

Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных

В.Я.Басевич, С.М.Фролов

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (495) 137–6130

Рассмотрены экспериментальные и расчетные данные по кинетике «голубых» пламен, наблюдающихся при газофазном окислении и горении углеводородов и их производных. Показано, что голубые пламена возникают из-за распада пероксида водорода, образующегося при окислении углеводородов. Они проявляют себя свечением, обнаруживаются по частичному тепловыделению (дают ступеньку на кривых, описывающих зависимости давления и температуры от времени, при опытах в закрытых сосудах) и способны к распространению как обычные горячие пламена.

Библиография — 43 ссылки.

Оглавление

I. Введение	927
II. Холодные и голубые пламена	927
III. Моделирование процессов газофазного окисления ацетальдегида и углеводородов C ₁ –C ₇	930
IV. Заключение	943

I. Введение

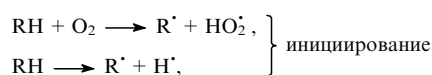
Процессы окисления и сжигания углеводородов играют важную роль в химической технологии, при выработке энергии в разного рода тепловых машинах, в экологии. Их изучение началось уже давно, но заметный прогресс был достигнут во второй половине прошедшего столетия. К этому времени уже было достоверно установлено, что медленное газофазное окисление углеводородов представляет собой радикально-цепную реакцию с вырожденными разветвлениями. Кинетические исследования процесса низкотемпературного окисления углеводородов показали его многостадийность. Считается, что процесс низкотемпературного окисления и горения углеводородов включает стадии холодного, голубого и горячего пламен. Все эти стадии наблюдались экспериментально. Так, холодные пламена были обнаружены еще в 1882 г. при изучении окисления углеводородов в нагретых сосудах.¹ Дальнейшие исследования низкотемпературного окисления углеводородов показали, что этот процесс представляет собой неполное окисление, приводящее к образованию ценных кислородсодержащих продуктов, таких как спирты, альдегиды, кислоты и пероксиды, поэтому изучению холоднопламенного окисления углеводородов уделялось

очень большое внимание (см., например, монографии^{2–4} и ссылки в них). Однако, если на сегодняшний день природу возникновения холодных пламен можно с большой долей уверенности считать установленной, то механизм возникновения голубых пламен изучен крайне мало.

Голубые пламена проявляют себя свечением и обнаруживаются по частичному тепловыделению (дают ступеньку на кривых, описывающих зависимости давления и температуры от времени, при опытах в закрытых сосудах). Они способны к распространению как обычные горячие пламена. Голубые пламена были обнаружены при газофазном окислении и горении метана, этана, *n*-гептана, изооктана и бензола, а также ацетальдегида и диэтилового эфира. Экспериментальные и теоретические исследования голубых пламен, наблюдающихся при низкотемпературном окислении углеводородов и их производных, тесно связаны с изучением холодных пламен, поэтому последние также будут кратко рассмотрены в настоящем обзоре, тем более что и холодные, и голубые пламена относятся к низкотемпературным пламенам, а их разделение является сложной задачей.

II. Холодные и голубые пламена

Хорошо известно, что низкотемпературное окисление углеводородов протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением, причем разветвление возникает либо в результате распада образующихся в процессе реакции гидропероксидов, либо в результате взаимодействия образующихся альдегидов с кислородом. Ниже приведены основные стадии этой реакции:



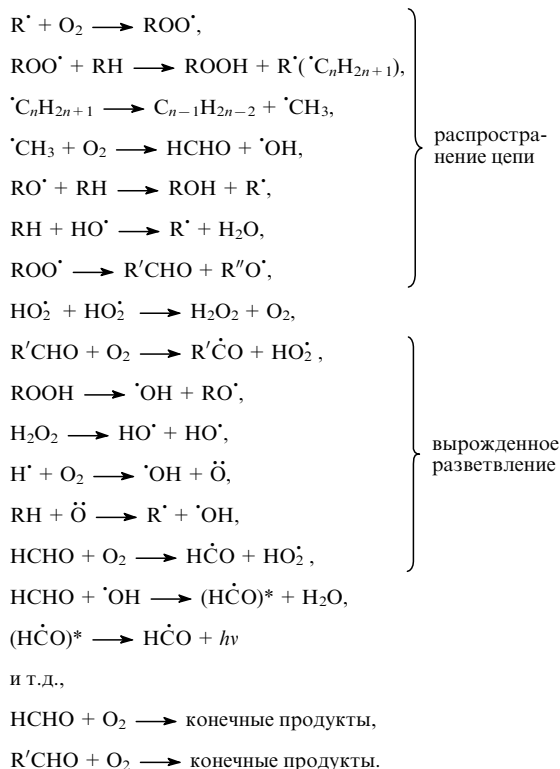
В.Я.Басевич. Доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ИХФ РАН. Телефон: (495)939–7452, e-mail: basevich@center.chph.ras.ru

С.М.Фролов. Доктор физико-математических наук, заведующий отделом горения и взрыва того же института.

Телефон: (495)939–7228, e-mail: smfrol@center.chph.ras.ru

Область научных интересов авторов: химическая физика, кинетика, горение, взрывы, детонация.

Дата поступления 7 марта 2007 г.



Возникновение холодного пламени в процессе окисления углеводородов обязано свечению возбужденного формальдегида. Голубое пламя возникает в результате дальнейшего более глубокого превращения углеводородов и обязано свечению как возбужденного формальдегида, так и радикала формила. Холодные пламена наблюдаются как при низких, так и при высоких давлениях, характерных для двигателей внутреннего сгорания (ДВС).

Большинство исследователей, изучавших процесс низкотемпературного окисления углеводородов, считает, что холодное пламя возникает в результате взрывного распада органических гидропероксидов, после того как их концентрация превысит некоторое критическое значение (см., например, работу⁵). (Как правило, распад вызывается ростом температуры по ходу реакции.) Благодаря вырожденному разветвлению реакции в результате распада гидропероксидов и появлению активных частиц $\text{OH}^\cdot$ процесс резко ускоряется, выделяется тепло, растут температура и давление, что приводит к возникновению холодного пламени.

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые холоднопламенного окисления пентана, представляющие собой изменение общего давления в процессе реакции в результате ее разветвления.² Холодное пламя регистрируется в виде небольшого пика давления на кривой $\Delta P(t)$, в частности, при самом низком начальном давлении $P_0 = 225$ мм рт.ст. холодное пламя возникает с задержкой $t_i = 120$ с. По мере увеличения начального давления задержка в возникновении холодного пламени сокращается, а интенсивность (величина пика давления) возрастает. Наконец, при давлении $P_0 = 340$ мм рт.ст. за ступенькой холодного пламени следует горячее самовоспламенение, сопровождающееся сильным повышением давления (отмечено стрелкой). Это — так называемое двухстадийное самовоспламенение.

Если холодное пламя не переходит в горячее и реакционная смесь охлаждается от стенок сосуда, а также если в холодном пламени концентрации исходного топлива и окислителя изменились мало, то процесс самовоспламенения может повториться. Так возникают многократные (периодические) холодные пламена.

На рис. 2 представлены кинетические кривые холоднопламенного окисления метилэтилкетона.⁶ Видно, что в про-

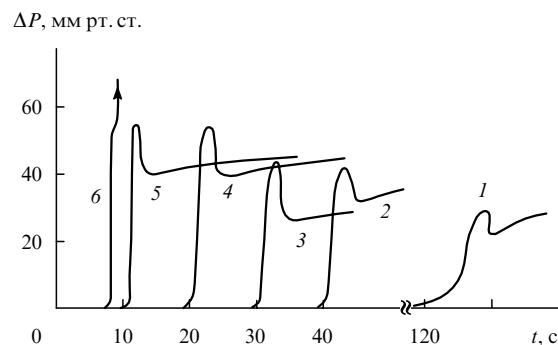


Рис. 1. Кинетические кривые холоднопламенного окисления пентана (состав смеси $\text{n-C}_5\text{H}_{12} + 4\text{O}_2$) при начальной температуре $T_0 = 591$ К. Начальное давление P_0 , мм рт.ст.: 225 (кривая 1), 250 (2), 280 (3), 320 (4), 330 (5), 340 (6).

цессе окисления возникают двукратные холодные пламена (1 хп и 2 хп). На рис. 3 показана область холодных пламен, ограниченная с одной стороны областью первого холодного пламени (светлые кружки), а с другой — областью горячего самовоспламенения (темные кружки) в координатах «начальная температура — начальное давление».⁶

По мере роста температуры образование пероксидов затрудняется, а если при этом концентрации исходных углеводорода и кислорода существенно уменьшились в ходе реакции, то окислительный процесс может затормозиться и

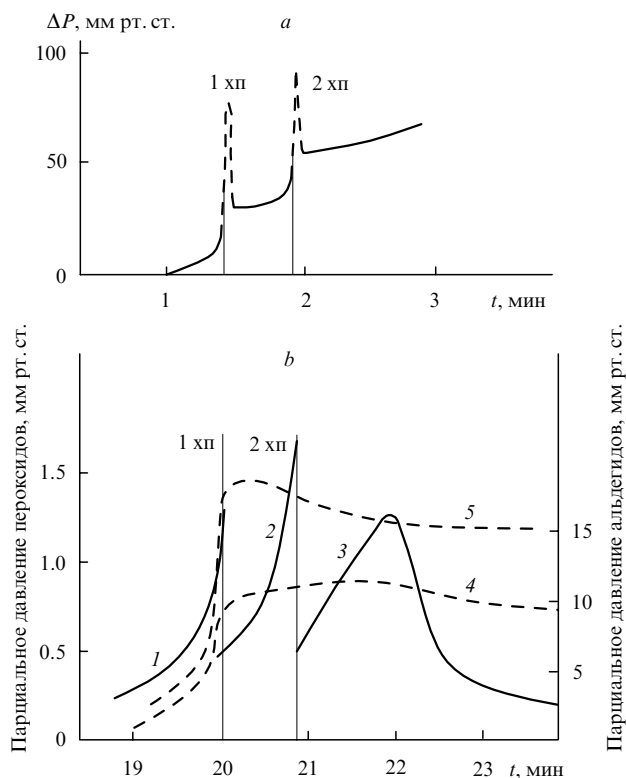


Рис. 2. Кинетические кривые холоднопламенного окисления метилэтилкетона (состав смеси $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{O}_2$).⁶ а — повышение общего давления (ΔP); б — увеличение парциальных давлений пероксидов (кривые 1–3), формальдегида (4) и высших альдегидов (5) в периодических холодных пламенах. Начальные условия: $P_0 = 32$ кПа, $T_0 = 563$ К (а) (в присутствии ацетальдегида $P_{\text{CH}_3\text{CHO}} = 0.27$ кПа); $P_0 = 40$ кПа, $T_0 = 556$ К (б).

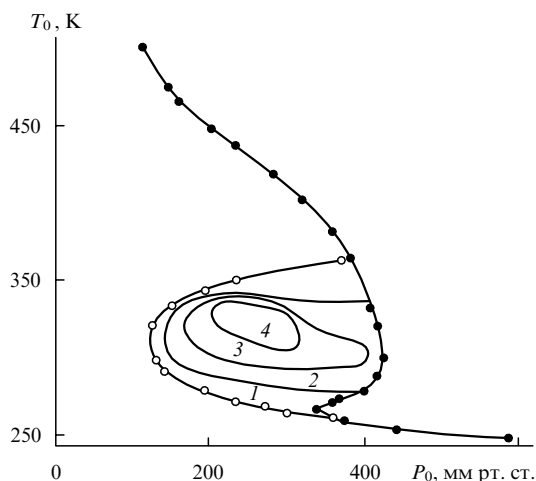


Рис. 3. Область периодических холодных пламен в эквимольных смесях метилэтилкетона с кислородом (цифры внутри области холодных пламен означают их кратность).⁶

даже остановиться, но может (в зависимости от условий) и продолжиться за счет других каналов реакции.

С холодными пламенами связана еще одна особенность кинетики окисления углеводородов и их производных — существование области отрицательного температурного коэффициента (ОТК), когда в некотором температурном интервале скорость реакции с ростом температуры не возрастает, а уменьшается (или сохраняется неизменной) (рис. 4).⁷ Это явление связано с тем, что при увеличении температуры в ходе процесса (или при повышенной начальной температуре) образование пероксидов затрудняется, а образовавшиеся ранее пероксиды легко распадаются. В этом случае разветвление реакции с участием пероксидов перестает быть доминирующим, а процесс окисления продолжается за счет других каналов, которые в интервале ОТК не так эффективны; в результате в этом температурном интервале скорость при более высоких температурах оказывается меньше, чем при низких. Ниже это явление будет рассмотрено более подробно.

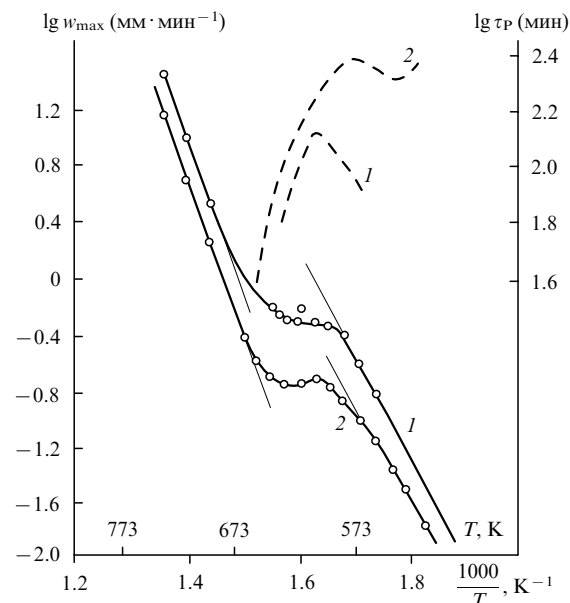


Рис. 4. Логарифмы максимальной скорости окисления $w_{\max}$ (сплошные линии) и периода задержки τ_p (штриховые линии) при различных температурах.⁷ Смесь $C_2H_6 + 0.5 O_2$; 1 — $E = 30.0\text{--}33.6$ ккал·моль⁻¹, $P_0 = 67$ кПа; 2 — $E = 55.6$ ккал·моль⁻¹, $P_0 = 83$ кПа.

Первые упоминания о голубых пламенах можно найти в работах Тоуненда с сотр. (см., например, работу⁸, а также монографию² и ссылки в ней). Изучая холодные пламена, возникающие при поджигании топливно-воздушных смесей с помощью нагретой спирали, он обнаружил, что вслед за холодным пламенем появляется и распространяется по сосуду второе, более яркое пламя, названное им голубым. Голубые пламена сопровождалась более высоким ($50\text{--}250^\circ$) разогревом реакционной смеси и более ярким свечением возбужденного формальдегида по сравнению с холодными пламенами.

