_3 + HO_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + O_2$	57	$1,4 \cdot 10^8$	-0,2	—	$6 \cdot 10^9$	54	[57]
5b	$C_2H_2 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_4$	41	$2,9 \cdot 10^4$	0	—	$1,7 \cdot 10^{12}/T$	42	[59]
6b	$C_2H_3 + O \rightleftharpoons CH_3 + CO$	117	$6 \cdot 10^9$	0	[57]	$2,1 \cdot 10^9$	116	—
7b	$C_2H_3 + OH \rightleftharpoons CH_3 + HCO$	46	$6 \cdot 10^9$	0	[57]	$1,5 \cdot 10^9$	46	—
8b	$C_2H_3 + H \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2$	63	$6 \cdot 10^9$	0	[57]	$6,3 \cdot 10^9$	62	—
9b	$C_2H_3 + O_2 \rightleftharpoons C_2H_2 + HO_2$	7	$6 \cdot 10^9$	10	[57]	$1,8 \cdot 10^9$	15	—
30c	$C_2H_3 + OH \rightleftharpoons C_2H_2 + H_2O$	78	$6 \cdot 10^9$	0	[64]	$2,3 \cdot 10^{10}$	76	—
31c	$C_2H_3 + O \rightleftharpoons C_2H_2 + OH$	61	$6 \cdot 10^9$	0	[64]	$2,8 \cdot 10^9$	60	—
2e	$CH_3 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	55	$2 \cdot 10^{13}$	38	[60]	—	—	—
3e	$C_2H_4 + H + H \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	48	—	—	—	$6 \cdot 10^{10}$	41,6	[60]
2c	$CH_3 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_6$	83	$8,4 \cdot 10^9$	0	[61]	$1 \cdot 10^{13}$	83	—
3c	$C_2H_6 + OH \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2O$	20	$1,8 \cdot 10^{11}$	4	[62]	$1,6 \cdot 10^{11}$	24	—
4c	$C_2H_6 + H \rightleftharpoons C_2H_5 + H_2$	5	$7,4 \cdot 10^{10}$	9,6	[63]	$1,4 \cdot 10^{10}$	14,2	—
5c	$C_2H_6 + O \rightleftharpoons C_2H_5 + OH$	3	$4,6 \cdot 10^9$	4	[64]	$3,8 \cdot 10^8$	7,0	—
6c	$C_2H_5 + HO_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + O_2$	51	$3,2 \cdot 10^8$	-1,2	—	$6,9 \cdot 10^9$	50	[64]
7c	$C_2H_5 + H_2O_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + HO_2$	11	$4,9 \cdot 10^8$	8	—	$6 \cdot 10^8$	19	[64]
8c	$C_2H_5 + OH \rightleftharpoons CH_3O + CH_3$	4	$3 \cdot 10^{10}$	0	[64]	$8 \cdot 10^9$	1,4	—
9c	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons CH_3 + CH_3$	15	$4 \cdot 10^{10}$	0	[65]	$6,7 \cdot 10^7$	12,6	—
10c	$C_2H_5 + H \rightleftharpoons CH_4 + CH_2$	32	$6 \cdot 10^9$	6	[64]	$3,3 \cdot 10^8$	36	—
11c	$C_2H_5 + O \rightleftharpoons CH_3 + H_2CO$	83	$6 \cdot 10^9$	0	[64]	$2,1 \cdot 10^8$	80	—
12c	$C_2H_5 + O_2 \rightleftharpoons CH_3O + H_2CO$	55	$6 \cdot 10^8$	10	[64]	$1,7 \cdot 10^8$	62	—
13c	$C_2H_5 + O_2 \rightleftharpoons CH_3CHO + OH$	61	$6 \cdot 10^9$	10	[64]	$3,2 \cdot 10^8$	72	—
14c	$CH_3CHO + OH \rightleftharpoons CH_3CO + H_2O$	23	$3,4 \cdot 10^{10}$	4	[66]	$3 \cdot 10^{10}$	28	—
15c	$CH_3CHO + H \rightleftharpoons CH_3CO + H_2$	8	$6 \cdot 10^9$	3,4	[66]	$1,1 \cdot 10^9$	12,2	—



Таблица 1 (окончание)

№ реакции *	Реакция	<i>h</i> , ккал/моль	Прямая реакция			Обратная реакция		
			<i>A</i> , моль, л, с	<i>E</i> , ккал/моль	ссылки	<i>A</i> , моль, л, с	<i>E</i> , ккал/моль	ссылки
2.28	$\text{CH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{HN} + \text{H}_2$	117	$6 \cdot 10^{10}$	0	[69]	$1,5 \cdot 10^{12}$	116	—
2.29	$\text{CH}_3 + \text{N} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$	118	$6 \cdot 10^{10}$	0	[80]	$2,9 \cdot 10^{11}$	115	—
2.30	$\text{CH} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$	153	$6 \cdot 10^9$	0	[69]	$5,7 \cdot 10^{11}$	154	—
2.31	$\text{CN} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{M}$	122	$1,83 \cdot 10^6 T$	-9,4	—	$5,8 \cdot 10^{13}$	117	[81]
2.32	$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}$	4	$5,1 \cdot 10^9$	4,1	[69]	$6 \cdot 10^9$	10,5	—
2.33	$\text{CN} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$	19	$6 \cdot 10^{10}$	5,3	[82]	$3,6 \cdot 10^{11}$	27	—
2.34	$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{O}$	21	$1,32 \cdot 10^{-1} T^{2,286}$	-18,2	—	$1,79 T^{2,286}$	5,2	[83]
2.35	$\text{CN} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NO}$	106	$6 \cdot 10^9$	0	[69]	$6,8 \cdot 10^9$	110	—
2.36	$\text{CN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NH}$	57	$6 \cdot 10^9$	0	[69]	$1,6 \cdot 10^{10}$	60	—
2.37	$\text{CN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}$	74	$6 \cdot 10^9$	0	[69]	$3 \cdot 10^{10}$	78	—
2.38	$\text{CN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{N}_2$	149	$7,2 \cdot 10^7$	0	[84]	$1,3 \cdot 10^9$	154	—
2.39	$\text{CN} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{NH}_2$	18,5	$6 \cdot 10^9$	6,9	[85]	$4,8 \cdot 10^9$	27	—
2.40	$\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{CO}$	24	$6 \cdot 10^8$	6	[69]	$4,2 \cdot 10^9$	31	—
2.41	$\text{HCN} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{N}_2$	30	$6,8 \cdot 10^8$	0	—	$2,8 \cdot 10^9$	30	[86]
2.42	$\text{N} + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{N}_2$	2	$7,2 \cdot 10^9$	9,3	[87]	$8 \cdot 10^8$	11	—
1.3	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	8	$8,7 \cdot 10^8$	0	—	$6 \cdot 10^9$	8	[88]
1.4	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	29	$2,9 \cdot 10^{10}$	0	[88]	$3,5 \cdot 10^8$	29,4	—
1.5	$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{M}$	72	$5,8 \cdot 10^4 T$	-8,6	—	$1,1 \cdot 10^{13}$	65	[89]
1.6	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	46	$1 \cdot 10^{10}$	0,6	[89]	$2,2 \cdot 10^9$	46	—
1.7	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	26	$4,9 T$	-0,6	—	$4 \cdot 10^9$	27	[89]
1.8	$\text{NO} + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	23	$1,5 \cdot 10^7$	1,3	—	$7,8 \cdot 10^8$	24	[89]
1.9	$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{M}$	49	$2,8 \cdot 10^7 T$	-7,8	—	$1 \cdot 10^{14}$	43	[89]
1.10	$\text{NO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{M}$	3	$7,65 T$	-1,7	—	$1,2 \cdot 10^8$	3,2	[89]
1.11	$\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	18	$1,3 \cdot 10^{10}$	0	[90]	$2,46 \cdot 10^{10}$	18	—
1.12	$\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$	75	$2,75 \cdot 10^{10}$	0,5	—	$5 \cdot 10^{10}$	75	[91]
1.13	$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$	32	$1 \cdot 10^{10}$	7,5	[55]	$2 \cdot 10^9$	39,4	—
1.14	$\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	43	$1,41 \cdot 10^{12}$	85	[91]	$2,85 \cdot 10^{13}$	128	—
1.15	$\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$	49	$4 \cdot 10^{10}$	0	[92]	$1,5 \cdot 10^{11}$	48,6	—
1.1	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{M}$	48	—	—	—	$6 \cdot 10^{11}$	30,4	[88]
1.2	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	18	$5,4 \cdot 10^7$	0	[93]	—	—	—

\* Реакции сгруппированы по веществам; сохранена нумерация, использовавшаяся в оригинальных работах.

\*\* Комбинация аррениусовских параметров этих процессов подобрана для описания холодного пламени [94].

ставов смеси, должен, по-видимому, содержать большее число элементарных актов, чем в приведенных выше расчетах. Он должен состоять по крайней мере из трех частей, включая а) процессы зарождения, продолжения, разветвления и линейного обрыва цепей, когда скорость обрыва пропорциональна концентрации активного центра в первой степени (при всех условиях); б) процессы квадратичного обрыва, скорость которых пропорциональна концентрации активного центра в квадрате, т. е. реакции рекомбинации (в области высоких концентраций активных частиц при высоких температурах и при больших глубинах выгорания); в) реакции с участием перекиси водорода, вносящие большой вклад в области высоких давлений.

Достаточно детальный механизм, включающий более 20 процессов и отвечающий приведенным выше требованиям, содержится в работах [2, 97–99] (первые от начала 22 прямых и обратных процесса в табл. 1). Справедливость этого ДКМ проверена серией расчетов, моделирующих самовоспламенение и горение в распространяющемся пламени.

