

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СИНГЛЕТНОГО ДЕЛЬТА-КИСЛОРОДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ПРОСТЕЙШИМ УГЛЕВОДОРОДАМ*

А. С. Шарипов¹, А. В. Пелевкин²

Аннотация: Проведен анализ имеющихся на сегодняшний день в литературе данных по кинетике реакций инициирования цепи с участием электронно-возбужденного синглетного дельта-кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ и молекул простейших углеводородов (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2). На основе литературных данных и проведенных в работе теоретических оценок для всех рассмотренных процессов были выделены наиболее вероятные продукты реакции и рекомендованы соответствующие аррениусовские аппроксимации констант скорости с целью включения в состав детальных кинетических механизмов, описывающих воздействие неравновесной разрядной плазмы на горение.

Ключевые слова: синглетный кислород; простейшие углеводороды; реакционная кинетика; плазменно-стимулированное горение

DOI: 10.30826/CE19120101

Литература

1. Starikovskiy A., Aleksandrov N. Plasma-assisted ignition and combustion // Prog. Energ. Combust., 2013. Vol. 39. P. 61–110.
2. Ju Y., Lefkowitz J. K., Reuter C. B., Won S. H., Yang X., Yang S., Sun W., Jiang Z., Chen Q. Plasma assisted low temperature combustion // Plasma Chem. Plasma P., 2016. Vol. 36. P. 85–105.
3. Starik A. M., Loukhovitski B. I., Sharipov A. S., Titova N. S. Physics and chemistry of the influence of excited molecules on combustion enhancement // Philos. T. Roy. Soc. A, 2015. Vol. 373. P. 20140341.
4. Lu X., Naidis G. V., Laroussi M., Reuter S., Graves D. B., Ostrikov K. Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure plasmas: Generation, transport, and biological effects // Phys. Rep., 2016. Vol. 630. P. 1–84.
5. Smirnov V. V., Stelmakh O. M., Fabelinsky V. I., Kozlov D. N., Starik A. M., Titova N. S. On the influence of electronically excited oxygen molecules on combustion of hydrogen–oxygen mixture // J. Phys. D Appl. Phys., 2008. Vol. 41. P. 192001.
6. Вагин Н. П., Кочетов И. В., Напартович А. П., Юрышев Н. Н. Ускорение воспламенения метаноокислородных смесей при добавлении синглетного кислорода, произведенного в химическом генераторе // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2016. Т. 43. С. 3–13.
7. Starik A. M., Pelevkin A. V., Titova N. S. Modeling study of the acceleration of ignition in ethane–air and natural gas – air mixtures via photochemical excitation of oxygen molecules // Combust. Flame, 2017. Vol. 176. P. 81–93.
8. Bulat M. P., Bulat P. V., Denissenko P. V., Esakov I. I., Grachev L. P., Volkov K. N., Volobuev I. A. Ignition of lean and stoichiometric air–propane mixture with a subcritical microwave streamer discharge // Acta Astronaut., 2018. Vol. 150. P. 153–161.
9. Титова Н. С., Торохов С. А., Старик А. М. Моделирование окисления бензола в воздухе на основе детального реакционного механизма // Горение и взрыв, 2012. Т. 5. С. 40–45.
10. Starik A., Sharipov A. Theoretical analysis of reaction kinetics with singlet oxygen molecules // Phys. Chem. Chem. Phys., 2011. Vol. 13. P. 16424–16436.
11. Al-Nu'airat J., Altarawneh M., Oluwoye I., Gao X., Dlugogorski B. Z. Role of singlet oxygen in combustion initiation of aromatic fuels // Energ. Fuel., 2018. Vol. 32. P. 12851–12860.
12. Herron J. T., Green D. S. Chemical kinetics database and predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry. Part II. Neutral species reactions // Plasma Chem. Plasma P., 2001. Vol. 21. P. 459–481.
13. Лосев С. А., Ярыгина В. Н. Процессы электронного энергообмена в высокотемпературном воздухе // Хим. физика, 2009. Т. 28. С. 70.
14. Mayer S. W., Schieler L. Activation energies and rate constants computed for reactions of oxygen with hydrocarbons // J. Phys. Chem. US, 1968. Vol. 72. P. 2628–2631.
15. Zhu R., Lin M. C. The $CH_3 + HO_2$ reaction: First-principles prediction of its rate constant and prod-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 17-01-00810 и 17-08-01423).