Голубые пламена непосредственно предшествуют горячему самовоспламенению углеводородов. Считается, что в

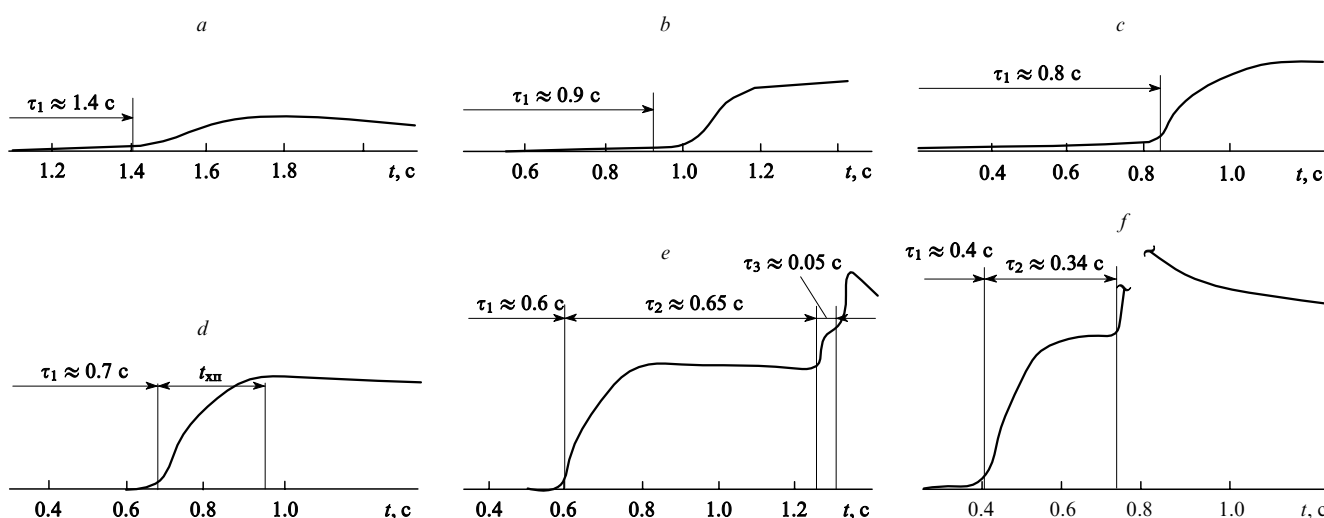


Рис. 5. Изменение давления при самовоспламенении изооктано-воздушных смесей (стехиометрический коэффициент $\varphi = 1.25$).³ Регистрировали прирост давления по ходу реакции при $T_0 = 643$ К и различном начальном давлении. а — $P_0 = 80$ кПа, $P_{xn}/P_0 = 1.8$; б — $P_0 = 105$ кПа, $P_{xn}/P_0 = 1.09$; в — $P_0 = 140$ кПа, $P_{xn}/P_0 = 1.1$; д — $P_0 = 180$ кПа, $P_{xn}/P_0 = 1.13$; е — $P_0 = 230$ кПа, $P_{xn}/P_0 \approx 1.14$; ф — $P_0 = 320$ кПа, $P_{xn}/P_0 \approx 1.2$.

голубом пламени происходят более глубокие превращения углеводородов, чем в холодном пламени, при этом наряду со свечением возбужденного формальдегида, свойственным холодному пламени, регистрируется также свечение (в виде полос) радикала формила HC^*O . На рис. 5 приведены экспериментальные данные, полученные при изучении самовоспламенения смесей изооктана с воздухом в закрытом сосуде.³ На рис. 5,е хорошо видны три волны давления: первая — от холодного пламени, вторая — от голубого пламени и третья — от горячего взрыва. Продолжительность голубого пламени (второй волны) соответствует задержке (периоду индукции) горячего взрыва. На рис. 5,е эта задержка отмечена как τ_3 .

Одним из доказательств многостадийности процесса низкотемпературного самовоспламенения углеводородов является обнаружение голубых пламен в экспериментах по самовоспламенению «бедных» метано- и изооктано-воздушных смесей, проведенных в ДВС при температурах и давлениях вблизи точки самовоспламенения. Однако в последовавших за этим опытах в статической бомбе при таких же температурах и давлениях голубые пламена не были обнаружены. Более поздние опыты с ДВС вновь продемонстрировали факт возникновения голубых пламен в области самовоспламенения бедных метано-воздушных смесей и смесей бензола с кислородом. Таким образом, возникновение голубых пламен в процессах самовоспламенения топливно-воздушных смесей в ДВС установлено, по-видимому, надежно (см. работу³ и ссылки в ней).

В отличие от многостадийного низкотемпературного процесса самовоспламенения углеводородов процесс высокотемпературного самовоспламенения развивается непрерывно без каких-либо промежуточных стадий и заканчивается горячим пламенем.

Подробное изложение экспериментальных данных, полученных в середине XX в. при изучении газозафазного окисления различных углеводородов, представлено в монографиях²⁻⁴.

III. Моделирование процессов газозафазного окисления ацетальдегида и углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_7$

Долгое время концепция многостадийности процесса самовоспламенения углеводородов в литературе не обсуждалась. Лишь в 1980-х годах появились работы^{9,10} по окислению углеводородов в условиях повышенных температур и давлений, в которых вновь упоминались холодные и голубые пламена, но никаких новых фактов установлено не было.

За долгие годы изучения окисления и горения углеводородов было предложено большое число кинетических схем, достаточно полно и количественно описывающих процессы окисления и горения конкретных углеводородов. Например, радикально-цепные схемы процесса окисления и горения метана можно найти в работах^{2,4,11,12} этана — в работе¹³, пропана — в работах¹⁴⁻¹⁶, *n*-бутана — в работах^{17,18}, *n*-пентана — в работах^{19,20}, *n*-гептана — в работах²¹⁻²³, *n*-октана и изооктана — в работе²⁴. Эти схемы хорошо описывают многие стороны процесса окисления и горения углеводородов, находятся в согласии с экспериментальными данными и позволяют проводить моделирование соответствующих процессов. Но если можно смоделировать процесс, значит он достаточно хорошо понят и может быть воспроизведен на количественном уровне. Совместное рассмотрение известных кинетических схем окисления углеводородов и их производных позволило предложить общий детальный кинетический механизм процесса окисления и горения углеводородов (для углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_2$ такой механизм представлен в табл. 1, в этой таблице и далее знаки радикалов для простоты опущены), но даже при неточном знании всех каналов реакции и использовании часто весьма приближенных значений констант скоростей реакций путем соответствующих расчетов можно получить удовлетворительное описание кинетики процесса окисления и горения, наблюдаемой в экспериментах.

Таблица 1. Кинетический механизм окисления и горения ацетальдегида и углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_2$.

Номер реакции	Реакция	H , кДж·моль ⁻¹	Прямая реакция			Обратная реакция		
			A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹	A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	62.80	$2.2 \cdot 10^5$	1.5	14.65	$1.00 \cdot 10^6$	1.5	77.87
2	$\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{O}_2$	66.99	$2.8 \cdot 10^{12}$	-0.8	-0.42	$1.90 \cdot 10^{11}$	0.0	68.66
3	$\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2$	8.37	$6.9 \cdot 10^9$	0.0	29.31	$1.50 \cdot 10^{10}$	0.0	37.26
4	$\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	71.18	$6.0 \cdot 10^5$	1.3	0.00	$6.30 \cdot 10^6$	1.3	71.18
5	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	431.24	$2.0 \cdot 10^{10}$	-0.3	0.00	$1.00 \cdot 10^{17}$	-1.3	438.78
6	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	494.04	$3.6 \cdot 10^9$	-0.6	0.00	$1.60 \cdot 10^{17}$	-1.6	502.42
7	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	494.04	$3.6 \cdot 10^{13}$	-1.0	0.00	$8.70 \cdot 10^{17}$	-2.0	502.42
8	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	422.87	$4.7 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.1 \cdot 10^{13}$	0.0	435.43
9	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	234.46	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.1 \cdot 10^9$	0.0	234.46
10	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	196.78	$4.1 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$5.7 \cdot 10^{12}$	0.0	204.32
11	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	154.91	$2.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.6 \cdot 10^9$	0.0	157.42
12	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{OH}$	226.09	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$9.4 \cdot 10^{10}$	0.0	226.09
13	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	297.26	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.0 \cdot 10^{11}$	0.0	298.10
14	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	226.09	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$5.3 \cdot 10^8$	0.0	227.76
15	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	129.79	$1.8 \cdot 10^9$	0.0	1.26	$1.9 \cdot 10^9$	0.0	130.63
16	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	276.13	$7.1 \cdot 10^9$	0.0	17.58	$6.4 \cdot 10^8$	0.0	303.96
17	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	209.34	$1.6 \cdot 10^8$	0.0	-40.19	$4.1 \cdot 10^{13}$	0.0	175.85
18	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	355.88	$2.8 \cdot 10^{10}$	0.0	26.80	$4.8 \cdot 10^{10}$	0.0	382.67
19	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	66.99	$7.00 \cdot 10^9$	0.0	17.58	$1.6 \cdot 10^9$	0.0	83.74
20	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	167.47	$2.4 \cdot 10^{10}$	0.0	6.28	$3.7 \cdot 10^{11}$	0.0	175.01
21	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}$	58.62	$2.8 \cdot 10^{10}$	0.0	26.80	$2.9 \cdot 10^9$	0.0	85.41
22	$\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$	108.86	$1.2 \cdot 10^4$	1.4	-1.67	$4.6 \cdot 10^6$	1.4	101.32
23	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{OH}$	259.58	$1.3 \cdot 10^{11}$	0.0	96.30	$4.3 \cdot 10^{12}$	0.0	355.88
24	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{M}$	531.72	$6.2 \cdot 10^8$	0.0	12.56	$4.7 \cdot 10^{14}$	0.5	548.47

Таблица 1 (продолжение).

Номер реакции	Реакция	H , кДж·моль ⁻¹	Прямая реакция			Обратная реакция		
			A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹	A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹
25	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{O}$	37.68	$2.5 \cdot 10^9$	0.0	200.97	$5.1 \cdot 10^{10}$	0.0	234.46
26	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	121.42	$7.5 \cdot 10^9$	0.0	0.84	$2.2 \cdot 10^9$	0.0	121.42
27	$\text{HCHO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2$	58.62	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	6.28	$3.7 \cdot 10^9$	0.0	64.90
28	$\text{HCHO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{OH}$	50.24	$1.8 \cdot 10^{10}$	0.0	12.98	$5.0 \cdot 10^8$	0.0	63.64
29	$\text{HO}_2 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{O}_2$	171.66	$3.5 \cdot 10^8$	0.0	52.34	$2.0 \cdot 10^{10}$	0.0	222.32
30	$\text{H} + \text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{M}$	62.80	$1.2 \cdot 10^8$	0.0	2.51	$1.9 \cdot 10^{14}$	-1.0	71.18
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{HO}_2$	12.56	$1.6 \cdot 10^8$	0.0	20.93	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	33.49
32	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}$	142.35	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	30.14	$5.5 \cdot 10^{10}$	0.0	173.75
33	$\text{O} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	468.92	$1.2 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$6.8 \cdot 10^{11}$	0.0	468.92
34	$\text{HCO} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{M}$	376.81	$3.8 \cdot 10^4$	1.0	0.00	$3.2 \cdot 10^{12}$	0.0	314.01
35	$\text{OH} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	435.43	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$8.9 \cdot 10^{11}$	0.0	435.43
36	$\text{H} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	372.63	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.9 \cdot 10^{11}$	0.0	372.63
37	$\text{O} + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CO}$	364.25	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$8.5 \cdot 10^8$	0.0	364.25
38	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	71.18	$1.6 \cdot 10^4$	1.8	11.72	$1.8 \cdot 10^3$	1.8	79.13
39	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{CH}_4$	4.19	$1.9 \cdot 10^9$	0.0	46.05	$7.6 \cdot 10^{10}$	0.0	50.24
40	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O} + \text{CH}_4$	8.37	$7.6 \cdot 10^3$	1.6	25.12	$6.9 \cdot 10^5$	1.6	35.59
41	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{CH}_4$	226.09	$4.3 \cdot 10^8$	0.0	-1.67	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	230.27
42	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{M}$	422.87	$2.3 \cdot 10^6$	1.0	-45.64	$4.7 \cdot 10^{14}$	0.0	391.88
43	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CH}_4$	58.62	$6.5 \cdot 10^7$	0.0	18.00	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	79.55
44	$\text{CH}_3 + \text{HCHO} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_4$	62.80	$1.0 \cdot 10^9$	0.0	18.84	$2.5 \cdot 10^9$	0.0	79.97
45	$\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_4$	376.81	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$7.8 \cdot 10^{12}$	0.0	374.72
46	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{O}_2$	117.23	$1.7 \cdot 10^{11}$	0.0	12.14	$2.3 \cdot 10^{10}$	0.0	128.95
47	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	37.68	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	11.72	$2.2 \cdot 10^{10}$	0.0	50.24
48	$\text{O} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCO}$	376.81	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$4.5 \cdot 10^{10}$	0.0	376.81
49	$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCHO}$	263.77	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	10.47	$3.5 \cdot 10^{11}$	0.0	273.82
50	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H} + \text{CO}$	247.02	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	14.65	$1.5 \cdot 10^3$	1.0	256.23
51	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{CO}_2$	351.69	$1.8 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$1.8 \cdot 10^4$	1.0	343.32
52	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HCHO}$	213.53	$4.0 \cdot 10^9$	0.0	75.36	$3.8 \cdot 10^9$	0.0	288.89
53	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HCHO}$	284.70	$7.2 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.5 \cdot 10^{12}$	0.0	285.54
54	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2$	117.23	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$5.0 \cdot 10^{13}$	0.0	131.47
55	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	180.03	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.0	180.03
56	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO}$	510.79	$1.2 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.2 \cdot 10^9$	0.0	510.79
57	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4$	62.80	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	19.68	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	83.74
58	$\text{OH} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}$	75.33	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	29.30	$1.4 \cdot 10^{10}$	0.0	104.63
59	$\text{H} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}$	12.56	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	46.05	$3.1 \cdot 10^9$	0.0	56.52
60	$\text{O} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}$	4.19	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	46.05	$1.4 \cdot 10^9$	0.0	50.24
61	$\text{OH} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$	741.06	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$6.2 \cdot 10^{11}$	0.0	749.44
62	$\text{O} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}$	732.69	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$2.8 \cdot 10^{11}$	0.0	741.06
63	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	385.19	$9.4 \cdot 10^6$	1.0	-9.21	$9.4 \cdot 10^{15}$	0.0	376.81
64	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	226.09	$2.6 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	217.71
65	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	0.00	$4.7 \cdot 10^8$	0.0	37.26	$1.4 \cdot 10^8$	0.0	46.89
66	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	71.18	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	30.14	$4.7 \cdot 10^9$	0.0	96.30
67	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	8.37	$1.3 \cdot 10^{10}$	0.0	22.19	$2.2 \cdot 10^9$	0.0	25.54
68	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	0.00	$4.3 \cdot 10^9$	0.0	8.37	$3.2 \cdot 10^8$	0.0	4.19
69	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{CO}$	104.67	$6.6 \cdot 10^7$	0.0	10.89	$2.8 \cdot 10^8$	0.0	125.60
70	$\text{H} + \text{H}_2\text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{M}$	92.11	$1.2 \cdot 10^5$	1.0	26.80	$6.0 \cdot 10^{11}$	0.0	92.11
71	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HCHO}$	401.93	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$8.3 \cdot 10^9$	0.0	401.93
72	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HCHO}$	339.13	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.8 \cdot 10^{10}$	0.0	339.13
73	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HCHO}$	330.76	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$7.9 \cdot 10^8$	0.0	332.43
74	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{HCO}$	138.16	$1.9 \cdot 10^{11}$	0.0	138.16	$2.7 \cdot 10^9$	0.0	276.33
75	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{M}$	523.35	$6.8 \cdot 10^5$	1.0	-54.43	$4.2 \cdot 10^{13}$	0.0	447.99
76	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	92.11	$3.5 \cdot 10^8$	0.0	-2.51	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	83.74
77	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HCO}$	665.70	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$5.4 \cdot 10^9$	0.0	665.70
78	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	234.46	$7.8 \cdot 10^9$	0.0	19.26	$5.9 \cdot 10^9$	0.0	259.58
79	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	192.59	$2.2 \cdot 10^1$	2.8	20.93	5.8	2.8	334.94
80	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3$	167.47	$5.5 \cdot 10^9$	0.0	10.05	$2.6 \cdot 10^{16}$	-1.0	194.27
81	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$	171.66	$1.6 \cdot 10^3$	1.0	46.05	$3.1 \cdot 10^{11}$	0.0	231.95
82	$\text{OH} + \text{CO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	20.93	$2.8 \cdot 10^1$	1.0	133.98	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	146.54
83	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3$	62.80	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	3.77	$1.4 \cdot 10^9$	0.0	72.85
84	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	4.19	$5.8 \cdot 10^8$	0.0	53.59	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	50.24
85	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_3$	113.04	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	2.93	$5.0 \cdot 10^7$	0.0	113.04
86	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	29.31	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	41.87	$1.8 \cdot 10^9$	0.0	62.80

Таблица 1 (окончание).