Как известно, при самовоспламенении начальная стадия реакции ничем себя внешне не проявляет, и лишь по прошествии некоторого времени, называемого задержкой самовоспламенения, наблюдается резкое увеличение скорости реакции и разогрев, переходящие во взрыв. Расчет времени задержки самовоспламенения позволяет проследить за начальной стадией реакции, когда концентрация исходных продуктов практически не меняется.

Пример сопоставления задержек воспламенения водорода, измеренных и вычисленных на основе ДКМ в предположении о протекании чисто цепного разветвленного процесса, приведен на рис. 2 (зачерненные точки). Задержки вычисляли с помощью стандартной программы путем решения системы уравнений материального баланса (I). Кетирем окончания задержки являлось резкое возрастание скорости химической реакции, указывающее на самовоспламенение. Опытные данные относятся к диапазону температур 979–2130 К и давлений 0,23–5 ата. Видно, что расхождение измеренных и расчетных задержек не превосходит одного порядка величины.

Перейдем к рассмотрению реакций смеси, содержащей перекись водорода в качестве исходного продукта. Поскольку перекись водорода фигурирует в ДКМ (табл. 1), последний может быть здесь использован без каких-либо изменений. Механизм реакций  $H_2O_2$  исследован в ряде работ. Так, в [113] для условий начала термического распада  $H_2O_2$  определена константа скорости реакции (–28) (см. табл. 1). В работе [32] исследование выполнено в условиях струи при низких давлениях. Авторы определили важные константы скорости реакций  $H_2O_2$  с атомами Н и О. С использованием этих констант в [27] по ДКМ сделаны расчеты для условий экспериментов, принятых в [32] и [113]. Так, были сопоставлены опытные (из [32]) и расчетные значения концентраций  $H_2$ , Н, О,  $O_2$ ,  $H_2O$  и  $H_2O_2$  в реакции  $H_2O_2$  с О (453 К, 0,124 ата); опытные (из [113]) и расчетные значения  $[H_2O_2]$  и  $[HO_2]/[H_2O_2]_0$  в реакции распада  $H_2O_2$  (1060 К, 6,2 ата) в зависимости от времени реакции, а также величина выхода  $H_2O_2$  в зависимости от ее начальной концентрации при взаи-

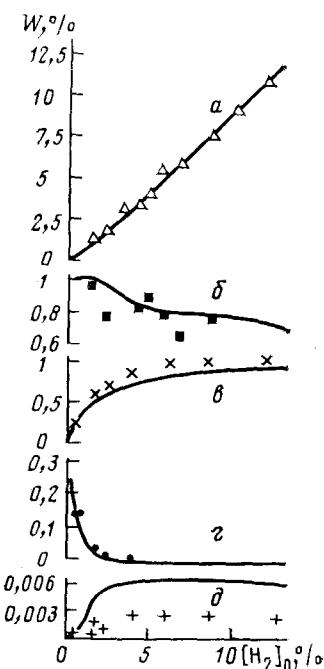


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов реакции от начальной концентрации  $H_2$  для кислородного атомарного пламени водорода [28]:  $[O]_0 = 0,5\%$ ,  $[O_2]_0 = 0,82\%$ ,  $T = 1169$  К,  $P = 0,01$  ата,  $t = 2,5$  мс; точки — опыт, линии — расчет: а —  $H_2$ , б —  $O_2$ , в — Н, г — О, д — OH

модействии перекиси с продуктами разряда в водород-кислородной смеси, содержащей атомы водорода ( $[H]_0 = 0,04\%$ ) и гидроксил ( $[OH]_0 = 0,0114\%$ ) при температуре 803 К, давлении 0,01 ата и времени реакции 1,7 мс. Как оказалось, расчеты позволяют качественно правильно описать ход реакции  $H_2O_2$  в диапазоне температур 453–1060 К и давлений 0,01–6,2 ата.

В [27] показано, что отсутствие учета реакций перекиси водорода при 803–1038 К вблизи полуострова воспламенения при горении водород-кислородных смесей может привести к заметным погрешностям, однако при температурах выше 1200 К эти реакции можно не учитывать.

По мере уточнения кинетики и значений констант скорости разных стадий появляется возможность получения более точного и надежного описания процесса горения водорода. Это можно видеть из сопоставления расчетных и опытных значений выхода продуктов, полученных для кислородного атомарного пламени водорода [28] (рис. 3).

Результаты многочисленных исследований механизма горения водорода представлены также в обзорной статье [114], монографии [115], в работах [116–118] и др. В них рассматриваются механизмы, включающие практически все те реакции, которые перечислены в табл. 1. Таким образом, можно отметить единство мнений разных авторов относительно основных процессов ДКМ окисления водорода. Отметим, что в ряде работ, например в [115, 116], предложены алгоритмы для выделения реакций, важных в конкретных рассматриваемых условиях, и для получения сокращенных кинетических схем.

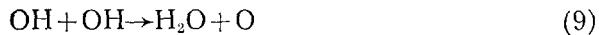
### III. УГЛЕВОДОРОДЫ $C_1$ – $C_2$ И МЕТАНОЛ

#### 1. Горение метана

Опыт рассмотрения механизма горения водорода показал, что химическая реакция может быть описана с удовлетворительной точностью при самых различных условиях. Следующим шагом по сложности является построение ДКМ окисления и горения метана (включая горение окиси углерода и формальдегида, появляющихся как промежуточные продукты).

Большой фактический материал по кинетике окисления метана, относящийся главным образом к области низких температур (ниже 900 К) обобщен в монографиях и статьях [1, 6, 12, 13, 111, 112, 119, 120].

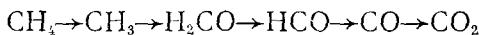
Исходя из данных по низкотемпературному окислению и высокотемпературным процессам в пламенах, авторы работ [43, 48, 121–123] показали важную роль в превращении метана реакций с участием активных центров водород-кислородного пламени ( $OH$ ,  $H$ ,  $O$ ) и молекулярного водорода. Так, согласно [121], реакция<sup>2</sup> окисления метана в пламени идет следующим образом:



<sup>2</sup> Здесь и далее номера реакций указаны согласно табл. 1.



Основа записанного здесь механизма — это реакции активных центров О и OH, вступающих во взаимодействие с исходным метаном, и реакции, обеспечивающие вырожденное разветвление цепей на водороде. Главное направление превращения соответствует последовательности:



В ходе превращения появляются также молекулярный водород и вода.

Количественные расчеты, выполненные примерно в рамках приведенного механизма, позволили авторам работ [124—126] успешно описать экспериментальные данные.

В ряде работ [30, 97—99] практически одновременно была сделана попытка выяснить, насколько универсальной может быть схема реакций, имеющая в своей основе подобный приведенному выше механизм, но включающая большее число возможных элементарных актов с участием частиц, фигурирующих в схеме, предложенной авторами [121]. Необходимо было выяснить также, что вносят эти новые реакции в ДКМ и действительно ли необходимо их введение. В основу проверяемой схемы был целиком положен детальный кинетический механизм окисления водорода и введено большое число вероятных, но еще не изученных реакций радикалов, получающихся при горении метана ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{HCO}$ ). Отбор возможных элементарных актов производили с учетом вероятной скорости их протекания на основе следующих правил: исключали все реакции (кроме нескольких реакций зарождения активных центров), протекающие с большой энергией активации; исключали почти все реакции, сопровождающиеся изменением мультиплетности (в соответствии с правилом Вигнера). Анализ показал, что путь окисления метана до конечных продуктов с участием частицы  $\text{CH}$  менее вероятен, чем другие возможные пути, и поэтому данная частица и ее реакции не были включены в схему.

В итоге был принят кинетический механизм, включающий процессы от (1) до (74) из табл. 1. В него не входят некоторые хорошо известные реакции. К их числу относится протекающая с большой скоростью по уравнению  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  (2с) рекомбинация метильных радикалов с образованием этана. Аналогичные процессы приводят к образованию других углеводородов. За этими процессами следуют реакции взаимодействия углеводородов с активными центрами и т. д. Учет всех этих реакций повлек за собой очень сильное усложнение механизма. В предполагаемой схеме обрыв цепи из-за рекомбинации метильных радикалов имитируется реакцией (42).

Величины констант скорости брали из литературных источников, а при их отсутствии энергию активации определяли по полуэмпирическим формулам [1]: для экзотермических реакций  $E = 11,5 - 0,25 h$  при  $h \leq 46$  и  $E = 0$  при  $h > 46$ ; для эндотермических реакций  $E = 11,5 + 0,75 h$  ( $h$  — тепловой эффект реакции ккал/моль [127]). Предэкспоненциальный множитель  $A$  для бимолекулярной реакции приближенно принимали равным  $10^{-11} \text{ см}^3/\text{молекула}\cdot\text{с}$  ( $6 \cdot 10^9 \text{ л}/\text{моль}\cdot\text{с}$ ). Значения  $A$  и  $E$  для обратных реакций вычисляли по константам равновесия, указанным в [127]. При этом, если энергия активации эндотермического процесса меньше, чем  $h$  реакции, то энергия активации обратного процесса получается отрицательной. В этом случае в области низких температур могут получаться чрезмерно высокие значения констант скорости. Это является следствием отклонения температурной зависимости константы скорости от аррениусовской прямой и должно учитываться в расчетах при низких температурах. Разумеется, параметры константы скорости, полученные таким образом, являются лишь оценочным весьма грубым приближением. Найденные величины  $A$  и  $E$  в расчетах при необходимости корректировали. Понятно, что при наличии большего числа грубо оцененных параметров и корректировка также может быть очень

приблизительной. Общее число элементарных реакций в первоначальном варианте ДКМ достигало 86 (прямые и обратные процессы) [30].