¹Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, sharipov@ciam.ru

²Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, pelevkin@phystech.edu

- uct branching probabilities // *J. Phys. Chem. A*, 2001. Vol. 105. P. 6243–6248.
16. *Jasper A. W., Klippenstein S. J., Harding L. B.* Theoretical rate coefficients for the reaction of methyl radical with hydroperoxyl radical and for methylhydroperoxide decomposition // *P. Combust. Inst.*, 2009. Vol. 32. P. 279–286.
 17. *Sharipov A. S., Pelevkin A. V.* Reaction kinetics of CO and CH₄ molecules with O₂ in excited electronic states: Quantum chemical study // *Nonequilibrium processes* / Eds. S. M. Frolov, A. I. Lanshin. — Moscow: TORUS PRESS, 2018 (in press). Vol. 1.
 18. *Sharipov A. S., Starik A. M.* Theoretical study of the reaction of ethane with oxygen molecules in the ground triplet and singlet delta states // *J. Phys. Chem. A*, 2012. Vol. 116. P. 8444–8454.
 19. *Starik A. M., Kuleshov P. S., Titova N. S.* Comprehensive analysis of combustion initiation in methane–air mixture by resonance laser radiation // *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2009. Vol. 42, P. 175503. 18 p.
 20. *Park K., West A., Raheja E., Sellner B., Lischka H., Windus T. L., Hase W. L.* Singlet and triplet potential surfaces for the O₂ + C₂H₄ reaction // *J. Chem. Phys. US*, 2010. Vol. 133. P. 184306.
 21. *Laskin A., Wang H.* On initiation reactions of acetylene oxidation in shock tubes: A quantum mechanical and kinetic modeling study // *Chem. Phys. Lett.*, 1999. Vol. 303. No. 1–2. P. 43–49.
 22. *Старик А. М., Тутова Н. С.* О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси H₂ + O₂(воздух) при возбуждении молекул O₂ резонансным лазерным излучением // *Кинетика и катализ*, 2003. Т. 44. С. 35–46.
 23. *De Vico L., Liu Y. J., Krogh J. W., Lindh R.* Chemiluminescence of 1,2-dioxetane. Reaction mechanism uncovered // *J. Phys. Chem. A*, 2007. Vol. 111. P. 8013–8019.
 24. *Yoshioka Y., Tsunesada T., Yamaguchi K., Saito I.* CASSCF, MP2, and CASMP2 studies on addition reaction of singlet molecular oxygen to ethylene molecule // *Int. J. Quantum Chem.*, 1997. Vol. 65. P. 787–801.
 25. *Maranzana A., Ghigo G., Tonachini G.* Diradical and peroxide pathways in the [π2 + π2] cycloaddition reactions of ¹Δ_g dioxygen with ethene, methyl vinyl ether, and butadiene: A density functional and multireference perturbation theory study // *J. Am. Chem. Soc.*, 2000. Vol. 122. No. 7. P. 1414–1423.
 26. *Ombrello T., Popov N.* Mechanisms of ethylene flame propagation enhancement by O₂(^a1Δ_g) // *Aerospace-Lab*, 2015. Iss. 10. AL10-07. 6 p.
 27. *Sharipov A., Titova N., Starik A.* Kinetics of Al + H₂O reaction: Theoretical study // *J. Phys. Chem. A*, 2011. Vol. 115. P. 4476–4481.
 28. *Sharipov A. S., Loukhovitski B. I., Tsai C.-J., Starik A. M.* Theoretical evaluation of diffusion coefficients of (Al₂O₃)_n clusters in different bath gases // *Eur. Phys. J. D*, 2014. Vol. 68. P. 99.
 29. *Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я.* Термические бимолекулярные реакции в газах. — М.: Наука, 1976. 192 с.
 30. *Билера И. В., Борисов Ю. А., Колбановский Ю. А.* Начальные стадии пиролиза ацетилена. Образование винилацетилена // *Горение и взрыв*, 2015. Т. 8. Вып. 1. С. 5–11.

Поступила в редакцию 14.01.19