Номер реакции	Реакция	H , кДж·моль ⁻¹	Прямая реакция			Обратная реакция		
			A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹	A^a	n	E , кДж·моль ⁻¹
87	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_3$	138.16	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.5 \cdot 10^9$	0.0	150.72
88	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2$	326.57	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$2.3 \cdot 10^{10}$	0.0	318.20
89	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	263.77	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$6.3 \cdot 10^{10}$	0.0	259.58
90	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	489.86	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$2.1 \cdot 10^9$	0.0	485.67
91	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2$	255.39	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$2.8 \cdot 10^9$	0.0	251.21
92	$\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	12.56	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	46.05	$2.0 \cdot 10^9$	0.0	58.62
93	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	230.27	$2.0 \cdot 10^{13}$	0.0	159.94	$3.0 \cdot 10^{15}$	0.0	381.00
94	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	200.97	$1.8 \cdot 10^6$	1.0	-41.87	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	174.17
95	$\text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_4$	75.36	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	75.36
96	$\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}$	355.88	$6.6 \cdot 10^8$	1.0	0.00	$1.2 \cdot 10^{16}$	0.0	341.22
97	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$	154.91	$5.3 \cdot 10^7$	0.0	0.00	$1.0 \cdot 10^9$	0.0	163.29
98	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}$	138.16	$3.3 \cdot 10^9$	0.0	6.70	$2.9 \cdot 10^9$	0.0	146.54
99	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	75.36	$1.4 \cdot 10^{10}$	0.0	13.82	$1.2 \cdot 10^9$	0.0	89.18
100	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	66.99	$7.2 \cdot 10^9$	0.0	8.37	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	75.36
101	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	4.19	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	41.87	$4.9 \cdot 10^8$	0.0	46.05
102	$\text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{M}$	58.62	$1.1 \cdot 10^8$	0.0	15.91	$6.0 \cdot 10^{12}$	0.0	59.45
103	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CH}_3$	4.19	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	20.10	$6.6 \cdot 10^7$	0.0	26.38
104	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	322.38	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.6 \cdot 10^{10}$	0.0	322.38
105	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$	255.39	$4.0 \cdot 10^9$	0.0	75.36	$3.0 \cdot 10^9$	0.0	330.76
106	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	213.53	$3.2 \cdot 10^8$	0.0	-5.02	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	209.34
107	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	376.81	$8.4 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.3 \cdot 10^{16}$	0.0	364.25
108	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	83.74	$1.8 \cdot 10^{11}$	0.0	16.75	$1.6 \cdot 10^{11}$	0.0	100.48
109	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	20.93	$7.4 \cdot 10^{10}$	0.0	40.19	$1.4 \cdot 10^{10}$	0.0	59.45
110	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5$	12.56	$4.6 \cdot 10^9$	0.0	16.75	$3.8 \cdot 10^8$	0.0	29.31
111	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	46.05	$4.9 \cdot 10^8$	0.0	33.49	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	79.55
112	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5$	138.16	$8.8 \cdot 10^{10}$	-0.5	5.86	$1.1 \cdot 10^{14}$	-0.6	160.35
113	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	58.62	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	33.49	$4.5 \cdot 10^7$	0.0	75.36
114	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{O}$	230.27	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	41.87	$1.7 \cdot 10^8$	0.0	259.58
115	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$	16.75	$3.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$8.0 \cdot 10^9$	0.0	5.86
116	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	355.88	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$7.2 \cdot 10^9$	0.0	334.94
117	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	62.80	$4.8 \cdot 10^{10}$	0.0	4.61	$8.2 \cdot 10^7$	0.0	53.59
118	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CH}_4$	20.93	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	25.12	$7.1 \cdot 10^7$	0.0	40.19
119	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$	410.31	$3.6 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$1.0 \cdot 10^{15}$	0.0	410.31
120	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	293.08	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.6 \cdot 10^9$	0.0	276.33
121	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{CO}$	347.50	$6.0 \cdot 10^{10}$	0.0	0.00	$2.1 \cdot 10^8$	0.0	334.94
122	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4$	284.70	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$6.9 \cdot 10^8$	0.0	267.96
123	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	117.23	$3.5 \cdot 10^8$	0.0	-20.93	$6.0 \cdot 10^9$	0.0	83.74
124	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	142.35	$1.3 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$2.9 \cdot 10^9$	0.0	142.35
125	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	167.47	$5.0 \cdot 10^7$	0.0	12.56	$6.8 \cdot 10^8$	0.0	180.03
126	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	108.86	$2.0 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$2.0 \cdot 10^9$	0.0	117.23
127	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	117.23	$2.8 \cdot 10^7$	0.0	-4.19	$2.0 \cdot 10^{14}$	-1.0	104.67
128	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	20.93	$1.8 \cdot 10^7$	0.0	50.24	$6.3 \cdot 10^8$	0.0	71.18
129	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$	180.03	$5.5 \cdot 10^7$	1.0	16.33	$4.0 \cdot 10^{15}$	0.0	180.03
130	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	100.48	$9.1 \cdot 10^6$	1.0	8.37	$1.3 \cdot 10^{13}$	0.0	108.86
131	$\text{CH}_3 + \text{HCHO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	46.05	$5.0 \cdot 10^7$	1.0	41.87	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.0	87.92
132	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	129.79	$6.3 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$1.1 \cdot 10^8$	0.0	126.02
133	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	163.29	$7.9 \cdot 10^7$	0.0	8.37	$3.7 \cdot 10^8$	0.0	171.66
134	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{OH}$	104.67	$2.0 \cdot 10^8$	0.0	0.00	$1.2 \cdot 10^7$	0.0	104.67
135	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3$	117.23	$1.0 \cdot 10^9$	0.0	0.00	$1.0 \cdot 10^{14}$	0.0	117.23
136	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	8.37	$6.3 \cdot 10^8$	0.0	35.59	$1.8 \cdot 10^7$	0.0	43.96
137	$\text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	138.16	$5.5 \cdot 10^4$	2.0	0.00	$6.0 \cdot 10^{14}$	0.0	138.16
138	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{O}_2$	167.47	$7.9 \cdot 10^7$	0.0	0.00	$3.7 \cdot 10^8$	0.0	167.47
139	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	12.56	$6.0 \cdot 10^8$	0.0	62.80	$6.8 \cdot 10^8$	0.0	75.36
140	$\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{O}_2$	0.00	3.0	0.0	0.00			
141	$\text{CH}_3\text{OOH} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	0.00	6.0	0.0	0.00			
142	$\text{CH}_3\text{COOOH} \longrightarrow \text{CO} + \text{O}_2 + \text{CH}_4$	0.00	6.0	0.0	0.00			
143	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CH}_4$	0.00	6.0	0.0	0.00			

^a A — предэкспоненциальный множитель в уравнении, описывающем мономолекулярную (в с⁻¹), бимолекулярную (л·моль⁻¹·с⁻¹) и тримолекулярную (л²·моль⁻²·с⁻¹) реакции.

В работах^{14–24} по окислению углеводов с числом атомов углерода ≥ 3 было осуществлено моделирование холодных пламен и проведены расчеты, прекрасно описывающие характеристики этих пламен. Однако голубые пламена и механизм их возникновения ни в одной из приведенных выше работ не рассматривались. Статьи по моделированию голубых пламен в литературе отсутствовали, что подтолкнуло нас к исследованию данного вопроса.

Выше уже отмечалось, что голубые пламена в экспериментах идентифицируются по свечению и ступенчатому приросту давления, возникающему при проведении опытов в замкнутых объемах. Регистрация свечения в случае голубых пламен, по-видимому, дает мало информации о химических превращениях, ответственных за их возникновение, поэтому больший интерес для идентификации голубых пламен представляют данные по изменению давления и, соответственно, температуры в ходе окисления. Такого рода информация может быть получена из расчетов при моделировании процессов окисления и горения, особенно если при этом используются детальные кинетические схемы процесса, на основании которых можно определить температуру, давление и концентрации всех продуктов.

При проведении расчетов с применением кинетических схем, полученных при низкотемпературном окислении углеводов, возникает некоторая неопределенность в связи с необходимостью учета влияния стеночных реакций, которые недостаточно изучены. При больших временах и низких давлениях стеночные реакции можно представить в расчетах как мономолекулярные реакции гибели частиц (реакции (140)–(143)).

1. Ацетальдегид

а. Две области отрицательного температурного коэффициента

Ацетальдегид — удобный объект для изучения отдельных стадий процесса окисления, поскольку при его окислении наблюдаются очень интенсивные холодные и голубые пламена. Удалось даже наблюдать их отдельное распространение при начальной комнатной температуре.

Окислению ацетальдегида посвящено большое число работ (см. монографии^{2–4} и ссылки в них, а также недавно появившуюся статью²⁵), однако ни в одной из них ничего не говорится о голубых пламенах и тем более не рассматривается возможность их количественной интерпретации.

В работе²⁶ для моделирования голубых пламен при многостадийном самовоспламенении смесей ацетальдегида с кислородом применили кинетические схемы, полученные для окисления углеводов C_1 – C_2 . Тоуненд с сотр.⁸ показал, что при искусственном поджигании «богатых» смесей диэтилового эфира и ацетальдегида с кислородом можно наблюдать холодные и голубые пламена при пониженных (субатмосферных) давлениях и комнатных или относительно невысоких температурах (рис. 6), при этом разогревы в пламенах были незначительными (50–250°) (цит. по²). Поэтому прежде чем приступить к кинетическому моделированию голубого пламени, необходимо было выяснить, соответствует ли область самовоспламенения ацетальдегида области распространения холодных и голубых пламен при поджигании, как можно охарактеризовать эти пламена и каковы расчетные условия, при которых они возникают. Для этого использовали кинетическую схему окисления углеводов C_1 – C_2 из работы²⁷, дополненную данными по окислению ацетальдегида.²⁸ В табл. 1 приведены все предложенные элементарные стадии процесса окисления ацетальдегида.

Моделировали гомогенную реакцию (т.е. реакцию, протекающую одновременно во всем объеме реактора) в закрытом сосуде. Система уравнений, описывающая материальный и тепловой баланс такой реакции, имеет следующий вид:

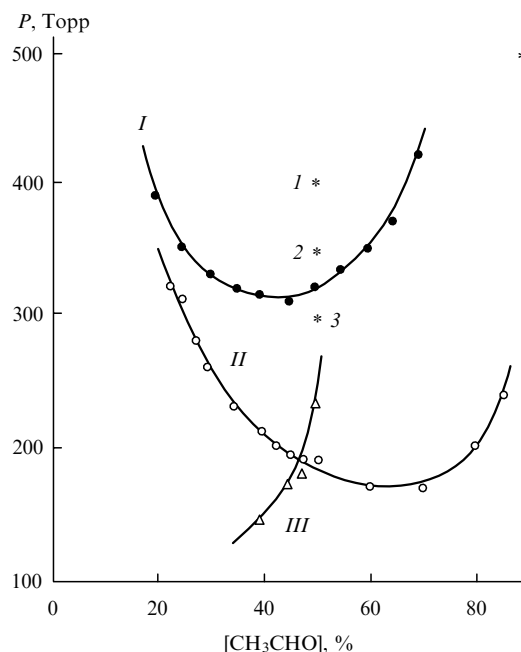


Рис. 6. Области распространения холодных и голубых (область I), только холодных (II) и нормальных горячих (III) пламен в смесях $CH_3CHO + O_2$.⁸

Арабскими цифрами указаны условия (давление и состав смеси), для которых были получены решения для распространения нормального горячего пламени (1, 2), холодного пламени (3) и совместного распространения холодного и голубого пламен (4).

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_j w_{ij}, \quad (1)$$

$$\rho c_v \frac{dT}{dt} = \sum_j h_{ij} w_{ij} + \frac{\kappa S}{V} (T - T_w), \quad (2)$$

где n_j — концентрация частиц; t — время; T — температура; w_{ij} и h_{ij} — скорость и теплота i -той реакции (элементарного акта) с участием j -той частицы; ρ — плотность; c_v — теплоемкость при постоянном объеме; κ — коэффициент теплоотдачи в стенку реакционного сосуда; S и V — поверхность и объем реакционного сосуда или камеры сгорания; T_w — температура стенки сосуда. Первый член в правой части уравнения (2) соответствует тепловыделению от реакции, второй — теплообмену со стенкой. Плотность вычисляли по уравнению состояния газа. Решение данной системы уравнений при начальных условиях $t = 0$, $n_j = [n_j]_0$, $T = T_0$ позволяет описать кинетику гомогенной реакции, т.е. найти зависимость температуры и концентрации всех веществ, участвующих в реакции, от времени.

На рис. 7 представлены расчетные кинетические зависимости температуры (а) и концентраций исходных соединений (б), важнейших промежуточных соединений и радикалов (CH_3CO_3H , H_2O_2 , H , OH (с)), а также конечных продуктов (CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 (д)) от времени для области голубых пламен при самовоспламенении смеси ацетальдегида ($[CH_3CHO]_0 = 75\%$) с кислородом ($[O_2]_0 = 25\%$). Расчеты выполнены для следующих начальных условий: $T_0 = 537$ К и $P_0 = 64.1$ кПа. На температурной кривой (рис. 7,а) видны три ступеньки, соответствующие подъему температуры в холодном, голубом и обычном горячем пламени. Подъем температуры в холодном пламени (в области $t \approx 0.1$ с) объясняется резким увеличением скорости реакции из-за разветвления, связанного с распадом гидропероксида CH_3CO_3H (здесь и далее номера реакций соответствуют приведенным в табл. 1).