Полученный детальный кинетический механизм прежде всего проводили для расчета задержки самовоспламенения в широком диапазоне начальных условий: температура от 979 до 2130 К, давление от 0,167 до 3 ата (рис. 2, светлые точки). Одновременно моделировали выход продуктов в ударной трубе и в атомарном пламени метана. Более подробно продукты, образующиеся в таком пламени (0,01 ата), анализировались в [37].

Все эти расчеты при сопоставлении с опытом дали более или менее удовлетворительные результаты. Приемлемая сходимость получена также при описании распространения пламени метана [128]. В последнем случае применяли расчет по уравнениям (III) в предположении о ступенчатом подъеме температуры в зоне горения:

$$x < 0, T = T_0$$

$$x \geq 0, T = T_r$$

Величины  $T_r$  и скорости распространения пламени задавали на основании экспериментальных данных [129]. Учитывали только реакции, дающие наибольший вклад в процесс при конкретных условиях расчета.

Распространение описанного выше ДКМ на низкотемпературную область не потребовало никаких принципиальных изменений [46]. Удалось в хорошем согласии с опытом вычислить время полупревращения вплоть до сотен минут (рис. 2, наполовину зачерненные точки). На основе проведенных расчетов был выполнен отбор процессов, существенных для ДКМ, вклад которых в выход продуктов во всем диапазоне расчетных условий составляет либо от 10 до 100% (приблизительно 30—40 элементарных актов, в том числе некоторые прямые и обратные реакции, либо от 1 до 10% (еще ~30 процессов). Если учесть возможность протекания рассматриваемых реакций в прямом и обратном направлениях, то получается 2×55 процессов (включая также процессы (5d) и (4d), добавленные позднее, см. ниже). Отметим, что в [46] отбор процессов производили путем сопоставления интегралов скорости реакций за все расчетное время:

$$I = \int_{\tau} w_{ij} dt \quad (V)$$

Такое сопоставление показало, что метан расходуется главным образом в процессах  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (31) и  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  (33). Основным источником атомов H является реакция  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  (1). Вода образуется в реакциях  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (31),  $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$  (43) и  $\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  (1). Окись углерода получается в процессах  $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (—66) и  $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$  (70), а углекислый газ — в реакциях  $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$  (21) и  $\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$  (24). Наибольший выход водорода достигается в процессе  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  (33). Вырожденное разветвление происходит на молекулах  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ . Отбор ведущих стадий реакций показал, что при 700—1000 К скорость разветвления максимальна в процессе  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$  (—28), а при  $T > 1200$  К главным процессом разветвления становится реакция  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  (—4).

Дополнение кинетической схемы горения метана, предложенной в [46], реакциями (87—91,2 с) из табл. 1 позволяет моделировать по уравнениям (I) и (II) реакцию в области холодных пламен и холоднопламенную вспышку [94], наблюдавшуюся в работе [130] (при этом необходимо учитывать тепловой режим реакции). Кроме того, потребовалось внести изменения в вызывавшие сомнения аррениусовские параметры константы скорости стадии (57) (новые значения:  $A = 1,56 \cdot 10^9$  л./моль·с,  $E = 25$  ккал/моль). Анализ решений показал [94], что механизм холодного пламени включает первоначальное ускорение реакций окисления и последующее их торможение из-за термического распада

Таблица 2

## Сопоставление расчетных и экспериментальных параметров окисления метана

Параметр $X$	$T, \text{ К}$	$P, \text{ ата}$	Состав, % (остальное Ar)			Значение $X$		$\rho M$	
			$\text{CH}_4$	$\text{CO}$	$\text{O}_2$	опыт *	расчет [132]	по [132]	по [131]
$\tau, \text{ с}$	1750	0,28	1,67	—	3,33	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \cdot 10^{-3}$	-0,64	-0,72÷0,56
	2000	0,33	1,67	—	3,33	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	-0,66	
$\tau, \text{ с}$ $\beta_{\text{CO}_2}, \text{ с}^{-1}$	2000	0,15	0,05	4,32	2,43	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-0,42	-0,8÷0,08
	2000	0,15	0,05	4,32	2,43	$4,6 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^3$	0,32	
$\beta_{\text{CH}}^*, \text{ с}^{-1}$ $\beta_{\text{CH}}^*, \text{ с}^{-1}$	1800	1,5	1	—	1	$2,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	0	-0,3÷1,0
	2400	1,9	1	—	1	$7,15 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$	-0,02	
$([\text{CO}] \cdot [\text{O}]), \text{ моль}^2/\text{см}^6$ $\Delta t_{\max}, \text{ с}$	2195	1,43	1	2	2	$3,8 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	-0,31	-0,3÷0,3
	2195	1,43	1	2	2	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,38	
$\beta_{\text{CO}}, \text{ с}^{-1}$ $\beta_{\text{CO}}, \text{ с}^{-1}$	1600	1,14	0,21	1,06	19,5	$3,0 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^4$	0,31	-0,04÷0,6
	1600	1,13	0,02	1,03	19,4	$1,2 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	0,27	
$d[\text{CH}_3]/dt, \text{ моль}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$ $d[\text{CH}_3]/dt, \text{ моль}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$	1600	10	1	—	2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,08÷2,13
	1820	10	1	—	2	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	-0,05	
$\Delta[\text{CH}_4]_{\text{отн}}$ $\Delta[\text{CH}_4]_{\text{отн}}$	2200	0,25	9	—	1	0,017	0,0081	-0,32	-0,8÷0,02
	2500	0,25	9	—	1	0,01	0,014	0,15	

Обозначения:  $\tau$ —период индукции,  $\Delta t_{\max}$ —время от начала реакции до достижения  $([\text{CO}] \cdot [\text{O}])_{\max}$ ,  $\Delta[\text{CH}_4]_{\text{отн}}$ —изменение относительной концентрации за  $(0,2-2) \cdot 10^{-4}$  с.

\* Согласно [131].

перекисного радикала, образование из него формальдегида и взаимодействие последнего с ведущими активными центрами. Из дополнительной проверки следовало, что внесенные для описания холодного пламени изменения кинетических параметров не нарушают расчетных характеристик реакции вне этой области.

В работе [131] предложены критерии для оценки точности расчетов по ДКМ горения метана. Были вычислены показатели, характеризующие отклонение экспериментальных параметров  $X_{\text{эксп}}$  от расчетных  $X_{\text{расч}}$

$$rM = \lg(X_{\text{расч}}/X_{\text{эксп}})$$

для восьми предложенных в литературе ДКМ окисления метана. В качестве параметров были взяты периоды индукции, коэффициент в показателе степени экспоненты, определяющий рост концентрации  $\text{CO}_2$  в периоде индукции ( $\beta_{\text{CO}_2}$ ), аналогичный коэффициент для хемилюминесценции для возбужденного радикала  $\text{CH}^*$  ( $\beta_{\text{CH}^*}$ ) и молекулы  $\text{CO}$  ( $\beta_{\text{CO}}$ ) (см. табл. 2). Полученные в [132] значения  $rM$ , отвечающие ДКМ окисления метана, предложенном в [46], приведены в табл. 2; средний логарифм отклонения вычисленных величин составляет 0,03, среднеквадратичный логарифм отклонения равен 0,33 (при этом отклонение соответствует коэффициенту  $\sim 2$ ). Эти отклонения в общем не хуже, чем рассчитанные в [131], тем более, что никакой оптимизации по выбранным авторами [131] экспериментальным параметрам не производилось.

Кинетический механизм горения метана представлен также в работах [117, 133—137] и др.

## 2. Горение метилового спирта

Исследование горения  $\text{CH}_3\text{OH}$  важно, как само по себе, так и в связи с тем, что он обычно образуется в качестве побочного продукта при горении метана и других углеводородов. В [51] рассмотрен возможный механизм окисления метилового спирта на примере его атомарного кислородного пламени. Обратимся к кинетике этого процесса.

В первичном акте взаимодействия атомов кислорода с метиловым спиртом образуются, по-видимому, радикал  $\text{CH}_2\text{OH}$  и гидроксил [138, 139]. Формальдегид, рассматриваемый в [140] также как первичный продукт, по нашему мнению, появляется в последующем элементарном акте, при взаимодействии  $\text{CH}_2\text{OH}$  с атомами  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ , гидроксилом и молекулярным кислородом. Качественно такая же картина сохраняется и в том случае, если вместо спиртового получается метоксильный радикал.

Нет оснований полагать, что дальнейший путь превращения формальдегида и получающегося молекулярного водорода включает какие-либо специфические стадии, характерные только для окисления метилового спирта. Скорее всего это тот же путь, по которому они превращаются в качестве промежуточных продуктов окисления метана. Это подтверждается исследованием закономерностей образования в ходе реакции  $\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$  окиси углерода, гидроксила и атомарного водорода.

Таким образом, для количественного описания взаимодействия метилового спирта с атомами кислорода, к уже названным выше процессам необходимо добавить реакции метилового спирта и его радикала (табл. 1, реакции 1а—9а). Из них к моменту начала исследования [51], только для (1а) и (3а) были известны значения констант скорости. Для остальных семи реакций константы были приняты на основе полуэмпирических оценок. Далее в схеме превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  [51] следуют реакции формальдегида и его радикала формила, окиси углерода и водорода. Такой механизм при достаточно высоких температурах предполагает протекание цепной реакции, причем формальдегид и водород играют роль промежуточных продуктов, обеспечивающих вырожденное разветвление.

На основе этого механизма были выполнены кинетические расчеты выхода всех анализировавшихся продуктов реакции при постоянных

температура и давлении [51]. Наблюдается качественное согласие между расчетом и опытом. Максимальный коэффициент отклонения не превышает 5.

Проведенные расчеты позволяют оценить роль отдельных стадий в общем механизме окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$  [51]. Рассмотрим реакции метилового спирта и его радикала. Взаимодействие  $\text{CH}_3\text{OH}$  с атомами О (1а) инициирует окисление, и его скорость в большой мере определяет глубину реакции. Однако и процессы взаимодействия  $\text{CH}_3\text{OH}$  с OH (2а) и H (3а), образующимися в ходе реакции, хотя и значительно меньше, но также влияют на выход всех продуктов. Так, увеличение константы скорости  $k_{2a}$  на один порядок изменяет выход  $\text{H}_2\text{CO}$ , CO и H в пределах 5—9%. Увеличение константы скорости  $k_{3a}$  (по данным [141]) изменяет выход  $\text{H}_2\text{CO}$ , CO и  $\text{H}_2$  на 5—20%. Особенно сильно выход всех продуктов зависит от констант скорости реакций  $\text{CH}_3\text{OH}$  с O, H и OH: при изменении этих величин в пределах одного порядка соответствующие выходы изменяются от нескольких до сотен процентов. Реакция  $\text{CH}_3\text{OH}$  с  $\text{O}_2$  имеет меньшее значение: при аналогичном изменении константы выход продуктов изменяется в пределах 10%. Большая величина энергии активации реакций (—4а) и (—5а) свидетельствует о том, что они могут играть существенную роль лишь при отсутствии инициирования и при высоких температурах. Расчеты показали, что в данных условиях реакции перекиси водорода хотя и незначительно, но также влияют на выход всех продуктов [51].

Кинетический механизм горения метилового спирта рассматривался также в работах [137, 142, 143].

### 3. Горение ацетилена

В ряде работ (например, [144—147]) предложены кинетические механизмы окисления ацетилена и определены константы скорости некоторых элементарных стадий. Эти механизмы, хотя они и отличаются между собой, имеют и много общего. По мнению большинства авторов, главными реакциями расходования ацетилена при горении бедных смесей являются процессы  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$  (1д) и  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$  (2д). Кроме того, несомненно протекают и другие реакции, в которых расходуется ацетилен, в частности, взаимодействие атомов H с  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Можно предположить, что кинетика дальнейших превращений образующихся в стадиях (1д) и (2д) окиси углерода, метила и метилена близка к той, которая имеет место при горении метана. Это позволяет построить теоретическую схему окисления ацетилен-кислородных смесей, базирующуюся на общих представлениях о горении метана и достаточно полную для описания выхода всех основных продуктов реакции [49]. Однако данная схема непригодна для описания горения богатых смесей ацетилена и его крекинга, так как этот процесс включает неизученные гетерогенные стадии.

Согласно [49], горение ацетилена начинается с двух реакций его расходования (1д и 2д), а далее происходит разветвление в результате осуществления реакций  $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$  (5д) и  $\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}$  (4д) (см. табл. 1), последняя из которых обсуждалась в литературе (например, в [147, 148]). Как показали расчеты [49], уже при наличии одной из них обеспечивается необходимая скорость распространения пламени. Последующая часть механизма соответствует ДКМ метана (реакции 1—14, 14а, 17, 17а, 17д, 19, 21, 24, 26, 27, 28, 29а, 30—33, 35, 42—45, 46а, 47, 48, 54, 57, 59, 66, 68, 69, 70, 70а, 83, 1д—5д в табл. 1).

Данный механизм применим и в области относительно невысоких температур, так как здесь достаточно полно представлены реакции перекиси водорода, играющие заметную роль в области  $T < 1200$  К. В табл. 1 указаны также аррениусовские параметры констант скорости реакций (1д) и (2д), взятые из литературы. Константы скорости реакций (5д) и (4д) подобраны путем расчета. Предполагался ступенчатый подъем температуры в зоне реакции. Расчеты проводили для условий,

применявшихся в работе [147], в которой получены данные о выходе восьми конечных и промежуточных продуктов плоского пламени ацетилена. В этих опытах условия были следующие:  $[C_2H_2]_0 = 7,2\%$   $[O_2]_0 = 89,2\%$ , остальное He и Ar,  $P=0,0144$  ата,  $T=960$  К. Из сопоставления опытного и расчетного [49] профилей следует, что если не учитывать реакции (5d) и (4d), необходимо принять несколько завышенное значение константы скорости реакции  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$  (21). Если же брать «среднюю» скорость процесса (21) с аррениусовскими параметрами  $A=2,9 \cdot 10^9$  л/моль·с и  $E=5,7$  ккал/моль [34], то необходимо ввести в рассмотрение стадии (5d) или (4d) с довольно высокой константой скорости ( $\sim 1,8 \cdot 10^8$  л/моль·с). Следует отметить, что включение реакций (5d) или (4d) в механизм окисления метана почти не влияет на расчетную скорость его горения, так как в данном случае образование  $CH_2$  представляет собой побочный процесс.

Рассчитанные и опытные концентрации продуктов по зоне реакции хорошо согласуются друг с другом и можно сделать заключение о достоверности механизма и о правильном выборе констант скорости реакций. Можно также констатировать большую близость механизмов окисления ацетилена и метана, что позволяет применить единый подход к их описанию.

Кинетический механизм горения ацетилена представлен также в работах [117, 137, 149, 150].

#### 4. Горение этилена

Эксперименты показывают [151—153], что при окислении этилена атомами кислорода связь  $C=C$  рвется и образуются продукты, характерные для горения метана. Это позволяет построить теоретическую схему горения бедной по составу этилено-кислородной смеси, достаточно полную для описания выхода всех основных продуктов реакции [57]. За рамками схемы остается, однако, более широкий и детальный механизм реакции, необходимый для описания горения богатых смесей.

Наиболее вероятные первичные акты такой реакции — взаимодействие  $C_2H_4$  с атомами O и с гидроксильными радикалами. По-видимому, первый из них является главным, так как в бедных смесях концентрация атомарного кислорода обычно оказывается наибольшей. Согласно [151—153], реакция  $C_2H_4$  с атомами O происходит по уравнению  $C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$  (1b). Менее важные реакции  $C_2H_4$  являются одновременно и менее изученными. Такова реакция  $C_2H_4$  с OH, для описания которой были предложены [57] три возможных пути:



Как показывают данные анализа [151], при горении этилена наблюдается образование ацетилена  $C_2H_2$  и радикала винила  $C_2H_3$ . Поскольку, как отмечалось, главный путь превращения  $C_2H_4$  в бедных смесях, по-видимому, сразу приводит к разрыву связи  $C=C$ , образование  $C_2H_2$  и  $C_2H_3$  соответствует побочному направлению. Поэтому без риска исказить общую картину окисления  $C_2H_4$  можно попытаться описать в общем довольно мало изученную кинетику их образования и расходования. Для количественной проверки были выбраны [57] некоторые возможные пути реакции, предлагавшиеся ранее разными авторами, а именно образование  $C_2H_3$  по реакциям (2b'') и

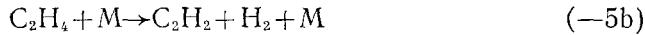


и его расходование по реакциям:





К двум последним реакциям, приводящим к образованию ацетилена, необходимо добавить возможную реакцию распада этилена



Только для трех из перечисленных выше процессов (1b, 2b, —5b) были известны аррениусовские параметры констант скорости реакций, в общем различающиеся между собой. Значения  $A$  и  $E$  для реакции (1b) взяты из [57], где они были получены путем осреднения данных работ [151—153], для реакции (2b) — из [58], и для реакции (—5b) — из [59] (см. табл. 1). Для остальных реакций были приняты полуэмпирические оценки. В перечисленных процессах образуются  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , дальнейшие превращения которых рассматривались выше. Поэтому последующая часть механизма включает ДКМ ацетилена и метана (в [57] это реакции 1b — 9b, 1d, 2d, 5d, 1—14, 14a, 17, 17a, 17d, 19, 21, 24, 26, 27, 28, 29a, 30, 31—35, 38, 39, 40, 42—45, 46a, 47, 48, 50, 53—57, 59, 65, 66—69, 70, 70a, 71, 72, 74, 83, 86 из табл. 1).

Кинетические кривые рассчитывали [57] для условий опытов, принятых в [151], где содержатся наиболее подробные данные о составе десяти конечных и промежуточных продуктов плоского пламени этилена. В этих опытах условия были следующими:  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 6,55\%$ ,  $[\text{O}_2]_0 = 33,45\%$ ,  $P = 0,0535$  ата,  $T = 1900$  К. Рассчитанные и экспериментальные значения концентраций по порядку величин согласовывались друг с другом, согласие было лучше в предположении одного канала реакции (2b). Отсюда можно сделать вывод о достаточно высокой степени достоверности механизма реакции, положенного в основу расчета.

Естественно, результаты анализа в большой степени зависят от выбора реакций и констант скорости; однако несмотря на это они представляют интерес. Удобнее всего вклад различных элементарных процессов оценивать по величине интеграла  $I$  (см. уравнение (V)). Главным направлением расходования этилена является, как и предполагалось, реакция (1b); процесс (2b) протекает с меньшей скоростью. Замена реакции (2b) на (2b') приводит к тому, что расчетная концентрация метана получается почти на 2 порядка выше. Путь реакции (2b'') дает 20-кратное превышение расчетной концентрации  $[\text{C}_2\text{H}_3]$  над опытной. Если учитывать только два процесса взаимодействия  $\text{C}_2\text{H}_4$  с О и OH (1b, 2b) и одновременно исключить все процессы, связанные с реакциями  $\text{C}_2\text{H}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$  (3b — 9b, 1d, 2d), то и в этом случае достигаются концентрации продуктов, по порядку величин согласующиеся с их опытными значениями (естественно, в таком расчете принимается  $[\text{C}_2\text{H}_3] = [\text{C}_2\text{H}_2] = 0$ ).