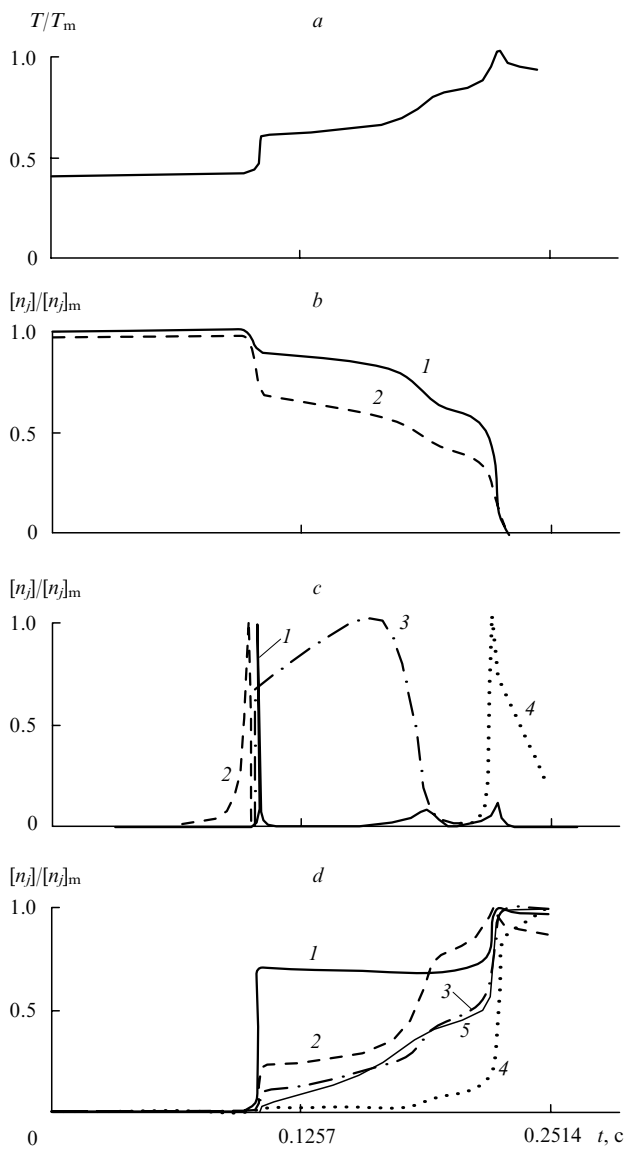


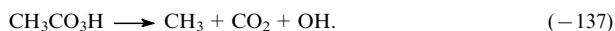
Рис. 7. Временные зависимости относительных температуры (T/T_m , *a*) и концентраций $[n]/[n]_m$ (индекс m отвечает максимальным значениям) исходных соединений (*b*), промежуточных соединений и радикалов (*c*), а также конечных продуктов (*d*) при самовоспламенении смеси ацетальдегида с кислородом.²⁸ Начальные условия: $T_0 = 537$ К, $P_0 = 64.1$ кПа, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$, $[\text{O}_2]_0 = 25\%$.

a: T/T_m , $T_m = 1343$ К;

b: 1 — $[\text{CH}_3\text{CHO}]/[\text{CH}_3\text{CHO}]_m$, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_m = 0.75$ (здесь и далее максимальные концентрации даны в объемных долях); 2 — $[\text{O}_2]/[\text{O}_2]_m$, $[\text{O}_2]_m = 0.25$;

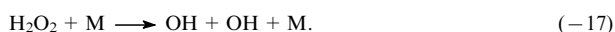
c: 1 — $[\text{OH}]/[\text{OH}]_m$, $[\text{OH}]_m = 8.55 \cdot 10^{-6}$, 2 — $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_m$, $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_m = 1.27 \cdot 10^{-2}$; 3 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_m$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_m = 2.61 \cdot 10^{-2}$; 4 — $[\text{H}]/[\text{H}]_m$, $[\text{H}]_m = 1.88 \cdot 10^{-5}$;

d: 1 — $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_m$, $[\text{CO}_2]_m = 3.67 \cdot 10^{-2}$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}]_m$, $[\text{H}_2\text{O}]_m = 1.63 \cdot 10^{-1}$; 3 — $[\text{CO}]/[\text{CO}]_m$, $[\text{CO}]_m = 4.02 \cdot 10^{-1}$; 4 — $[\text{H}_2]/[\text{H}_2]_m$, $[\text{H}_2]_m = 2.33 \cdot 10^{-1}$; 5 — $[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_m$, $[\text{CH}_4]_m = 8.83 \cdot 10^{-2}$.



Этому же времени отвечает появление максимума на кривой $[\text{OH}]/[\text{OH}]_m - t$ (кривая 1 на рис. 7, *c*).

В холодном пламени образуется большое количество H_2O_2 (кривая 3 на рис. 7, *c*), концентрация которого сначала растет, а затем через некоторое время начинает резко уменьшаться вследствие распада H_2O_2 по реакции



Второй скачок температуры из-за увеличения скорости реакции, вызванного распадом H_2O_2 , также сопровождается увеличением концентрации радикала OH (второй пик на кривой 1 на рис. 7, *c*). Сопутствующим этому скачку температуры химическим процессом и есть голубое пламя. Идентификация голубого пламени и его механизма как локального максимума скорости реакции, возникающего благодаря распаду пероксида водорода, была предложена в работе²⁹ при анализе кинетики окисления этана. Реакция распада пероксида водорода присутствует практически во всех детальных кинетических схемах окисления углеводородов. Однако до появления работы²⁹ авторы этих схем не исследовали голубые пламена и не анализировали их механизм и значение реакции распада пероксида водорода в возникновении голубых пламен.

Наконец, по мере саморазогрева смеси по ходу реакции создаются условия для интенсивного разветвления реакции, характерного для горячих пламен,



сопровождающегося новым увеличением скорости реакции и температуры. При этом вновь происходит увеличение концентрации радикалов OH (третий пик на кривой 1 на рис. 7, *c*) и атомарного водорода H (кривая 4 на рис. 7, *c*) и уменьшение концентраций ацетальдегида и кислорода (кривые 1 и 2 на рис. 7, *b*). На рис. 7, *d* приведены концентрационные кривые для некоторых продуктов, образующихся в процессе окисления и горения ацетальдегида в наибольшем количестве.

Представленное здесь описание химического процесса окисления ацетальдегида предположительно отражает общую феноменологическую картину и суть трехстадийного самовоспламенения смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ с образованием холодного, голубого и горячего пламен.

В работе²⁶ расчетным путем прослежено влияние начальных условий (состава смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$, давления и температуры) на вид функции $T(t)$ в области t от 0 до 0.5 с, наиболее полно отражающей внешнюю сторону химического процесса. Функция $T(t)$ при увеличении концентрации ацетальдегида от 75 до 85% из-за снижения общей скорости реакции из трехступенчатой превращается в двухступенчатую — исчезает ступень, отвечающая горячему пламени. Уменьшение концентрации $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ до 65%, наоборот, приводит к увеличению скорости реакции, при этом ее трехступенчатый характер сохраняется. При дальнейшем снижении концентрации ацетальдегида до 50% функция $T(t)$ соответствует двухстадийной реакции, состоящей из холодного и горячего пламен. Таким образом, внешний вид функции $T(t)$ не всегда позволяет сделать заключение о наличии или отсутствии разных стадий в процессе окисления ацетальдегида и о характере протекающих при этом элементарных реакций.

При снижении начального давления газовой смеси от 64.1 до 25 кПа функция $T(t)$ из-за снижения общей скорости реакции из трехступенчатой становится двухступенчатой за счет исчезновения стадии горячего пламени. При увеличении давления от 64.1 до 100 и 200 кПа трехступенчатый характер функции $T(t)$ еще сохраняется, однако дальнейшее повышение давления до 400 и далее до 1000 кПа приводит к увеличению скорости реакции, при этом функция $T(t)$ теряет ступенчатый характер.

В теории окисления и горения углеводородов существует понятие о периоде индукции как времени, в течение которого без видимых признаков идет процесс увеличения скорости реакции до взрывной. Для описания трехстадийного процесса³ вводятся понятия о периодах индукции холодного (τ_1), голубого (τ_2) и горячего (τ_3) пламен, каждый из которых предшествует очередному подъему температуры, а также о суммарном периоде индукции $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Можно условно считать, что окончанием периода τ_1 и началом индукционного периода τ_2 , равно как и окончанием периода

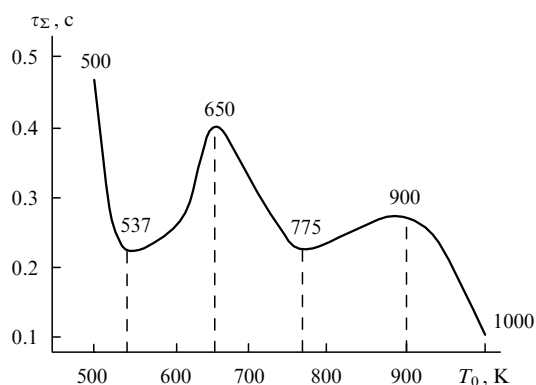


Рис. 8. Зависимости периода индукции от начальной температуры при самовоспламенении смесей ацетальдегида с кислородом при разных температурах.²⁶ Начальные условия: $P_0 = 64.1$ кПа, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$.

τ_2 и началом τ_3 , являются точки перегиба на температурной кривой $T(t)$. Значения τ_1 , τ_2 и τ_3 — в большой степени качественные оценки. Для качественной оценки суммарного периода индукции τ_Σ можно считать, что он равен времени от начала процесса до достижения максимального значения функции $T(t)$.

Авторы работы²⁶ рассмотрели зависимость расчетных значений τ_Σ от начальной температуры T_0 (рис. 8). Из рисунка видно, что в диапазоне $T_0 = 500$ – 1000 К кривая $\tau_\Sigma(T)$ имеет два максимума (при $T_0 = 650$ и 900 К) и два минимума (при $T_0 = 537$ и 775 К), т.е. существуют две области с ОТК ($T_0 = 537$ – 650 К и $T_0 = 775$ – 900 К), в которых скорость реакции при увеличении температуры уменьшается.

На рис. 9 приведены функции $T(t)$, полученные при различных начальных температурах, отвечающих таким экстремумам на кривой $\tau_\Sigma - T_0$ (см. рис. 8). Можно убедиться в том, что функции $T(t)$ для $T_0 = 500$, 537 и 650 К, т.е. в районе первого минимума, являются трехступенчатыми (кривые 1–3); для $T_0 = 775$ К (в районе второго минимума) — двухступенчатой (кривая 4) без видимой стадии холодного пламени, а для $T_0 = 900$ и 1000 К — монотонно возрастающими (кривые 5 и 6) без каких-либо видимых ступенек.

Такой вид кривых объясняется тем, что в области первого минимума имеют место все три реакции разветвления, т.е. происходит трехстадийное самовоспламенение. Гидропероксид $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ образуется по реакциям

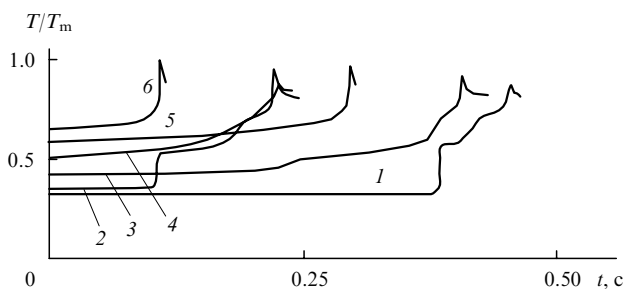
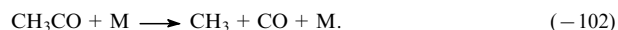


Рис. 9. Зависимости относительной температуры от времени при самовоспламенении смесей ацетальдегида с кислородом при разных начальных температурах.²⁶ T_0 , К: 500 (1), 537 (2), 650 (3), 775 (4), 900 (5), 1000 (6). Начальные условия: $P_0 = 64.1$ кПа и $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 75\%$.

При повышении температуры (в области температур $T_0 = 537$ – 650 К) равновесие реакции (135) смещается влево и начинается активный распад радикала CH_3CO по реакции



В результате концентрация гидропероксида снижается, его распад по реакции (–137) перестает играть заметную роль, скорость реакции окисления ацетальдегида уменьшается и возникает первая область ОТК.

Аналогичная картина наблюдается и в области температур $T_0 = 775$ – 900 К. При таких начальных температурах образуется большое количество пероксида водорода



С повышением температуры равновесие реакции (10) смещается влево. В этой области температур начинают преобладать реакции расходования атомов водорода, концентрация H_2O_2 снижается, разветвление реакции окисления ацетальдегида за счет распада пероксида водорода (реакция (–17)) становится несущественным, и процесс вновь замедляется, при этом возникает вторая область ОТК.

При дальнейшем увеличении начальной температуры остается только одна разветвляющая реакция — взаимодействие атома водорода с кислородом (–2), — характерная для всех высокотемпературных процессов горения углеводородов. Функция $T(t)$ становится монотонно возрастающей.

Таким образом, в работе²⁶ впервые было теоретически доказано существование двух областей с отрицательным температурным коэффициентом скорости реакции. Причина их существования состоит в том, что температурная область образования и распада гидропероксида ацетила (холодные пламена) находится намного ниже температурной области распада пероксида водорода (голубые пламена), так что холодные и голубые пламена при самовоспламенении ацетальдегида оказываются достаточно хорошо разделенными во времени.

6. Распространение холодного и голубого пламен

В работе²⁸ приведены данные по моделированию распространения холодных пламен по свежим ненагретым смесям ацетальдегида с кислородом. Для расчета авторы использовали программу,³⁰ которая позволила получить решение системы уравнений, описывающей одномерное стационарное распространение волны окисления и горения.³¹

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\rho D_j \frac{\partial (n_j/\rho)}{\partial x} \right] - \rho_0 u_n \frac{\partial (n_j/\rho)}{\partial x} + \sum_j w_{ij} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - c_p \rho_0 u_n \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{ij} h_{ij} w_{ij} = 0, \quad (4)$$

где x — координата распространения волны окисления и горения; ρ , ρ_0 — текущая и начальная плотности, $\rho = \rho_0(T_0/T)(P/P_0)$; D_j — коэффициент диффузии j -того компонента химической реакции, $D_j = D_j^*(T/T^*)^{\gamma_j} (P/P^*)$ (индексом * отмечены параметры при нормальных условиях, $T^* = 293$ К и $P^* = 100$ кПа); u_n — стационарная скорость распространения волны; λ — коэффициент молекулярной теплопроводности, $\lambda = \lambda^*(T/T^*)^{\gamma_\lambda}$; c_p — теплоемкость, $c_p = c^* + c^{**}T$, где c^* , c^{**} , γ^1 , γ^2 — константы.

Скорость распространения волны определяли из условия существования решения системы уравнений (3) и (4) при следующих граничных условиях:

$$x \rightarrow -\infty: T \rightarrow T_0, n_j \rightarrow [n_j]_0;$$

$$x \rightarrow +\infty: \frac{dT}{dx} \rightarrow 0, \frac{d(n_j/\rho)}{dx} \rightarrow 0.$$

Все необходимые коэффициенты были взяты из справочных изданий.

Задачу решали методом установления, т.е. к уравнениям (3) и (4) системы искусственно приписывали члены с производной по времени t . Задав некоторые начальные функции $T(t=0, x)$ и $n_j(t=0, x)$, производили расчет системы до такого значения времени t , при котором профили температуры и концентраций, а также величина u_n переставали зависеть от времени. В результате получили стационарное решение нестационарной задачи. Фактически такое стационарное решение является квазистационарным, так как вычисления прекращались, когда начинали выполняться критерии достаточно малого изменения температуры и концентраций во времени.

Для обычного «горячего» ламинарного пламени стационарность отвечает близости к термодинамическому равновесию. В случае холодного и голубого пламени термодинамического равновесия нет, как его нет и в исходной смеси горючего и окислителя, а есть квазиравновесие, которое практически может сохраняться сколь угодно долго. Оказывается, что в зависимости от вида начальных функций (главным образом в зависимости от функции $T(t=0, x)$ на правой границе) при условиях, близких к условиям экспериментов,⁸ можно получить решения, которые хорошо описывают как холодное пламя или холодное и голубое пламена (если функция $T(t=0, x)$ соответствует температуре холодного или холодного и голубого пламени), так и горячее пламя (если функция $T(t=0, x)$ отвечает конечной равновесной температуре горения).

Расчеты²⁸ проводили для различных топливно-кислородных смесей при начальной температуре $T_0 = 293$ К и нескольких значениях давления. В работе²⁸ представлены профили температуры и концентраций веществ в распространяющемся холодном пламени для эквимольной смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ при давлении 40 кПа (300 мм рт.ст.). При этих давлениях скорость распространения пламени оказалась равной $2.4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура в холодном пламени возрастала от 293 до 772 К. В нем было израсходовано около 23% исходных реагентов и получено некоторое количество стабильных продуктов, таких как H_2 , H_2O , CO , CH_4 и др. Быстрый рост температуры в холодном пламени соответствует значительному увеличению концентрации радикала OH — одной из основных активных частиц реакции. Этот скачок концентрации $[\text{OH}]$ совпадает с резким уменьшением концентрации ацетилгидропероксида $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]$. Последующее торможение реакции по мере уменьшения концентрации $[\text{OH}]$ связано с распадом вторичных пероксидов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, которые более устойчивы, чем $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$.