Главным процессом, ответственным за появление ацетилена, является  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$  (—5b), а за появление радикала  $\text{C}_2\text{H}_3$  — реакция  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$  (—3b). Основными процессами их расходования являются соответственно  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$  (1d) и  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$  (9b). Важно отметить, что в данных условиях, как, по-видимому, и в подавляющем числе случаев высокотемпературного окисления углеводородов, самым быстрым процессом разветвления оказывается реакция  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  (—4), а главным источником атомов H — процесс  $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (—66).

Рассматривая в целом результаты проведенных расчетов в сопоставлении с кинетическими данными о пламенах метана и ацетилена, по-видимому, можно сделать заключение о большой близости механизмов горения различных углеводородов и о важной роли водорода как промежуточного продукта окисления.

Кинетический механизм горения этилена рассмотрен также в работах [117, 137, 154, 155] и др.

## 5. Горение этана

Как для химической кинетики, так и для практики важны поиски реакционных схем, описывающих горение все более сложных углеводородов:  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  и др. Предлагаемые механизмы, по-видимому, пока еще достаточно схематичны и имеют условный характер. В механизм горения этана, естественно, должна входить схема окисления еще одного стабильного промежуточного продукта — ацетальдегида.

На раннем этапе развития ДКМ были предложены и количественно проанализированы два более или менее подробных механизма горения этана. В одном из них [156] в качестве первичного акта рассматривается процесс разрыва углерод-углеродной связи с образованием метильных радикалов  $C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$  (—2с). Образование  $CH_3$  характерно и для окисления метана. Поэтому автор [156] считал, что последующие превращения полностью соответствуют механизму окисления  $CH_4$ . Условность такого решения очевидна, поскольку скорость распада  $C_2H_6$  в общем случае может быть меньше скорости его взаимодействия с основными активными центрами реакции — гидроксидом  $OH$ , атомами  $H$  и  $O$ . Во второй работе [157] в качестве первичных реакций при окислении этана рассматривали его взаимодействие с  $OH$ ,  $H$ ,  $O$ , и  $O_2$ , приводящее к отрыву атома  $H$  и образованию углеводородных молекул и радикалов, которые в свою очередь реагируют таким же способом. Согласно механизму [157], разрыв углеродной цепи происходит только при взаимодействии образующихся  $C_2H_2$  и  $C_2H$  соответственно с  $O$  и  $O_2$ , которое ведет к появлению  $CH_2$ ,  $CO$  и  $CHO$ . Таким образом, из рассмотрения исключены в общем весьма вероятные реакции этильного радикала, протекающие с разрывом связи  $C-C$  или образованием кислородсодержащих частиц.

Рассмотренный ниже механизм горения этана предложен в работе [64] и основан на вероятной аналогии механизмов горения  $C_2H_6$  и  $CH_4$ , и в нем дополнительно учтено большое число ранее предлагавшихся разными авторами реакций, в том числе связанных с ацетальдегидом (табл. 1, реакции 2с—28с). В первых шести реакциях (2с—7с) предполагается распад этана, а также образование этильных радикалов. Далее, в отличие от [157], введены некоторые возможные реакционные пути взаимодействия  $C_2H_5$  с  $OH$ ,  $H$  и  $O$ , приводящие к разрыву связи  $C-C$ , образованию алкильных радикалов и кислородсодержащих частиц (реакции 8с—11с). Реакция  $C_2H_5$  с  $O_2$  при протекании ее по аналогии с реакцией между  $CH_3$  и  $O_2$  может дать  $CH_3CHO$  и  $OH$ , или, при разрыве связи  $C-C$ , образуется  $H_2CO$  и  $CH_3O$  (12с и 13с). Предполагается, что затем  $CH_3CHO$  реагирует как с разрывом связи  $C-C$  (реакции —17с, —20с), так и с отрывом атома  $H$ , образованием  $CH_3CO$  и дальнейшим распадом последнего в мономолекулярной реакции (—21с) или в реакциях с  $H$  и  $O$  (22с, 23с). Следующая группа реакций (24с—28с) в общих чертах совпадает с направлением превращения через этилен, описанном в [157].

В результате протекания всех указанных выше процессов образуются продукты ( $H_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2CO$ ,  $HCO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3O$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ), фигурирующие и в механизмах горения  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_2$  и  $C_2H_4$ ; поэтому список элементарных процессов окисления  $C_2H_6$  должен быть дополнен реакциями последних.

В табл. 1 указаны аррениусовские параметры констант скорости названных реакций. Значения  $A$  и  $E$  взяты из приведенных литературных источников, подобраны в расчетах или оценены приближенно по полуэмпириическим формулам.

Приведенный механизм при достаточно высоких температурах предполагает протекание разветвленной реакции, причем водород играет роль промежуточного продукта, обеспечивающего вырожденное разветвление.

Расчеты [64] проводили для двух основных вариантов. В первом варианте учитывали все реакции, входящие в механизм. Для выяснения

того, является ли путь дегидрогенизации этана [157] определяющим путем реакции его горения и могут ли, в принципе, образовываться продукты реакции, наблюдаемые на опыте, минуя этот путь, в расчетах по второму варианту исключали все реакции этила, приводящие к образованию этилена. Для восьми исследовавшихся продуктов в общем наблюдается качественное согласие между расчетом и опытом.

Опубликованные литературные данные позволяют произвести дополнительную проверку рассматриваемого механизма. Из теоретического анализа результатов экспериментальных исследований атомарного кислородного пламени этана [158], окисления  $\text{CH}_3\text{CHO}$  [159, 160], задержек воспламенения [157, 161, 162, 163] следует, что путь окисления, включающий реакции  $\text{C}_2\text{H}_5$  с разрывом связи  $\text{C}-\text{C}$ , образованием алкильных радикалов и кислородсодержащих частиц, является, как и путь дегидрогенизации, вполне возможным. Весьма вероятно одновременное протекание реакции по обоим каналам; однако за деталями процесса трудно проследить, наблюдая суммарную кинетику. Судя по величине интеграла  $I$ , основными веществами, участвующими в реакции (вещества, концентрация которых по порядку величины сопоставима с концентрацией израсходованных исходных соединений, и их партнеры), согласно расчетам по второму варианту, являются  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Рассматривая значения  $I$ , можно заключить, что этан расходуется главным образом в реакциях  $\text{C}_2\text{H}_6$  с  $\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{M}$ . При самовоспламенении в области низких температур наибольшая скорость разветвления определяется процессом  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{HO} + \text{M}$  (—28), а в области высоких температур ( $> 1200$  К) —  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  (—4). Разрыв связи  $\text{C}-\text{C}$  в атомарном пламени осуществляется в реакции  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO}$  (11c), а в остальных случаях — в реакции  $\text{C}_2\text{H}_5$  с  $\text{O}_2$ , а также с  $\text{OH}$  и при распаде  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Атомарный водород образуется в реакции  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$  (4) или при распаде формила  $\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$  (—66), а молекулярный — при реакции  $\text{H}$  с  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{CO}$ . Вода появляется в результате реакции  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}$  с  $\text{OH}$ , окись углерода — реакции  $\text{HCO}$  с  $\text{O}_2$  и  $\text{M}$ , а углекислый газ — реакции  $\text{CO}$  с  $\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$ . Таким образом, механизм реакции во многом подобен механизму горения  $\text{CH}_4$ , по аналогии с которым он и строился.

Недостаток экспериментальных данных не позволяет в настоящее время произвести строгий отбор путей реакции и всех элементарных актов. В табл. 1 не включены многие известные реакции. Несомненно, что обсуждаемый механизм следует рассматривать как предположительный, нуждающийся в проверке и уточнении на разнообразном экспериментальном материале.

Кинетический механизм горения этана анализировался также в работах [137, 164, 165] и др.

#### IV. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Метиламин является простейшим амином из числа применяемых в технике горения самостоятельно или в виде присадки в топливах. Знание механизма горения таких соединений необходимо для описания энерговыделения и для понимания кинетики образования копечных продуктов, некоторые из которых являются экологически нежелательными.

Система  $\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$  очень сложна, однако наличие данных о кинетике горения  $\text{H}_2$  и углеводородов  $\text{C}_1-\text{C}_2$  с  $\text{O}_2$  оправдывает попытки построения механизма горения и в этом непростом случае. Ниже рассмотрено построение механизма горения метиламина на примере атомарного кислородного пламени [69]. Первоначальное намерение авторов работы [69] обойтись небольшим числом реакций не увенчалось успехом; поэтому в дальнейшем их усилия были направлены на построение более или менее детального механизма.

По аналогии со многими известными реакциями с участием атомов  $\text{O}$  можно считать, что в первичном акте весьма вероятен отрыв атома  $\text{H}$

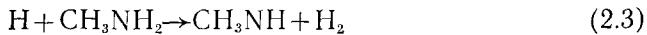
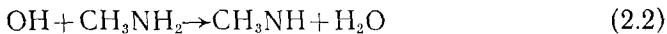
от окисляющейся молекулы. Связь C—H (93,7 ккал/моль) является более прочной, чем связь N—H (87,2 ккал/моль) [166]. Поэтому можно предположить, что реакция отрыва водорода протекает по уравнению



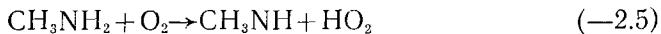
Образующийся в реакции (2.1) гидроксил и атомарный водород, получающийся по реакции



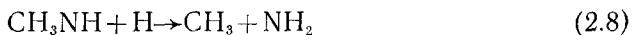
могут реагировать с исходными молекулами в процессах:



Для самовоспламенения при высоких температурах и в присутствии  $\text{O}_2$  важное значение могут иметь реакции зарождения активных центров



Дальнейшие превращения можно представить лишь весьма предположительно. Атомарный кислород, а также H, OH и  $\text{O}_2$  при взаимодействии с  $\text{CH}_3\text{NH}$  в конечном счете могут дать частицы типа  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{NH}$  и  $\text{NH}_2$ . Однако объективных данных, которые позволили бы на основании известного экспериментального материала выявить процессы, приводящие к их образованию, нет. Поэтому представленные ниже реакции вероятно следует рассматривать как брутто-процессы:



Исходя из набора частиц, образующихся в этих реакциях, можно представить возможные последующие процессы (они также включены в табл. 1). Реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3$  в присутствии атома O были рассмотрены ранее в схеме окисления метана, и их, вместе с соответствующими параметрами, целесообразно принять как составную часть исследуемого механизма. Это относится и к реакциям радикала  $\text{CH}_3\text{O}$ .

Реакции частиц  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{HNO}$ , образующихся в перечисленных выше процессах, также рассматривались многократно разными авторами (например, в [78]). Для некоторых из них известны константы скорости, которые представлены в табл. 1 (см. реакции 2.10—2.27). В их число входят процессы возможного образования  $\text{NH}_3$ . Эта часть схемы должна описывать и окисление  $\text{NH}_3$ , составляя вместе с реакциями в системе H—O важную часть ДКМ для системы H—N—O.

Известно, что горение богатых смесей углеводородов, особенно азотсодержащих, сопровождается образованием  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_3$  [167]. В большом количестве  $\text{HCN}$  образуется и при добавлении  $\text{NH}_3$  к углеводородам. Следовательно, можно предположить, что взаимодействие частиц  $\text{NH}_2$ , N, NH, характерных для горения аммиака, с промежуточными продуктами горения углеводородов также может привести к образованию  $\text{HCN}$ , как и горение аминов, в том числе и  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . Этому предложению и отвечает та часть кинетической схемы, которая описывает образование  $\text{HCN}$  и реакции его окисления (см. табл. 1, реакции 2.28—2.40).

Процессы 2.41 и 2.42, предложенные в [167], позволяют объяснить образование (в обратной реакции)  $\text{HCN}$  и так называемой «быстрой» NO в пламенах углеводородов. В этих процессах, с одной стороны, участвует азот воздуха, а с другой — частицы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ . Первая из них фигурирует в схеме окисления метана; возникновение второй и ее расходование описывается реакциями 95—99, которые служат продолже-

нием метановой части схемы (см. первую половину табл. 1). Аррениусовские параметры этих процессов указаны на основании оценок работы [50].

Для NO характерны также процессы, ответственные за ее образование при высокотемпературном окислении метана в воздухе (реакции 1.12—1.15) (так называемый расширенный механизм Зельдовича [168]). Реакции 1.3—1.10 протекают в широком температурном интервале и приводят к образованию и распаду  $\text{NO}_2$  (см. [89]). Сюда же, по-видимому, необходимо отнести и реакцию 1.11.

В работе [69] по возможности использованы известные из литературы значения констант скорости прямых или обратных реакций (ссылки см. в табл. 1); в некоторых случаях производилась полуэмпирическая оценка аррениусовских параметров. После первоначального подбора во всех последующих расчетах применяли параметры, указанные в табл. 1.

Рассмотренный механизм был применен в [69] для расчета кинетики горения  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  в атомарном кислородном пламени, и было получено достаточно удовлетворительное соответствие между экспериментом и расчетами.

Путем расчетов можно установить содержание основных (кроме  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , О и  $\text{O}_2$ ) продуктов реакции, конечная концентрация которых в условиях проведенных опытов соответствовала не менее чем 10% от израсходованного  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ . В число этих продуктов входят  $\text{H}_2$ , CO, H,  $\text{CH}_4$ , NO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , которые, таким образом, являются для данных условий главными частицами кинетической схемы.

Далее в [69] была произведена оценка вклада каждого элементарного акта в процессы превращения  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  и отдельно выбранных компонентов реакции. В первичной реакции 2.1 расходуется 12—20% атомов О. Относительный вклад реакций 2.2 и 2.3 расходования  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  с участием OH и H в его общее превращение составляет 22—45%. Окись азота образуется в основном по реакциям



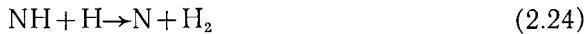
а также



Вклады этих реакций уменьшаются в указанном ряду, но имеют один порядок величины. Практически в пределах одного порядка находятся и вклады в образование HCN реакций



В названных выше процессах роль поставщика атомарного азота играют реакции



Образование  $\text{NH}_3$  происходит по реакциям:



Быстрая реакция  $\text{NH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{O}$  (2.12) не эффективна из-за еще более быстрого протекания обратного процесса.

Удовлетворительное соответствие найдено также при сравнении расчетных и экспериментальных данных, полученных в условиях атмосферных пламен [167, 169] и опытов с добавками аммиака [170].

Недостаток экспериментальных данных и сложность рассматриваемой системы не позволяют в настоящее время произвести строгий выбор путей реакции и всех элементарных актов. В табл. 1 не включены многие известные реакции. Несомненно, что обсуждаемый механизм следует рассматривать как первое приближение. Особенno это относится к части, описываемой уравнениями (2.6—2.9). Необходимо уточнение характера процесса и констант скоростей реакций.

Кинетический механизм горения азотсодержащих соединений представлен в работах [171, 172] и др.

Кинетика горения в системе H—C—N—O находит применение при анализе экологических последствий процессов горения и поиске возможных путей снижения концентраций вредных продуктов. В основополагающей работе [168] найдены и указаны две главные реакции, ведущие к образованию окиси азота из азота воздуха (1.12 и 1.13). Как указывалось, механизм [168] обычно рассматривают совместно с быстрой реакцией 1.15. Вклад 1.15 в образование NO, как показывают расчеты, часто не уступает вкладу реакции 1.13, а бывает и больше [173]. В практических условиях концентрация NO может достигать сотен и тысяч миллионных долей из-за относительно высоких температур и больших (более 0,1 с) времен пребывания газа при высоких температурах. При отсутствии азота в самом топливе, указанный механизм образования NO является основным.

В лабораторных условиях, отличающихся, как правило, низкими температурами ( $<2000$  К) и малыми временами пребывания газа (менее 10—20 мс) выход NO составляет единицы, десятки и (редко) достигает одной сотни миллионных долей. В таких условиях приближения, положенные в основу теории [168], оказываются недостаточно справедливыми, и поэтому наблюдаются различия между теоретическими и экспериментальными значениями концентрации окиси азота: равновесие не успевает установиться, и действительные концентрации атомарного кислорода могут существенно превосходить термодинамически равновесные. Расчеты с использованием ДКМ свидетельствуют, что при этом получается больше NO [174—176]. Однако это относится только к углеводородам. Расчеты водород-воздушных пламен полностью подтверждают теоретические и экспериментальные данные [168], которые указывают на возможность исключения зоны реакции из рассмотрения. Расчеты также показывают, что вплоть до давлений 100 ата даже при начальной температуре 600 К количество NO, образующейся в зоне реакции пламени H<sub>2</sub>, крайне незначительно из-за малых времен пребывания.

В лабораторных условиях скачкообразное образование окиси азота в зоне реакции при горении углеводородов впервые наблюдали в работе [173]. Было обнаружено, что в условиях эксперимента образование NO включает две стадии: быструю в зоне реакции, и медленную в пламенных газах. В обеих стадиях реализуется механизм образования NO по реакциям 1.12—1.15. Авторы [177] приходят к выводу, что в случае углеводородов механизм 1.12—1.15 описывает горения бедных смесей с коэффициентом избытка воздуха  $\alpha \geq 1,3$ .

В литературе многократно приводились данные для богатых смесей о большом расхождении между заниженными расчетными и экспериментальными концентрациями NO, которые свидетельствуют о том, что механизм образования окиси азота в этом случае, по-видимому, более сложен и не ограничивается схемой 1.12—1.15. Были проведены специальные опыты [178], в которых сравнивали выход NO при одинаковых температурах в водород-кислород-азотных пламенах без добавления и с добавлением ацетилена. В последнем случае образуется больше окиси азота, и есть основания полагать, что ее образованию способствуют реакции углеводородных радикалов с азотом (см. табл. 1, ДКМ для системы H—C—N—O), хотя эти пути образования NO еще недостаточно исследованы. Отметим, что концентрации «быстрой» NO не превосходят 100—120 миллионных долей [179]. В последней работе авторы специ-

ально оптимизировали условия опыта для получения ее максимального выхода.

Наконец, есть еще один источник образования окислов азота при горении. Это азот, входящий в состав молекул топлива или примесей. Как показывают эксперименты [180], в зависимости от условий горения и состава горючей смеси от 10 до 90% топливного азота переходит в окись азота; остальная часть (в богатых смесях) образует аммиак и HCN, а также молекулы азота (см. выше схему для системы H—C—N—O и соответствующие расчеты). Эта схема, предназначенная для объяснения образования NO из азота топлива, нуждается в детализации и обосновании. На возможную роль атомов N в этом процессе, выявленную в работе [69], указывают также авторы [172].

## V. ПРИМЕНЕНИЕ $H_2O_2$ И $HNO_3$ В КАЧЕСТВЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

Применение вместо кислорода в качестве окислителя перекиси водорода основано на относительной легкости ее термического распада с образованием двух гидроксильных радикалов. Окисление соответствующих смесей начинается при температуре, которая отвечает началу заметного распада перекиси водорода [9]. Выше говорилось, что перекись водорода является необходимым компонентом ДКМ окисления водорода и углеводородов; поэтому кинетический механизм, где в качестве окислителя выступает  $H_2O_2$ , совпадает с механизмом реакции в кислородной системе.