В работе³² осуществлено моделирование возникновения и совместного распространения холодного и голубого пламени в смеси $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$. Первые попытки моделирования голубых пламен не увенчались успехом из-за неустойчивости решения. Однако эту неустойчивость удалось преодолеть путем усовершенствования вычислительной методики.

Расчеты проводили для смесей $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ различных составов при начальной температуре $T_0 = 293$ К и нескольких давлениях. Состав смесей и давления, использованные при расчетах, отмечены на рис. 6 звездочками. Подбирая начальные функции для расчетов, удалось получить те типы пламен, которые наблюдались в экспериментах.

Разберем одно из полученных решений, отвечающих совместному распространению холодного и голубого пламени при горении смеси 85% $\text{CH}_3\text{CHO} + 15\%$ O_2 при давлении 67 кПа (точка 4 на рис. 6). На рис. 10 представлены профили температурной волны (T/T_m , a) и концентрацион-

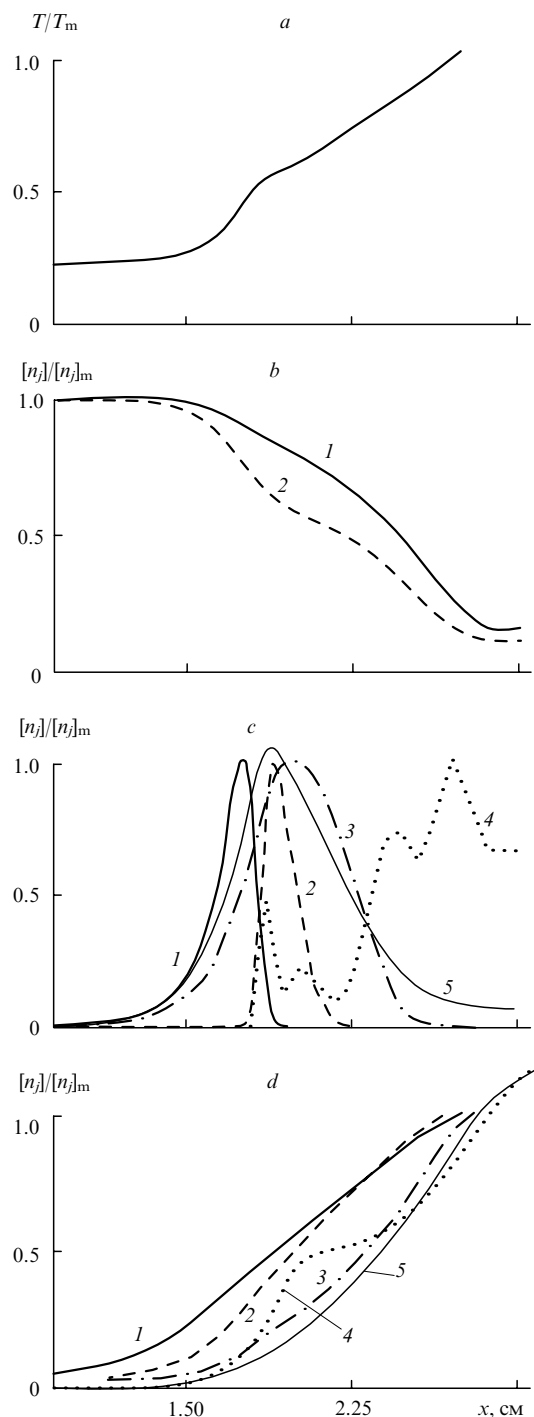


Рис. 10. Профили относительных температуры (T/T_m , a) и концентраций $[n_j]/[n_j]_m$ исходных соединений (b), наиболее важных промежуточных соединений и радикалов (c) и конечных продуктов (d) по зоне реакции холодного пламени.³²

Начальные условия: $[\text{CH}_3\text{CHO}]_0 = 85\%$, $[\text{O}_2]_0 = 15\%$, $T_0 = 293$ К, $P_0 = 67$ кПа (~ 500 Торр).

a : T/T_m , $T_m = 1267$ К;

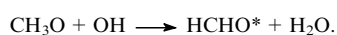
b : 1 — $[\text{CH}_3\text{CHO}]/[\text{CH}_3\text{CHO}]_m$, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_m = 0.85$; 2 — $[\text{O}_2]/[\text{O}_2]_m$, $[\text{O}_2]_m = 0.15$;

c : 1 — $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]/[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_m$, $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_m = 1.7 \cdot 10^{-3}$; 2 — $[\text{CH}_3\text{O}]/[\text{CH}_3\text{O}]_m$, $[\text{CH}_3\text{O}]_m = 4.5 \cdot 10^{-5}$; 3 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_m$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_m = 8.1 \cdot 10^{-3}$; 4 — $[\text{OH}]/[\text{OH}]_m$, $[\text{OH}]_m = 1.4 \cdot 10^{-7}$; 5 — $[\text{HCHO}]/[\text{HCHO}]_m$, $[\text{HCHO}]_m = 6.0 \cdot 10^{-3}$;

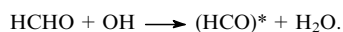
d : 1 — $[\text{H}_2]/[\text{H}_2]_m$, $[\text{H}_2]_m = 0.15$; 2 — $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}]_m$, $[\text{H}_2\text{O}]_m = 0.0729$; 3 — $[\text{CO}]/[\text{CO}]_m$, $[\text{CO}]_m = 0.401$; 4 — $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_m$, $[\text{CO}_2]_m = 0.024$; 5 — $[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_m$, $[\text{CH}_4]_m = 0.135$.

ных волн ($[n]/[n]_m$) исходных соединений (*b*), наиболее важных промежуточных соединений и радикалов (*c*) и конечных продуктов (*d*) с отдельными зонами холодного и голубого пламен. Скорость распространения волны при таких начальных условиях оказалась равной $2.42 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Видны две волны температуры (см. рис. 10, *a*). В холодном пламени температура возрастала от 293 до 800 К, а в голубом — от 800 до 1267 К. Первая волна температуры совпадает с распадом ацетилгидропероксида $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ с образованием радикала OH и имеет локальный максимум на спаде, отвечающий распаду вторичных пероксидов — $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, которые несколько более устойчивы. Вторая волна температуры связана с распадом пероксида водорода H_2O_2 и радикала HO_2 с образованием радикала OH (из-за относительно большого шага счета по пространству вместо плавной кривой изменения концентрации гидроксила (кривая 4 на рис. 7, *c*) получается ломаная кривая). Среди продуктов горения были обнаружены следующие стабильные соединения (в порядке убыви концентрации): H_2 , CH_4 , CO , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , CO_2 , CH_3OH и др. и радикалы — CH_3 , HO_2 , CH_3O , C_2H_5 , CHO , OH и др. За зоной горения остается также $\sim 10\%$ неизрасходованного ацетальдегида и более 1% неизрасходованного кислорода.

Как уже упоминалось, холодному пламени отвечает свечение возбужденного НСНО^* . По-видимому, он образуется по реакции



Как видно из рис. 10, *c*, концентрационные профили метоксильного радикала CH_3O и гидроксила OH частично перекрываются, что отвечает некоторой вероятности протекания такой реакции в зоне холодного пламени. По тем же данным, свечение голубых пламен обязано радикалу $(\text{НСО})^*$. Предполагается, что этот радикал образуется по реакции



Концентрационные профили НСНО и OH также перекрываются в зоне реакции голубого пламени, что соответствует некоторой вероятности протекания данной реакции в зоне голубого пламени.

В принятом в работе²⁸ механизме окисления ацетальдегида указанных здесь реакций нет, потому что возникновение этих частиц и их свечение не влияет на основной химический процесс тепловыделения. В принципе свечение НСНО^* может маскироваться более интенсивным свечением $(\text{НСО})^*$. Все это не что иное, как одно из возможных проявлений внешней стороны многостадийности окисления ацетальдегида и совместного распространения холодного и голубого пламен. О многостадийности процесса окисления ацетальдегида свидетельствует наличие реакций разветвления при распаде $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ и H_2O_2 .

Можно констатировать, что в случае распространения холодных и голубых пламен по свежим ненагретым смесям $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2$ наблюдается такой же ход холоднопламенных реакций и реакций голубого пламени, как и при возникновении обычных объемных гомогенных холодного и голубого пламен, а отличие состоит лишь в том, что эти реакции инициируются теплопередачей и диффузией и такое двойное пламя распространяется по первоначально ненагретым смесям.

Решения, соответствующие распространяющемуся горячему пламени, в работе²⁸ не анализировались.

2. *n*-Гептан

При горении *n*-гептана наблюдаются четко выраженные голубые пламена. Соколиком и Янговским³ экспериментально (по регистрации давления) доказана многостадийность самовоспламенения смеси *n*-гептан — воздух в

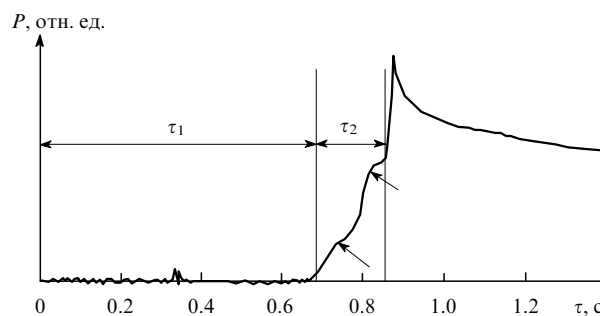


Рис. 11. Регистрация давления при самовоспламенении *n*-гептано-воздушной смеси со стехиометрическим коэффициентом $\varphi = 1.25$. Начальные условия: $T_0 = 573 \text{ К}$, $P_0 = 150 \text{ кПа}$.³

закрытом сосуде. Эксперимент проводили при относительно низких начальных температуре $T_0 = 573 \text{ К}$ и давлении $P_0 = 150 \text{ кПа}$. Авторы наблюдали три волны давления: первую — от холодного пламени, вторую — от голубого пламени и третью — от горячего взрыва (рис. 11). На рис. 11 волны холодного и голубого пламени объединены одной задержкой τ_2 . Это связано с тем, что авторы еще не выдвигали концепцию многостадийного самовоспламенения, а предложили иное объяснение зарегистрированным ими скачков давления.

В работе³³ предложен полуэмпирический механизм окисления и горения *n*-гептана при более высоких начальных температурах ($700\text{--}1300 \text{ К}$) и давлениях ($1200\text{--}10\,000 \text{ кПа}$), который был проверен серией расчетов, моделирующих самовоспламенение и горение *n*-гептана в распространяющемся пламени. На рис. 12 приведены измеренные экспериментально и вычисленные на основе предложенного кинетического механизма воспламенения *n*-гептана времена задержки самовоспламенения (экспериментальные данные по суммарным задержкам самовоспламенения $\tau_{\Sigma} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ см. в работе³³). Видно, что расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Моделирование процесса окисления и горения *n*-гептана показало,³⁴ что предложенный в работе³³ кинетический механизм этого процесса достаточно удовлетворительно описывает многостадийное самовоспламенение *n*-гептана с образованием холодных и голубых пламен. Выбранные для расчетов условия соответствуют экспериментальным (стехио-

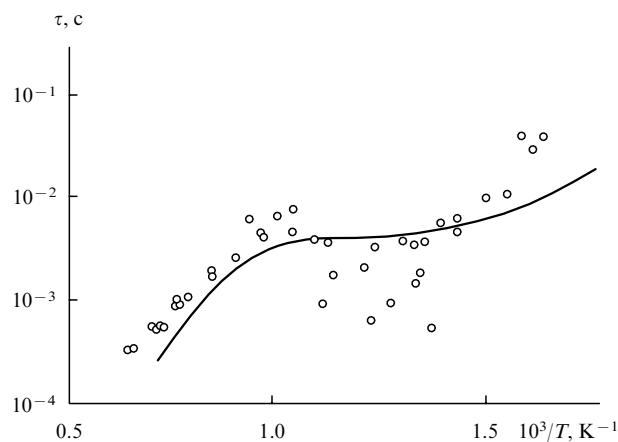


Рис. 12. Сравнение вычисленных (линия) и измеренных (точки) задержек воспламенения стехиометрической *n*-гептано-воздушной смеси при $P_0 = 1500 \text{ кПа}$.³³

метрические количества *n*-гептана и воздуха, $P_0 = 1500$ кПа), а область температур охватывает интервал от 680 до 1000 К (температура начала высокотемпературного окисления). Результаты расчетов представлены на рис. 13. Расчеты показывают зависимость от времени (в области суммарной задержки самовоспламенения) относительных температур (T/T_m) и концентраций ($[n]/[n]_m$) важных промежуточных продуктов, таких как $C_7H_{15}O_2H$, H_2O_2 , OH и H , образующихся при самовоспламенении стехиометрической смеси *n*-гептана с воздухом при разных начальных температурах. Из приведенных данных видно, что при $T_0 = 680$ К имеет место многостадийное самовоспламенение (кривые 4 на рис. 13, а–д). На температурной кривой (рис. 13, а) видны две волны. Первая широкая волна (амплитуда 150°) отвечает

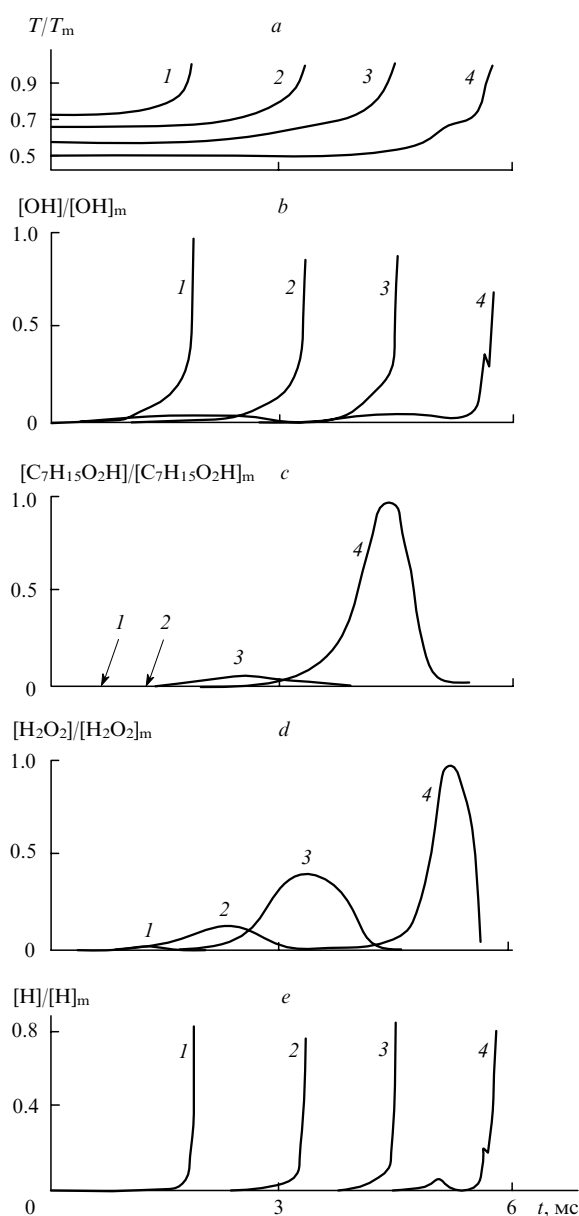
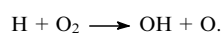


Рис. 13. Зависимости относительных температур (а) и концентраций (б–е) от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси *n*-гептана с воздухом при $P_0 = 1500$ кПа, $[C_7H_{16}]_0 = 1.87\%$ и разных начальных температурах.³⁴

T_0 , К: 1000 (1), 900 (2), 800 (3), 680 (4).
а: T/T_m , $T_m = 1363$ К; б: $[OH]/[OH]_m$, $[OH]_m = 3.025 \cdot 10^{-4}$;
в: $[C_7H_{15}O_2H]/[C_7H_{15}O_2H]_m$, $[C_7H_{15}O_2H]_m = 8.176 \cdot 10^{-5}$; д: $[H_2O_2]/[H_2O_2]_m$, $[H_2O_2]_m = 8.176 \cdot 10^{-5}$; е: $[H]/[H]_m$, $[H]_m = 1.283 \cdot 10^{-7}$.

подъему температуры от холодного пламени, вторая, более короткая, — завершает период индукции. Амплитуда второй волны составляет приблизительно 250° , а ее температура уже достигает ~ 1350 К. Эта волна отвечает голубому пламени. Далее реакция переходит в горячий взрыв. Первая температурная волна вызывается увеличением скорости реакции из-за скачкообразного роста концентрации радикалов OH , образующихся при термическом распаде гидропероксида $C_7H_{15}O_2H$, а вторая — увеличением скорости реакции из-за повторного резкого увеличения концентрации $[OH]$ вследствие термического распада более прочной молекулы H_2O_2 . Первое небольшое увеличение концентрации атома H (кривая 4 на рис. 13, е) обнаруживается в конце холодного пламени, второе — в интервале голубого пламени. После полного распада пероксида водорода (окончание голубого пламени) концентрации гидроксила и атомарного водорода сначала уменьшаются, а затем резко возрастают благодаря протеканию цепной реакции разветвления



При этом температура из-за бурного развития реакции начинает резко увеличиваться и достигает максимальной величины — температуры горения (на рисунке не показана).

На рис. 13 представлены также зависимости относительных температур и концентраций от времени при более высоких начальных температурах T_0 : 800 (кривая 3), 900 (2) и 1000 К (1). Эти зависимости дают представление о динамике изменения температуры и концентраций главных участников процесса самовоспламенения при переходе от многостадийного окисления к одностадийному. Относительные концентрации $C_7H_{15}O_2H$ (рис. 13, в) с ростом начальной температуры до $T_0 = 900$ и 1000 К спадают на порядки и не видны на графике (показаны стрелками), концентрации H_2O_2 спадают менее резко, а концентрации атомарного водорода во время задержки при высоких начальных температурах весьма малы, но быстро нарастают при горячем взрыве при всех температурах до весьма заметной величины.

Благодаря тому что температурные области образования и распада гидропероксида *n*-гептила находятся заметно ниже, чем области образования и распада пероксида водорода, холодные и голубые пламена при самовоспламенении *n*-гептана оказываются, как и в случае ацетальдегида, хорошо разделенными.

3. Пропан

Голубые пламена при горении пропана не наблюдались. Однако, исходя из близости механизмов окисления и горения парафиновых углеводородов, можно предположить, что при горении пропана, как и при горении *n*-гептана, при подходящих условиях могут существовать голубые пламена. Из многочисленных экспериментальных данных по окислению и горению пропана, известных из литературы (см., например, монографию² и ссылки в ней), следует, что при его окислении наблюдаются холодные пламена, отрицательный температурный коэффициент скорости реакции (ОТК) и другие явления, свойственные процессам окисления высших углеводородов. Поэтому была предпринята попытка определить условия возникновения голубых пламен при низкотемпературном окислении пропана теоретически, путем моделирования его окисления. Кинетический механизм окисления и горения пропана взят из работы¹⁶.

Типичная расчетная запись температуры от времени при самовоспламенении пропано-воздушной смеси обнаруживает двухстадийность самовоспламенения — появление задержек в возникновении холодного (τ_1) и горячего (τ_2) пламен. Например, при $T_0 = 650$ К суммарная задержка самовоспламенения смеси пропан (6.5%)–воздух получилась равной ~ 2.48 с (в разных опытах она колебалась от 2.1 до 3.5 с). Такой вид самовоспламенения углеводородов

характерен для низких температур. Холодные пламена возникают при распаде пропилгидропероксида $C_3H_7O_2H$ в результате разветвления цепей, что приводит к резкому увеличению концентрации гидроксила и росту скорости окисления C_3H_8 . После израсходования всего накопленного гидропероксида скорость реакции падает, и в следующий период времени (во время задержки τ_2) идет накопление уже пероксида водорода H_2O_2 . Его распад — второе разветвление реакции — приводит к росту скорости реакции и в итоге к горячему взрыву (взаимодействие H с O_2). Непосредственно перед горячим взрывом обнаруживается локальное нарушение плавности увеличения концентрации $[OH]$, которое, однако, не дает видимого изменения в скорости роста температуры. При использовании более богатых пропано-воздушных смесей неравномерное увеличение концентрации $[OH]$ проявляется в появлении второго максимума на кривой $T(t)$. В результате на кривой наблюдается излом, который и отвечает голубому пламени. На рис. 14, *a–c* приведены результаты расчета самовоспламенения пропано-воздушной смеси состава 15.5% C_3H_8 –10.5% O_2 –74% N_2 при

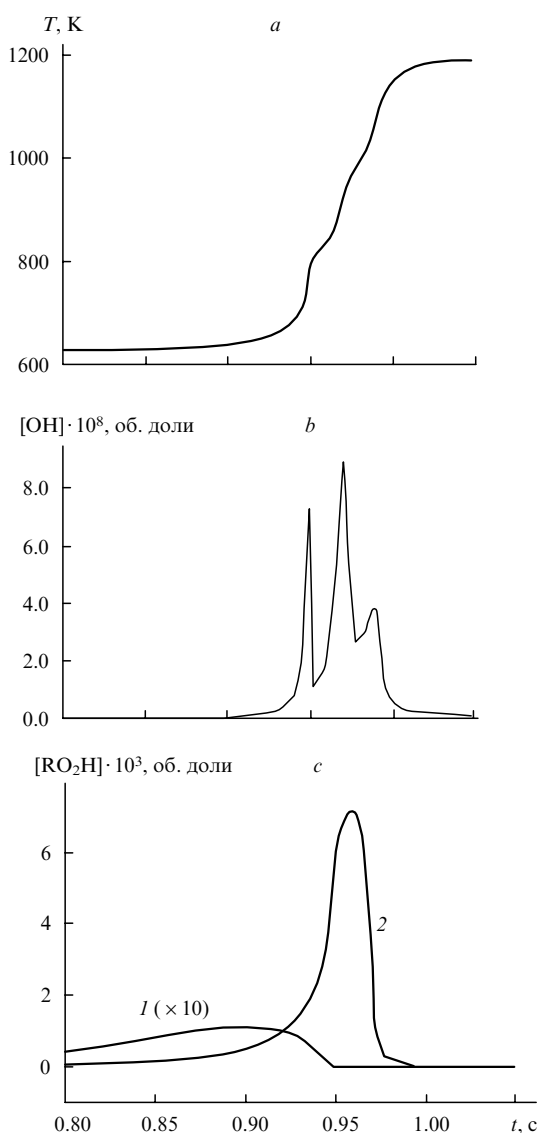


Рис. 14. Расчет самовоспламенения пропано-воздушной смеси состава 15.5% C_3H_8 –10.5% O_2 –74% N_2 при начальных условиях $T_0 = 625$ K, $P_0 = 550$ кПа. Изменение температуры (*a*), концентрации гидроксила (*b*) и концентрации гидропероксидов $C_3H_7O_2H$ (*1*) и H_2O_2 (*2*) (*c*).

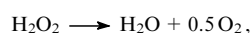
$T_0 = 625$ K и $P_0 = 550$ кПа. Видны три перегиба на кривой $T(t)$ и три максимума на кривой $[OH] - t$, которые соответствуют многостадийному самовоспламенению с появлением холодного, голубого и горячего пламен.

4. Этан

При окислении и горении этана до последнего времени голубых пламен не наблюдали, да и холодные пламена были обнаружены относительно недавно. При анализе стадийности процесса самовоспламенения этана²⁹ исходили из предположения, что при его окислении протекают те же реакции, что и при окислении высших углеводородов, т.е. процесс имеет три стадии — холодное пламя, голубое пламя и стадию горячего самовоспламенения. Холоднопламенные явления могут быть связаны как с окислением этана, так и с окислением образующихся на более поздних стадиях стабильных продуктов и радикалов, характерных для процесса окисления метана.

Остановимся более подробно на расчетах²⁹, в которых использовался кинетический механизм окисления углеводородов $C_1 - C_2$, предложенный в работе²⁷ и расширенный за счет введения дополнительных реакций, необходимых для моделирования холоднопламенных явлений при окислении этана (см. табл. 1). Первоначально была сделана выборочная проверка того, насколько удовлетворительно данная модель описывает некоторые феноменологические характеристики процесса окисления и горения этана в низкотемпературной и высокотемпературной областях. Последнее было необходимо, так как многостадийное окисление этана ранее не моделировалось.

В расчетах процесса окисления этана при низких температурах и невысоких давлениях (т.е. когда время реакции велико, а скорость диффузии достаточно высока) учитывались следующие эффективные стеночные реакции гибели активных частиц:



Для этих реакций в расчетах использовали одни и те же значения констант скоростей k_w , близкие к их максимальному значению при диффузионном приближении. Коэффициент теплоотдачи всюду принимался одинаковым и равным $0.126 \text{ Дж} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Расчеты низкотемпературного процесса проводили для различных условий (разные составы смесей, начальные температуры и давления), описанных в работе³⁵. В экспериментах для этих условий были обнаружены одно-, двух- и трехкратные холодные пламена, причем кратность холодных пламен возрастала с увеличением диаметра реакционного сосуда. Расчеты²⁹ качественно правильно описывают холоднопламенные явления, наблюдаемые в эксперименте,³⁵ как по временам (минуты), так и по разогревам (десятки градусов). Так, при $k_w = 1 \text{ с}^{-1}$ холодных пламен вообще нет (это значение константы скорости отвечает наибольшему из возможных значений диффузионной константы скорости в данных условиях), при константе скорости $k_w = 0.35 \text{ с}^{-1}$ получают однократные холодные пламена (при этом проявляется ОТК), при $k_w = 0.25 \text{ с}^{-1}$ — двукратные, при $k_w = 0.12 \text{ с}^{-1}$ — трехкратные холодные пламена, а при $k_w = 0$ (при отсутствии гибели пероксидов на стенке), согласно расчету, происходит процесс самовоспламенения. Авторы работы³⁵ не наблюдали экспериментально процесс самовоспламенения, так как они не работали при давлениях выше 118 кПа.

Исходя из того, что данные опытов по холодным пламенам достаточно удовлетворительно описываются расчетами, авторы перешли к моделированию и анализу многостадий-

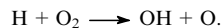
ности процесса горения этана в условиях самовоспламенения. Зная, что при давлении 100 кПа и температуре 600 К значение $k_w = 0.353 \text{ с}^{-1}$, авторы рассчитали значения k_w для других давлений и температур. Согласно расчету, самовоспламенение начинается уже при давлении 150 кПа и температуре 560 К ($k_w = 0.23 \text{ с}^{-1}$) (при меньшей температуре самовоспламенения не происходит).

С позиций многостадийности процесса самовоспламенения авторы рассмотрели процесс горения эквимольной этано-кислородной смеси при $T_0 = 560 \text{ К}$ и $P_0 = 150 \text{ кПа}$. В этих условиях имеет место двухстадийный процесс: с задержкой $\tau_1 = 390 \text{ с}$ происходит холоднопламенная вспышка, сопровождающаяся частичным выделением энергии и повышением температуры на 104° , а через время $\tau_2 = 9 \text{ с}$ — горячее воспламенение, так что суммарная задержка оказывается равной $\tau_\Sigma = \tau_1 + \tau_2 = 399 \text{ с}$. При повышении температуры от 560 до 600 К задержка холодного пламени τ_1 становится короче, а его интенсивность, выраженная в величине подъема температуры (ΔT), меньше. Задержка τ_2 и суммарная задержка τ_Σ возрастают.

Отметим особенность кинетики самовоспламенения в области холодных пламен. Анализ показывает, что в течение периода индукции, предшествующего возникновению холодного пламени, происходит накопление этилгидропероксида $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, распад которого приводит к низкотемпературному разветвлению процесса горения. Разветвление вызывает скачок температуры — холоднопламенную вспышку. На более поздних стадиях в процессе горения этана участвуют также метилгидропероксид и пероксид водорода. В холодном пламени с ростом температуры равновесие в реакции образования пероксидных радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ смещается влево (т.е. образование радикала $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ затрудняется), реакция тормозится и рост температуры прекращается. Через 390 с после начала реакции в реакционной смеси резко возрастают концентрации радикалов CH_3O и OH . Рост $[\text{OH}]$ объективно отражает факт увеличения скорости реакции в холодном пламени. Далее концентрация OH начинает снижаться, что приводит к уменьшению общей скорости реакции после холодного пламени.

Исходя из вида кинетических кривых, полученных при низком разрешении, можно сделать заключение о типичном двухстадийном самовоспламенении (холодное пламя и горячее самовоспламенение). Однако, используя большее разрешение во времени, можно прийти к выводу о многостадийности самовоспламенения, т.е. о присутствии перед горячим пламенем еще одной стадии. Так, непосредственно перед горячим самовоспламенением можно обнаружить рост концентрации H_2O_2 , а также рост концентраций радикалов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3O , HO_2 и HSO . При этом происходит нарушение монотонности первой производной $T(t)$. В это же время наблюдается новый заметный рост концентрации OH , указывающий на рост скорости окисления этана. Моделирование позволяет определить источник этого увеличения скорости реакции. Так, если в середине рассматриваемого интервала времени поочередно приравнять нулю константы скоростей процессов разветвления, а именно, константы скоростей распадов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 , то в случае алкилпероксидов это никак не скажется на величине роста концентрации OH , а в случае H_2O_2 покажет падение концентрации OH , а следовательно, уменьшение скорости и температуры. Отсюда можно сделать однозначный вывод об основной причине роста скорости реакции — это разветвление реакции за счет распада H_2O_2 . Именно это увеличение скорости окисления этана перед горячим пламенем определяется как голубое пламя и позволяет говорить о многостадийности процесса самовоспламенения этана.

В горячем пламени (третья стадия процесса самовоспламенения) главенствующая роль в разветвлении реакции принадлежит процессу



В работе²⁹ предложена кинетическая схема процесса горения этана в рамках концепции многостадийного самовоспламенения парафиновых углеводородов со следующими стадиями: 1) стадией холодного пламени (разветвление реакции происходит в результате распада гидропероксидов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и частично H_2O_2), 2) стадией голубого пламени, предшествующей горячему самовоспламенению (разветвление реакции в результате распада пероксида водорода) и 3) стадией горячего пламени (разветвление происходит в результате взаимодействия радикалов H с кислородом).

В более богатых смесях этана нарушение плавности скорости нарастания концентрации $[\text{OH}]$ выражается в появлении второго максимума на кривой $[\text{OH}]-t$ и излома на кривой $T-t$, которые и соответствуют голубому пламени (более поздний расчет¹⁶). Для примера на рис. 15, *a-c* приведены результаты расчета самовоспламенения этано-воздушной смеси состава 16.5% C_2H_6 –9.5% O_2 –74% N_2 при $T_0 = 625 \text{ К}$ и $P_0 = 550 \text{ кПа}$. Здесь, как и при окислении про-

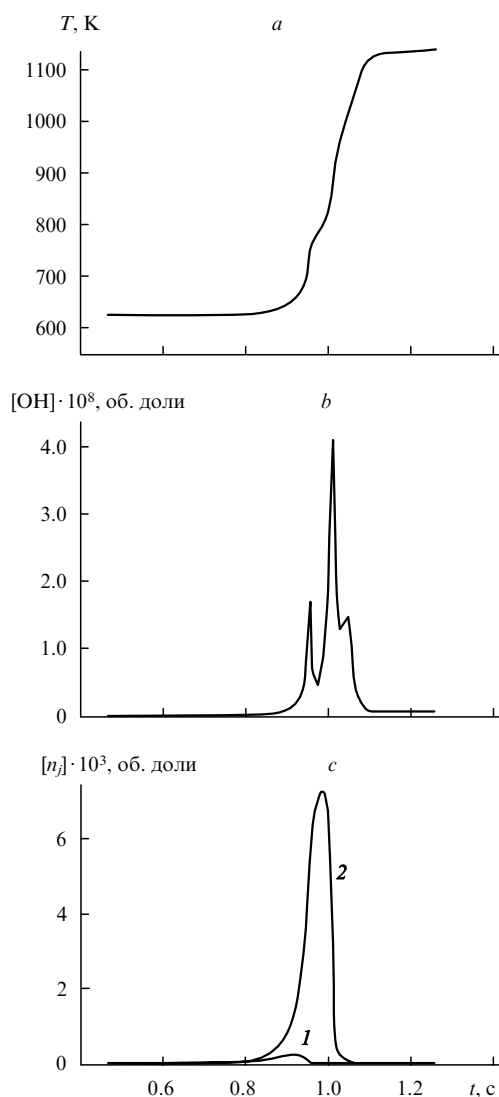


Рис. 15. Расчетные зависимости температуры (*a*) и концентраций $[\text{OH}]$ (*b*), $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}]$ (*c*, кривая 1) и H_2O_2 (*c*, кривая 2) от времени при самовоспламенении этано-воздушной смеси состава 16.5% C_2H_6 –9.5% O_2 –74% N_2 при начальных условиях $T_0 = 625 \text{ К}$ и $P_0 = 550 \text{ кПа}$.

пана, видны три перегиба на температурной кривой и три максимума на кривой $[\text{OH}] - t$, которые соответствуют многостадийному самовоспламенению с появлением холодного, голубого и горячего пламен.

В случае этана главную роль в возникновении холодных пламен играет этилгидропероксид. Близость температурного интервала его распада к температурному интервалу распада пероксида водорода делает затруднительным разделение стадий холодного и голубого пламен.

5. Метан

О многостадийности процесса низкотемпературного окисления метана сообщалось еще в 1956 г. в работе³⁶, авторы которой экспериментально наблюдали две стадии — холоднотемпературное окисление и самовоспламенение — этого процесса.

Первая попытка смоделировать процесс самовоспламенения метана на основе относительно простой кинетической схемы была предпринята в 1982 г.,³⁷ и хотя принятая в расчетах кинетическая схема, разрабатываемая для моделирования процессов горения, была дополнена лишь небольшим числом реакций, которые характерны для низкотемпературной области окисления метана, полученные результаты показали возможность описания стадийности процесса окисления метана.

В дальнейшем для расчетов была использована кинетическая схема, специально разработанная для описания низкотемпературного окисления богатых смесей метана.³⁸ На рис. 16 представлены результаты таких расчетов.³⁹ Можно видеть, что при начальных температурах $T_0 < 710$ К стадийность реакции не проявляется (кривая 1). При $T_0 > 758$ К (кривые 5–7) имеет место воспламенение (стрелки на концах кривых указывают на дальнейший рост температуры). В диапазоне температур $T_0 = 728–753$ К наблюдаются вспышки с неполным выделением тепла и последующим торможением реакции, сопровождающимся спадом температуры из-за охлаждения реагирующей смеси от стенок реактора. Полученные расчетным путем данные в общем соответствовали экспериментальным результатам, описанным в работе³⁶, что дало возможность использовать данную кинетическую схему для прогнозирования поведения реакции в условиях высоких давлений, для которых нет экспериментальных данных на статических установках.

Расчеты проводили для смеси состава 67% CH_4 –33% O_2 , при начальной температуре 710 К и различных начальных

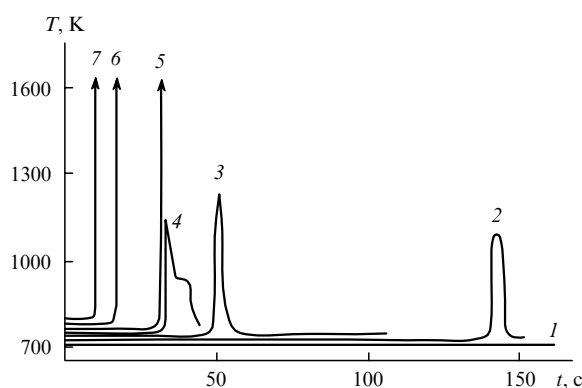


Рис. 16. Зависимости температуры от времени при окислении метано-кислородных смесей при различных начальных температурах.³⁹

Начальные условия: $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $P_0 = 92$ кПа, $\kappa S/V = 6.61 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. T_0 , К: 710 (1), 728 (2), 748 (3), 753 (4), 758 (5), 768 (6) и 788 (7).

давлениях (от 180 до 10 000 кПа). Было найдено, что по мере роста давления происходит переход от окисления к самовоспламенению, причем процесс воспламенения достигается за все более короткие времена. Даже интенсивная теплоотдача от газа к стенке реактора (в пределах разумных коэффициентов теплоотдачи) не способна остановить воспламенение и привести к возвратному ходу температуры, хотя теплоотдача и увеличивает время развития реакции окисления до самовоспламенения. На рис. 17,а показана типичная зависимость температуры реакции окисления метана от времени в секундном масштабе.³⁹ На полученной с таким разрешением кривой нет никаких признаков стадийности реакции. Из вида этой кривой реакцию окисления метана можно отнести к процессу обычного одностадийного самовоспламенения. Однако на кривой $T(t)$, полученной при быстрой развертке зависимости температуры от времени (в микросекундном масштабе, рис. 17,б), имеется изгиб, свидетельствующий о том, что за подъемом температуры до $T = 1400$ К следует торможение реакции с последующей горячей вспышкой приблизительно через 15 мкс, т.е. видна стадийность реакции. В данном случае продолжительность первой стадии воспламенения составляет ~ 4.6 с, а второй — 15 мкс (в эксперименте обнаружить две стадии для таких времен чрезвычайно сложно). Особенно отчетливо стадийность видна из зависимостей изменения концентраций гидропероксидов $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 , а также радикалов HO_2 , CH_3O_2 и H в микросекундном масштабе (см. рис. 17,с).

Аналогичная картина имеет место и при температурах 750 К и выше, когда возникает процесс самовоспламенения, воспринимаемый как одностадийный. Были также проведены расчеты процесса окисления метано-воздушных смесей

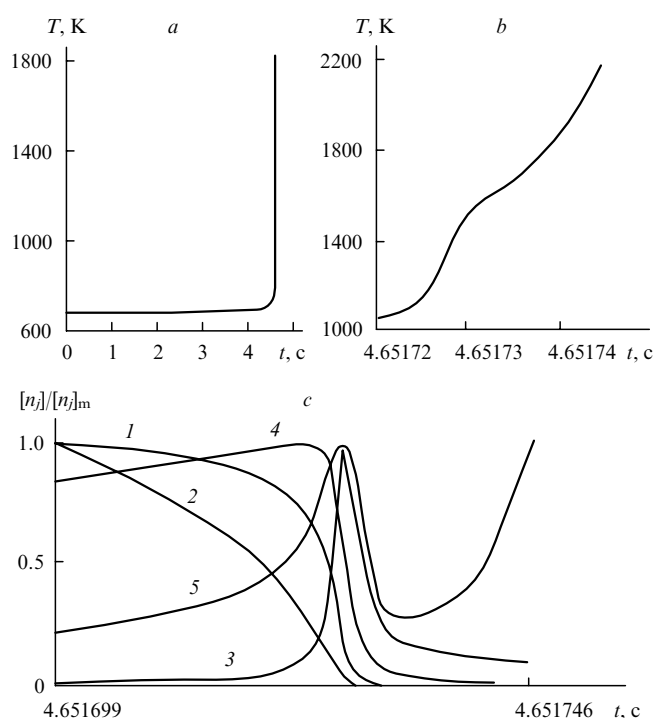


Рис. 17. Зависимости температуры (а, б) и концентраций (с) от времени реакции в секундном (а) и микросекундном (б, с) масштабах при окислении метано-кислородной смеси.³⁹

Начальные условия: $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $T_0 = 710$ К, $P_0 = 7000$ кПа.

с: 1 — $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_m$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_m = 2.279 \cdot 10^{-6}$; 2 — $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}]/[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}]_m$, $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}]_m = 1.412 \cdot 10^{-8}$; 3 — $[\text{HO}_2]/[\text{HO}_2]_m$, $[\text{HO}_2]_m = 1.619 \cdot 10^{-6}$; 4 — $[\text{CH}_3\text{O}_2]/[\text{CH}_3\text{O}_2]_m$, $[\text{CH}_3\text{O}_2]_m = 2.156 \cdot 10^{-7}$; 5 — $[\text{H}]/[\text{H}]_m$, $[\text{H}]_m = 1.420 \cdot 10^{-8}$.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции окисления углеводородов C_1-C_2 при высоком давлении.

Номер реакции ^a	Реакции	H , кДж·моль ⁻¹	Прямая реакция			Обратная реакция		
			A ^b	n	E , кДж·моль ⁻¹	A ^b	n	E , кДж·моль ⁻¹
7	$OH + H \rightleftharpoons H_2O$	494.04	$6.8 \cdot 10^{10}$	0.1	0.00	$1.6 \cdot 10^{15}$	-0.9	502.42
10	$H + O_2 \rightleftharpoons HO_2$	196.78	$1.2 \cdot 10^9$	0.6	0.00	$1.6 \cdot 10^{12}$	-0.4	204.32
17	$OH + OH \rightleftharpoons H_2O_2$	209.34	$3.4 \cdot 10^7$	1.0	0.00	$1.0 \cdot 10^{16}$	0.0	209.34
24	$CO + O \rightleftharpoons CO_2$	531.72	$1.0 \cdot 10^4$	1.0	10.47	$9.0 \cdot 10^{12}$	0.0	544.28
34	$HCO + H \rightleftharpoons HCHO$	305.64	$7.1 \cdot 10^5$	1.6	62.80	$5.9 \cdot 10^{13}$	0.6	376.81
42	$H + CH_3 \rightleftharpoons CH_4$	422.87	$8.4 \cdot 10^7$	0.0	0.00	$1.8 \cdot 10^{16}$	0.0	439.61
71	$H + HCHO \rightleftharpoons CH_3O$	92.11	$2.8 \cdot 10^7$	1.0	10.05	$3.0 \cdot 10^{14}$	0.0	108.86
76	$C_2H + H \rightleftharpoons C_2H_2$	523.35	$1.4 \cdot 10^5$	1.0	-54.43	$8.5 \cdot 10^{12}$	0.0	447.99
81	$H + C_2H_2 \rightleftharpoons C_2H_3$	167.47	$5.5 \cdot 10^9$	0.0	10.05	$2.6 \cdot 10^{16}$	-1.0	194.27

^a Номер реакции соответствует ее номеру в табл. 1. ^b Размерность предэкспоненциального множителя A мономолекулярной реакции — c^{-1} , бимолекулярной — $л \cdot моль^{-1} \cdot c^{-1}$, тримолекулярной — $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot c^{-1}$.

при меньшем содержании кислорода для давления $P_0 = 10\,000$ кПа и температур $T_0 = 683-750$ К. Оказывается, что с уменьшением содержания кислорода признаки стадийности становятся все менее четкими, а при $[O_2]_0 = 5\%$ они полностью исчезают.

При расчетах процессов окисления в условиях высокого давления константы скоростей реакций берутся как предельные для бесконечно большого давления (соответствующие данные можно найти в табл. 2).

Одним из доказательств многостадийности процесса самовоспламенения углеводородов является обнаружение голубых пламен в экспериментах, проведенных с использованием ДВС вблизи пределов самовоспламенения бедных метано-воздушных смесей.⁴⁰

В работе⁴¹ сделана попытка смоделировать обнаруживаемые в экспериментах с ДВС⁴⁰ голубые пламена с использованием кинетической схемы процесса и программы, учитывающей движение поршня. Анализ процесса окисления метана в ДВС позволил объяснить кажущееся противоречие между экспериментальными данными, полученными в ДВС⁴⁰ и на статической установке.⁴² При окислении метана в ДВС при возвратном движении поршня реакция замораживается, что позволяет установить начальные условия, при которых начавшаяся относительно медленная первоначальная реакция прекращается. В статической бомбе таких благоприятных условий для торможения реакции нет.

Для расчетов были выбраны условия, в которых проводились эксперименты в ДВС в работе⁴³ (степень сжатия $\varepsilon = 14.7$ при числе оборотов $n = 1000$ об·мин⁻¹) (расчеты проводили с использованием кинетической схемы, описание которой можно найти в работе²⁶ и в табл. 1). Расчеты показали, что при изменении температур сжатия в области низких концентраций метана существует переход от отсутствия реакции к полному сгоранию через область неполного тепловыделения, что характерно для холодных и голубых пламен. На рис. 18 пунктиром отмечена переходная область неполного окисления и сгорания метана, полученная в экспериментах при $[CH_4]_0 = 3.7\%$. Она находится в области температур от 963 до 1053 К, т.е. приблизительно в 90°. Эта область, экспериментально обнаруженная в работе⁴³, была приписана голубым пламенам. В расчетах (см. рис. 18, б) при такой концентрации метана область голубого пламени составляет всего 1°. При снижении концентрации $[CH_4]_0$ область голубых пламен расширяется до 10°. Так, на рис. 19 представлены изменения давления (кривая 1), температуры (кривая 2) и концентраций CH_4 , OH , $HCHO$, CO и CO_2 (кривые 3–7) в этой переходной области. Видно, что метан частично окисляется с образованием некоторого количества CO и очень малого количества CO_2 . Выделяющееся при этом тепло не приводит к заметному увеличению давления или температуры.

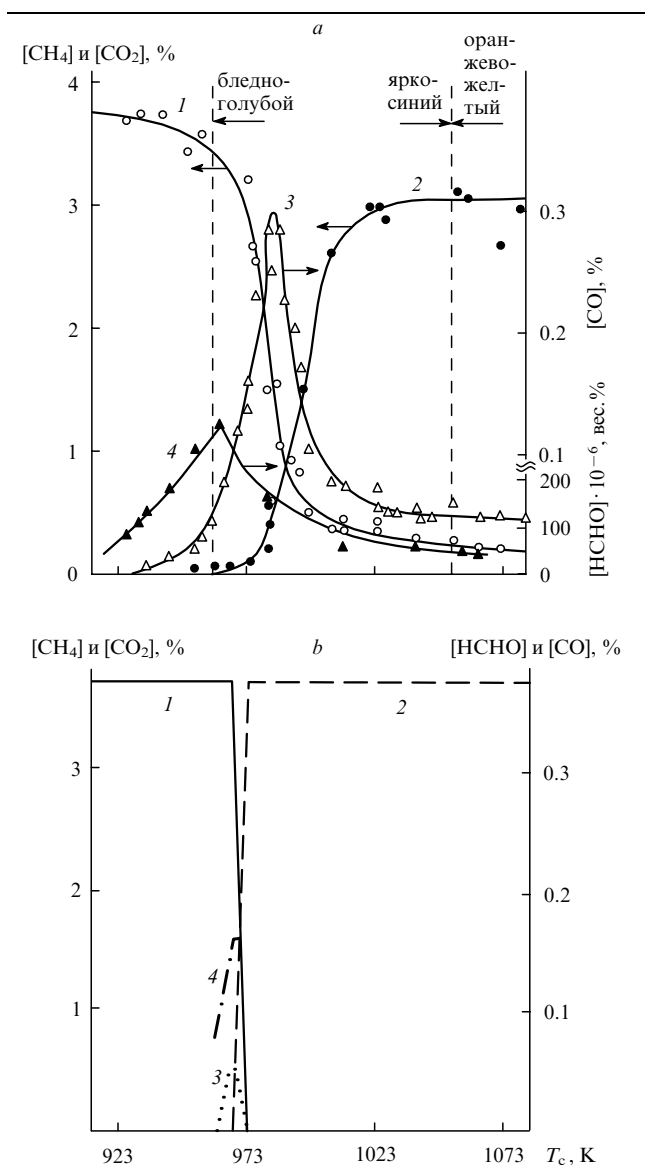


Рис. 18. Экспериментальная (а)⁴³ и расчетная (б)⁴¹ зависимости относительных концентраций CH_4 (кривая 1), CO_2 (2), CO (3) и $HCHO$ (4) от температуры конца сжатия T_c при окислении метано-воздушной смеси.

Начальные условия: $[CH_4]_0 = 3.7\%$, $\varepsilon = 14.7$, $n = 1000$ об·мин⁻¹.

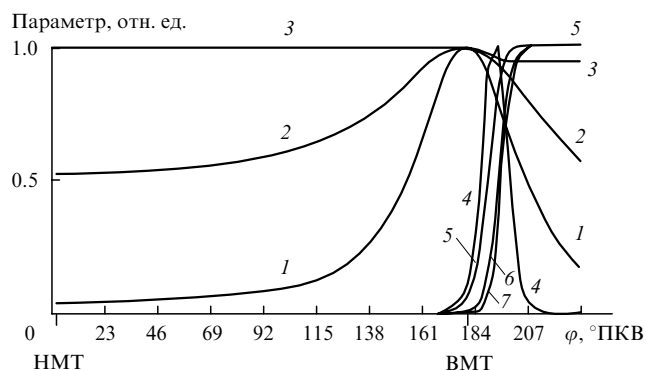
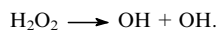
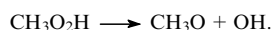


Рис. 19. Диаграмма самовоспламенения метано-воздушной смеси, содержащей 3.7% CH_4 , при $T_c = 968 \text{ K}$, $\varepsilon = 14.7$, $n = 1000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Здесь НМТ и ВМТ — нижняя (0°) и верхняя (180°) мертвые точки, ПКВ — повороты коленчатого вала. 1 — P/P_m , $P_m = 3510 \text{ кПа}$; 2 — T/T_m , $T_m = 968 \text{ K}$; 3 — $[\text{CH}_4]/[\text{CH}_4]_m$, $[\text{CH}_4]_m = 3.7\%$; 4 — $[\text{OH}]/[\text{OH}]_m$, $[\text{OH}]_m = 6.3 \cdot 10^{-4}\%$; 5 — $[\text{HCHO}]/[\text{HCHO}]_m$, $[\text{HCHO}]_m = 0.16\%$; 6 — $[\text{CO}]/[\text{CO}]_m$, $[\text{CO}]_m = 5.5 \cdot 10^{-2}\%$; 7 — $[\text{CO}_2]/[\text{CO}_2]_m$, $[\text{CO}_2]_m = 2.5 \cdot 10^{-4}\%$.

Причиной стадийности окисления метана и неполного тепловыделения в переходной области является последовательность малоразделенных основных процессов разветвления, возникающих при распаде метилгидропероксида и пероксида водорода. Так, если проанализировать кинетику реакций окисления бедной метано-воздушной смеси в условиях, описанных в работе⁴³, то оказывается, что разветвление активных центров происходит в основном в результате протекания реакции



При этом концентрация OH сначала возрастает, а затем, после израсходования всего накопившегося H_2O_2 , начинает уменьшаться. Из-за этого не весь метан расходуется в реакции. Если провести математический эксперимент и с самого начала приравнять константу скорости процесса распада H_2O_2 нулю, то получим, что процесс окисления метана в условиях ДВС практически не идет.⁴³ Метилгидропероксид $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ является основным разветвляющим продуктом при холоднопламенном окислении метана, при его распаде образуется гидроксил



В выбранных условиях из-за относительно высокой начальной температуры образуется небольшое количество $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$. Тем не менее, если константу скорости процесса распада $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ положить равной нулю, то окисление метана затягивается во времени и продуктов образуется в несколько раз меньше. Таким образом, при окислении метана в этих условиях наблюдаются неразделенные смешанные холодное и голубое пламена.

Во всех работах, посвященных изучению стадийности и предпламенных реакций окисления метана, говорится либо о холодных пламенах, либо о голубых, но нигде не сообщается о раздельном наблюдении этих стадий в одном опыте. Повидимому, можно сделать вывод о том, что эти пламена существуют только как совмещенное «холодно-голубое пламя», проявляющее признаки обеих стадий.

На рис. 20 представлены расчетные зависимости относительной температуры (a) и относительных концентраций гидроксила (b) и гидропероксидов (c) от времени в реакции окисления богатых метано-кислородных смесей. На рисунке видны области возникновения предпламенной реакции (от 1 до 2.5–3 с) и горячего самовоспламенения (при ~ 7.5 с). Видно, что области подъема температуры и увеличения

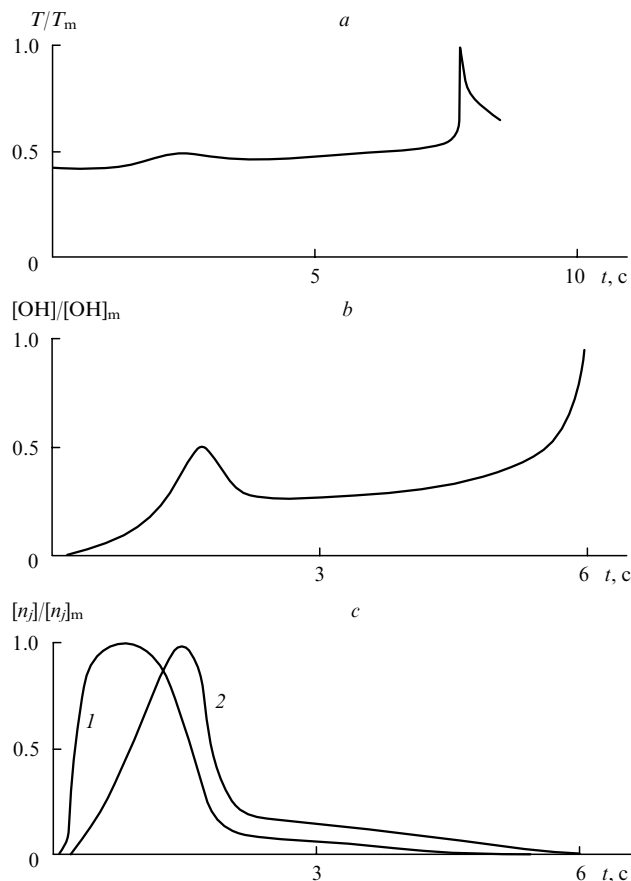


Рис. 20. Зависимости относительной температуры T/T_m (a) и относительных концентраций OH (b), $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ (c, кривая 1) и H_2O_2 (c, кривая 2) от времени в реакции окисления метано-кислородной смеси.

Начальные условия: $[\text{CH}_4]_0 = 67\%$, $[\text{O}_2]_0 = 33\%$, $P_0 = 122 \text{ кПа}$, $\kappa S/V = 6.61 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T_m = 1849 \text{ K}$, $[\text{OH}]_m = 5.43 \cdot 10^{-9}$, $[\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}]_m = 4.19 \cdot 10^{-5}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_m = 8.60 \cdot 10^{-2}$.

концентрации OH располагаются в областях, отвечающих распаду $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ (1.3 с) и H_2O_2 (2.6–3 с). Моделирование процесса с поочередным снижением констант скоростей распада $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 резко меняет всю картину самовоспламенения, что отражает влияние обеих реакций разветвления на предпламенные процессы. Это свидетельствует в пользу вывода о трудности или даже невозможности разделения холодного и голубого пламен в реакции окисления метана и об их одновременном протекании (с очень небольшим сдвигом во времени).

IV. Заключение

На основе экспериментальных и расчетных данных, полученных с помощью детальных кинетических механизмов окисления углеводородов и их производных, показано, что голубые пламена возникают вследствие распада пероксида водорода, образующегося при их окислении. Эта закономерность является общей для всех процессов окисления и горения углеводородов и их производных. Голубые пламена наблюдали при газофазном окислении и горении метана, этана, *n*-гептана, изооктана и бензола, ацетальдегида и диэтилового эфира. Голубые пламена были обнаружены в явной форме при окислении ацетальдегида и *n*-гептана и менее определенно при окислении этана. При окислении метана наблюдается смешанное «холодно-голубое пламя».

Далеко не во всех случаях процесс окисления при самовоспламенении удается четко разделить на отдельные

стадии. В зависимости от вида топлива, состава смеси, температуры и давления изменяются вклады отдельных реакций в общую скорость окисления. Эти вклады могут накладываться, и тогда невозможно разделить процесс на стадии. Однако смысл многостадийности как присутствие в механизме окисления различных групп реакций, вносящих самостоятельный вклад в процесс разветвления и окисления, при этом сохраняется. При окислении этана, например, не удалось разделить стадии, отвечающие отдельным этапам процессов распада $C_2H_5O_2H$ и CH_3O_2H , возможно, из-за близости их кинетических характеристик. В этой связи представляет интерес проанализировать процессы окисления тяжелых парафиновых углеводородов с большим количеством атомов углерода в молекуле, где нет такой близости кинетических характеристик распада основного $C_nH_{2n+1}O_2H$ и вторичных гидропероксидов. В настоящее время, когда у исследователей появилась быстродействующая аналитическая аппаратура, с помощью которой можно изучать реакции окисления углеводородов, проведение такой работы было бы крайне желательным.

Литература

1. H.Perkin. *J. Chem. Soc.*, **41**, 363 (1882)
2. В.Я.Штерн. *Механизм окисления углеводородов в газовой фазе*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
3. А.С.Соколик. *Самовоспламенение, пламя и детонация в газах*. Изд-во АН СССР, Москва, 1960
4. B.Lewis, G.Elbe. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Academic Press, Orlando, 1987
5. М.Б.Нейман. *Успехи химии*, **7**, 341 (1938)
6. J.Bardwell, C.N.Hinshelwood. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **205**, 375 (1951)
7. Н.М.Чирков, С.Г.Энтелис. В кн. *Кинетика цепных реакций окисления*. Изд-во АН СССР, Москва, 1950. С. 118
8. J.E.C.Topp, D.T.A.Townend. *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 345 (1946)
9. Y.Ohta, H.Takahashi. In *Progress in Astronautics and Aeronautics*. Vol. 88. AIAA, Reston, VA, 1983. P. 38
10. Y.Ohta, H.Takahashi. In *Progress in Astronautics and Aeronautics*. Vol. 95. AIAA, Reston, VA, 1984. P. 236
11. Л.В.Кармилова, Н.С.Ениколопан, А.Б.Налбандян, Н.Н.Семенов. *Журн. физ. химии*, **34**, 1177 (1960)
12. B.Natarajan, F.V.Bracco. *Combust. Flame*, **57**, 179 (1984)
13. C.T.Bowman. *Combust. Sci. Technol.*, **2**, 161 (1970)
14. S.Refael, E.Sher. *Combust. Flame*, **78**, 326 (1989)
15. J.S.Hoffman, W.Lee, T.A.Litzinger, D.A.Santavica, W.J.Pitz. *Combust. Sci. Technol.*, **77**, 95 (1991)
16. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, С.М.Фролов, Л.Б.Романович. *Хим. физика*, **25** (11), 87 (2006)
17. W.J.Pitz, C.K.Westbrook. *Combust. Flame*, **63**, 113 (1986)
18. S.Kojima. *Combust. Flame*, **99**, 87 (1994)
19. C.K.Westbrook. *AIAA J.*, **24**, 2002 (1986)
20. A.Chakir, M.Belumam, J.C.Boettner, M.Cathonnet. *Combust. Sci. Technol.*, **77**, 239 (1991)
21. M.Bui-Pham, K.Seshadri. *Combust. Sci. Technol.*, **79**, 293 (1991)
22. E.Ranzi, T.Faravelli, P.Gaffuri, A.Sogaro. *Combust. Flame*, **102**, 179 (1995)
23. H.J.Curran, P.Gaffuri, W.J.Pitz, C.K.Westbrook. *Combust. Flame*, **114**, 149 (1998)
24. H.J.Curran, P.Gaffuri, W.J.Pitz, C.K.Westbrook. *Combust. Flame*, **129**, 253 (2002)
25. L.L.Skrumeda, J.Ross. *J. Phys. Chem.*, **99**, 12835 (1995)
26. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, Л.Б.Романович. *Хим. физика*, **22** (7), 60 (2003)
27. V.Ya.Basevich. In *Handbook of Heat and Mass Transfer. Vol. 4*. (Ed. N.Chermisinoff). Gulf, Houston, 1990. P. 769
28. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Хим. физика*, **18** (6), 40 (1999)
29. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Хим. физика*, **17** (5), 73 (1998)
30. А.А.Беляев, В.С.Посвянский. В сб. *Государственный фонд алгоритмов и программ СССР. Алгоритмы и программы. Информационный бюллетень. Вып. 3*. ВНИИЦЕНТР, Москва, 1985. С. 35
31. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика и механизм газовой фазы реакций*. Наука, Москва, 1974
32. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Хим. физика*, **19** (11), 94 (2000)
33. В.Я.Басевич, А.А.Беляев, V.Brandstetter, М.Г.Нейгауз, R.Tashl, С.М.Фролов. *Физика горения и взрыва*, **30** (6), 15 (1994)
34. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, С.М.Фролов, Л.Б.Романович. *Хим. физика*, **24** (2), 77 (2005)
35. J.H.Knox, R.G.W.Norrish. *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 928 (1954)
36. M.Vanpee. *C. R. Acad. Sci.*, **243**, 804 (1956)
37. В.Я.Басевич, С.М.Когарко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2658 (1982)
38. В.И.Веденеев, М.Я.Гольденберг, Н.И.Горбань, М.А.Тейтельбойм. *Кинетика и катализ*, **29**, 7 (1988)
39. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев, В.С.Арутюнов. *Хим. физика*, **13** (8–9), 157 (1994)
40. F.C.Egerton, N.P.W.Moor, W.T.Lyn. *Nature (London)*, **167**, 191 (1951)
41. В.Я.Басевич, В.И.Веденеев. *Хим. физика*, **20** (5), 119 (2001)
42. J.D.Broatch, A.C.Egerton. *Fuel*, **31**, 494 (1952)
43. A.G.Gaydon, N.P.W.Moore, J.R.Simonson. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **230**, 1 (1955)

KINETICS OF «BLUE» FLAMES IN THE GAS-PHASE OXIDATION AND COMBUSTION OF HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES

V.Ya.Basevich, S.M.Frolov

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)137–6130

The experimental and numerical data on the kinetics of «blue» flames observed in the gas-phase oxidation and combustion of hydrocarbons and their derivatives are considered. It is shown that blue flames are formed upon decomposition of hydrogen peroxide resulting from hydrocarbon oxidation. They are manifested by glow, can be detected by partial heat evolution (produce a step in the curves describing the time dependences of temperature and pressure in closed-vessel experiments) and can propagate as usual hot flames.

Bibliography — 43 references.

Received 7th March 2007