Сопоставление расчетных и опытных данных производили в струевых условиях для систем  $CH_4-H_2O_2$  [33] и  $H_2-H_2O_2$  [28]. В опытах было отмечено наличие некоторой начальной концентрации  $[O_2]_0$ , что является следствием его присутствия в жидкой  $H_2O_2$ , при барботаже которой создавалась необходимая концентрация  $H_2O_2$  в газовой фазе. В обоих случаях было получено удовлетворительное соответствие между экспериментальными и расчетными данными.

Азотная кислота также легко распадается с образованием двуокиси азота и гидроксила [181, 182] и поэтому применяется в качестве окислителя [183, 184]. Получающийся гидроксил вновь вступает во взаимодействие с азотной кислотой, образуя очень реакционноспособный радикал  $NO_3$  и воду (процессы 1.1 и 1.2 в табл. 1). Рассмотрение указанных процессов совместно с ДКМ для системы H—N—O позволило проанализировать кинетику взаимодействия водорода с азотной кислотой [28]. Реакция протекает достаточно быстро, однако вследствие большой скорости гибели OH, H и O в газоотборнике ЭПР-спектрометра из-за наличия азотсодержащих продуктов концентрацию этих радикалов не удалось зарегистрировать.

Некоторые экспериментальные данные, относящиеся к реакции  $CH_4$  с  $HNO_3$  в струевых условиях, представлены на рис. 4 [88]. Реакция начинается при температуре, которая соответствует началу распада  $HNO_3$ . Расчетные кинетические кривые хорошо описывают экспериментальные зависимости, наблюдаемые при вариировании начального содержания метана.

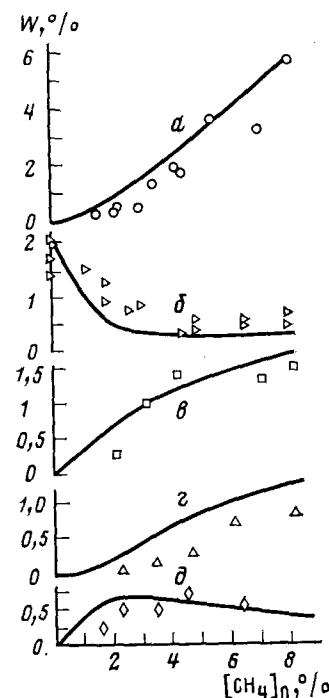


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов реакции  $CH_4$  с  $HNO_3$  от начальной концентрации метана [88] ( $[HNO_3]_0 = 7\%$ ,  $T = 1067$  K,  $P = 0.01$  ата,  $t = 5$  мс), точки — опыт, линии — расчет:  $a — CH_4$ ,  $b — NO_2$ ,  $c — CO$ ,  $d — H_2$ .

\* \* \*

С помощью ДКМ производились не только те теоретические исследования, о которых говорилось выше. Их использовали для расчета задержек воспламенения, скорости распространения и пределов стабилизации пламени, при рассмотрении явлений промотирования и хемионизации, а также состава продуктов в технологическом процессе образования ацетилена и синтез-газа из метана, при оценке концентрации различных экологически нежелательных компонентов и в других случаях, в том числе в условиях турбулентной среды. Результаты имеющихся расчетов демонстрируют более или менее удовлетворительное совпадение их с опытными данными. Конкретный ДКМ, представленный в табл. 1, служит лишь первым приближением и нуждается в дальнейшем уточнении.

По-видимому, к настоящему времени завершился первый этап в построении детальных кинетических механизмов, когда стали ясны их возможности и точность расчетов на их основе. Следующим этапом в построении ДКМ будет, вероятно, тщательный анализ отдельных элементарных актов и действительно реализующихся каналов реакции, а также повышение точности оценки констант скорости. Целью этого этапа является переход от качественных оценок, получаемых на сегодняшний день, к количественно точным априорным расчетам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
2. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. Н., Уманский С. Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
4. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
5. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
6. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986.
7. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
8. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
9. Налбандян А. Б., Манташян А. А. Элементарные процессы медленных газофазных реакций. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.
10. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984.
11. Hinshelwood C. N., Williamson A. T. Reaction between Hydrogen and Oxygen. Л.: 1934.
12. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя, и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
13. Налбандян А. Б., Варданян И. А. Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1986.
14. Загулин А. В., Ковальский А. А., Конн И. Д., Семенов Н. Н. Журн. физ. химии, 1930, т. 1, с. 263.
15. Koval'skii A. Phys. Z. Sowjetunion, 1933, B. 1, S. 263.
16. Зельдович Я. Б., Баренблatt Г. И., Либрович В. Г., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
17. Duff R. E. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 1193.
18. Басевич В. Я., Когарко С. М. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 23.
19. Басевич В. Я., Когарко С. М. Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, № 1, с. 98.
20. Dixon-Lewis G., Wilson W. E., Westenberg A. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2877.
21. Азатян В. В., Воеводский В. В., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 340.
22. Басевич В. Я., Когарко С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1504.
23. Kaufman F., Del Greco F. P. IX Int. Symp. on Combustion. N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 659.
24. Dixon-Lewis G., Sutton M. M., Williams A. Disc. Faraday Soc. 1962, № 33, p. 205.
25. Morgan J. E., Schiff H. J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1495.
26. Ripley D. L., Gardiner W. C. Ibid., 1966, v. 44, p. 2285.
27. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 7.
28. Басевич В. Я., Когарко С. М. Там же, 1980, с. 1503.
29. Hack W., Wagner H. G., Hoyermann K. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 713.
30. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 1406.

31. Greiner N. R. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 406.
32. Albers E. A., Hoyermann K., Wagner H. G., Wolfrum J. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971, p. 81.
33. Басевич В. Я., Когарко С. М., Березин О. Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1986.
34. Kondratiev V. N. VII Int. Symp. on Combustion. London: Butterworth, 1959, p. 41.
35. Варданян И. А., Данян Г. М., Сакян Г. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 205, с. 619.
36. Steacie E. W. R. Atomic and Free Radical Reactions. N. Y.: Acad. Press, 1954.
37. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2139.
38. Herron J. T., Penzhorn R. D. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 191.
39. Schechter H. G., Jost W. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1969, B. 73, S. 521.
40. Washida N., Martinz R. J., Bayes K. D. Z. Naturforsch., 1974, B. 290, S. 251.
41. Westenberg A. A., Haas N. J. Phys. Chem., 1972, v. 76, p. 2215.
42. Авраменко Л. И., Лоренцо Р. В. Журн. физ. химии, 1947, т. 21, с. 1135.
43. Fenimore C. P., Jones G. W. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 2200.
44. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Кузнецова Н. Л. Изв. АН СССР. ОХН, 1963, с. 620.
45. Hartig R., Troe J., Wagner H. G. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971, p. 147.
46. Басевич В. Я., Когарко С. М., Нейгауз М. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 42.
47. Dean A. M., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1718.
48. Fenimore C. P., Jones G. W. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1532.
49. Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвяинский В. С. Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, № 2, с. 217.
50. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 197.
51. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Там же, 1975, с. 1035.
52. Оганесян К. Т., Налбандян А. Б., Парсамян Н. И. Докл. АН СССР, 1965, т. 40, с. 159.
53. Spindler K., Wagner H. G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1982, B. 86, S. 2.
54. Westenberg A. A., Haas N. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 1181.
55. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
56. Басевич В. Я., Когарко С. М. Физика горения и взрыва, 1978, т. 14, № 1, с. 46.
57. Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвяинский В. С. Там же, 1977, т. 13, № 2, с. 193.
58. Greiner N. R. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1284.
59. Козлов Г. И., Кнорре В. Г. Кинетика и катализ, 1963, т. 4, с. 189.
60. Gardiner W. C., Owen J. H., Clark T. C., Dove J. E., Bauer S. H., Miller J. A. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1975, p. 857.
61. Clark T. C., Izod T. P. J., Kistiakowsky G. B. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1295.
62. Izod T. P. J. Ibid., 1971, v. 55, p. 4425.
63. Азатян В. В., Романович Л. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 941.
64. Басевич В. Я., Когарко С. М. Там же, 1977, с. 1728.
65. Pratt G., Valtman J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1841.
66. Knight C. M., Miki H., Weinstock B. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 5219.
67. Cadle R. D., Powers J. W. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1702.
68. Baldwin R. R., Walker R. W. XIV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1973, p. 241.
69. Басевич В. Я., Когарко С. М., Тюрик А. Н. Хим. физика, 1983, т. 2, с. 113.
70. Atkinson R., Perry R. A., Pitts J. N. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1578.
71. Blumentberg B., Wagner H. G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1977, B. 77, S. 253.
72. Tsang W. Int. J. Chem. Kinetics, 1978, v. 10, p. 41.
73. Dove J. E., Nip W. S. Canad. J. Chem., 1974, v. 52, p. 1171.
74. Wong E. L., Potter A. E. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3371.
75. Lesclaux R., Khe P. V., Dezaudier P., Soulignac J. C. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 493.
76. Hack W., Hoyermann K., Wagner H. G. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974, B. 78, S. 386.
77. Duxburg J., Pratt N. H. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1975, p. 843.
78. Albers E. A., Hoyermann K., Wagner H. G., Wolfrum J. XII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1969, p. 313.
79. Zeitzsch C., Hakken J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, B. 82, S. 830.
80. Armstrong D. A., Winkler C. A. Canad. J. Chem., 1955, v. 33, p. 1649.
81. Roth P., Just Th. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1976, B. 80, S. 171.
82. Albers E. A., Hoyermann K., Schacke H., Schmatiko K. J., Wagner H. G., Wolfrum J. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1975, p. 765.
83. Roth P., Lohr R., Hermann H. D. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1980, B. 84, S. 835.
84. Lam L., Dugan C. H. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 2877.
85. Boden J. S., Trush B. A. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A365, p. 107.
86. Blauwens J., Smets B., Peeters J. XVI Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1977, p. 1055.
87. Buttler J. E., Fleming J. M. Chem. Phys., 1981, v. 56, p. 355.
88. Басевич В. Я., Когарко С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 2250.
89. Butt P. K., Levitt B. P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1973, v. 69, p. 1957.

90. Glanzer K., Troe J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1974, B. 78, S. 182.  
 91. Freedman E., Daiber J. W. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1271.  
 92. Cambell J. M., Thrush B. A. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 1265.  
 93. Zellmer K., Smith J. W. M. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 72.  
 94. Басевич В. Я., Когарко С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2658.  
 95. Басевич В. Я., Когарко С. М., Динабург Е. И. Физика горения и взрыва, 1968, т. 4, № 2, с. 220.  
 96. Болдуин Р. Р., Уокер Р. В. Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966; с. 243.  
 97. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. В сб.: II Всесоюз. симп. по горению и взрыву. М.: ИХФ АН СССР, 1969, с. 92.  
 98. Басевич В. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1969.  
 99. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 10, с. 2191.  
 100. Солоухин Р. И. Физика горения и взрыва, 1966, т. 2, с. 12.  
 101. Skinner G. B., Ringrose G. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4129.  
 102. Hawthorn R. D., Nixon A. C. AIAA Jorn., 1966, v. 4, p. 166.  
 103. Asaba T., Yoneda K., Kakihara N., Hikita T. IX Int. Symp. in Combustion. N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 193.  
 104. Solouchin R. I. X Int. Symp. on Combustion Pittsburgh: Comb. Inst., 1965, p. 521.  
 105. Борисов А. А., Когарко С. М., Любимов А. В. Докл. АН СССР, 1963, т. 149, с. 869.  
 106. Miyama H., Takeyama T. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2049.  
 107. Glass G. P., Kistiakowsky G. B., Michael J. V., Niki H. X Int. Symp. on Combustion Pittsburgh: Comt. Inst. 1965, p. 513.  
 108. Mullins B. P. Fuel, 1953, v. 32, p. 211.  
 109. Когарко С. М., Девищев М. И., Басевич В. Я. Журн. физ. химии, 1959, т. 33, с. 2345.  
 110. Hoare D. E., Walsh A. D. V Int. Symp. on Combustion. N. Y.: Reinhold Publ. 1955, p. 474.  
 111. Кармилова Л. В., Ениколов Н. С., Налбандян А. Б. Журн. физ. химии, 1957, т. 31, с. 851.  
 112. Кармилова Л. В., Ениколов Н. С., Налбандян А. Б. Там же, 1960, т. 34, с. 550.  
 113. Troe J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1969, B. 73, S. 946.  
 114. Lovachev L. A. Comb. Sci. and Technology 1981, v. 25, p. 49.  
 115. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982.  
 116. Гонткивская В. Т., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И., Перегудов А. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 631.  
 117. Dixon-Lewis G. Comb. Sci. and Technol., 1983, v. 34, p. 1.  
 118. Warnatz J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1983, B. 87, S. 1008.  
 119. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1960.  
 120. Кармилова Л. В., Ениколов Н. С., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. Журн. физ. химии, 1960, т. 34, с. 990, 1177.  
 121. Westenberg A., Fristrom R. M. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 591.  
 122. Fenimore C. P. Chemistry of Premixed Flames. N. Y.: Pergamon, 1964.  
 123. Fristrom R. M. IX Int. Symp. on Combustion N. Y.: Acad. Press, 1963, p. 560.  
 124. Chinitz W. A. Pyro dynamics, 1965, v. 3, p. 197.  
 125. Бухман Ф. А., Меламед В. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 395.  
 126. Higgen R. M. R., Williams A. XII Int. Symp. on Combustion: Pittsburgh: Comb. Inst., 1969, p. 105.  
 127. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С., Бергман Г. А., Байбуз В. Ф., Иорши В. С., Юрлов Г. Н., Горбов С. И., Курестова Л. Ф., Ртищева Н. П., Пржевальский И. Н., Зицерман В. Ю., Леонидов В. Я., Томберг С. Э., Назаренко И. И., Рогацкий А. Л., Дорофеева О. В., Демидова М. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1962.  
 128. Басевич В. Я., Когарко С. М., Посвянский В. С. Физика горения и взрыва, 1975, т. 11, № 2, с. 242.  
 129. Peeters J., Mahnen G. XIV Int. Symp. on Combustion: Pittsburgh: Comb. Inst., 1973, p. 133.  
 130. Vanpee M. Compt. rend. 1956, v. 243, p. 804.  
 131. Olson D. B., Gardiner W. C. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 2814.  
 132. Басевич В. Я., Когарко С. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1404.  
 133. Coffee T. P. Comb. and Flame, 1984, v. 55, p. 161.  
 134. Борисов А. А., Драгалова Е. В., Заманский В. М., Лисянский В. В., Скачков Г. И., Костеа К. Хим. физика, 1982, т. 1, с. 536.  
 135. Smoot L. D. Comb. and Flame, 1978, v. 31, p. 325.  
 136. Tsatsaronis G. Ibid., 1978, v. 33, p. 217.  
 137. Westbrooke C. K. Ibid., 1982, v. 46, p. 191.  
 138. Kato A., Cvjetanovic R. J. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 235.  
 139. Lefevre H. F., Meagher J. F., Timmons R. B. Int. J. Chem. Kinetics, 1972, v. 4, p. 103.  
 140. Авраменко Л. И., Колесникова Р. В., Кузнецова Н. Л. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 590.

141. Aders W. K. European Symp. on Combustion. N. Y.: Acad. Press, 1973, p. 19.
142. Dove J. E., Warnatz J. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1983, B, 87, S. 1040.
143. Westbrooke C. K., Dryer F. L. Comb. and Flame, 1980, v. 37, p. 171.
144. Gardiner W. C., Walker B. F. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 5279.
145. Brown W. G., Porter R. P., Verlin I. D., Clark A. H. XII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1969, p. 1035.
146. Bredley J. N., Tse R. S. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2685.
147. Eberius K. N., Hoyermann K., Wagner H. G. XIV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1973, p. 147.
148. Peeters J., Vinckier V. XV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1975, p. 185.
149. Hidaka Y., Eubank C. S., Gardiner W. C., Hwang S. M. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 1096.
150. Miller J. A., Mitchell R. E. XIX Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1983, p. 181.
151. Peeters J., Mahnen G. European Symp. on Combustion London — New York: Acad. Press, 1973, p. 53.
152. Cvetanovic P. J. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1375.
153. Pruss F. J., Slagle J. R., Gutman D. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 663.
154. Levy J. M., Taylor B. R., Longwell J. P., Sarofim A. F. XIX Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1983, p. 167.
155. Westbrooke C. K., Dryer F. L., Schug K. P. Comb. and Flame, 1983, v. 52, p. 299.
156. Bowman C. T. Comb. Sci. and Technol., 1970, v. 2, p. 161.
157. Cooke D. F., Williams A. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971, p. 757.
158. Papandopoulos C., Achmore P. G., Tyler B. J. Ibid., p. 281.
159. Kane G. P., Chamberlain G. H. N., Townend D. T. A. J. Chem. Soc., 1937, p. 436.
160. Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 153.
161. Townend D., Chamberlain E. Proc. Roy. Soc., 1936, v. A154, p. 95.
162. Burcat A., Crossley R. W., Scheller K., Skinner G. B. Comb. and Flame, 1972, v. 18, p. 115.
163. Smets B., Peeters J. II European Symp. on Combustion. Orleans: Comb. Inst. 1975, p. 38.
164. Kulich D. M., Taylor J. E. Int. J. Chem. Kinetics, 1975, v. 7, p. 895.
165. Левицкий А. А., Мошкина Р. И., Полак Л. С., Поляк С. С. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1111.
166. Гуревич Л. В., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. М.: Наука, 1974.
167. Fenimore C. P. Comb. and Flame, 1976, v. 26, p. 249.
168. Зельдович Я. Б., Садовников П. Я., Фронк-Каменецкий Д. А. Окисление азота при горении. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.
169. Foster D. E., Keck J. C. Comb. and Flame, 1980, v. 38, p. 199.
170. Lyon R. K., Behn D. XVII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1979, p. 601.
171. Dean A. M., Hardy J. E., Lyon R. K. XIX Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1983, p. 97.
172. Miller J. A., Smooke M. D., Green R. M., Hee R. J. Comb. Sci. and Technol., 1983, v. 34, p. 149.
173. Fenimore C. P. XIII Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1971, p. 373.
174. Басевич В. Я., Когарко С. М., Фурман Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2371.
175. Когарко С. М., Басевич В. Я. Физика горения и взрыва, 1981, т. 17, № 5, с. 3.
176. Sarofim A. F., Pohl J. H. XIV Int. Symp. on Combustion. Pittsburgh: Comb. Inst., 1973, p. 739.
177. Bachmaier F., Eberius K. H., Just Th. Comb. Sci. and Technol., 1973, v. 7, p. 77.
178. Hayherst A. N., McKean H. A. G. Nature, 1975, v. 251, p. 303.
179. Hayherst A. N., Vince J. M. Comb. and Flame, 1983, v. 50, p. 41.
180. Corlett R. C., Monteith L. E., Halgren C. A., Malte P. C. Comb. Sci. and Technol., 1979, v. 19, p. 95.
181. Harrison H., Johnston H. S., Hardwick E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2478.
182. Герцензон Ю. М., Дементьев А. П., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 381.
183. Шнайдер И. А., Иванов О. А., Налбандян А. Б. Там же, 1968, т. 168, с. 626.
184. Iosif I., Schneider J. A., Volanschi C. Rev. roum. chim., 1970, v. 15, p. 1827.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва