

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ПЛАЗМА

УДК 533.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ ТОЛУОЛА  
В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ  
В СМЕСИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ АЗОТА И КИСЛОРОДА

© 2012 г. А. Н. Трушкин, И. В. Кочетов

ГНЦ РФ “Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 20.07.2011 г.

Окончательный вариант получен 17.10.2011 г.

Разработана кинетическая модель разрушения толуола в неравновесной низкотемпературной плазме, генерируемой импульсно-периодическим разрядом в газовой смеси азота и кислорода. Представлены результаты численного моделирования плазмохимической конверсии толуола, установлены главные процессы, ответственные за разрушение  $C_6H_5CH_3$ , определен вклад каждого процесса в общее удаление толуола, идентифицированы промежуточные и конечные продукты разложения  $C_6H_5CH_3$ . Показано, что в чистом азоте основное разрушение толуола происходит в его реакциях с метастабильными молекулами  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ . При наличии кислорода в газовой смеси  $N_2 : O_2$  наибольший вклад в удаление  $C_6H_5CH_3$  вносит гидроксильный радикал  $OH$ , который нарабатывается в данной смеси исключительно за счет плазмохимических реакций между продуктами разложения толуола и кислорода. Численным моделированием установлено существование оптимальной концентрации кислорода в смеси, при которой удаление толуола при фиксированном энергокладе максимально.

ВВЕДЕНИЕ

Толуол ( $C_6H_5CH_3$ ) относится к числу наиболее распространенных органических растворителей, который широко используется в современной химической, легкой, текстильной промышленности, а также в многочисленных лакокрасочных производствах и т.д. Поступление паров толуола в воздушную среду производственных помещений и через вентиляционные выбросы в атмосферу оказывает негативное воздействие на здоровье человека и состояние окружающей среды. Характерная особенность указанных вентиляционных потоков состоит в сравнительно невысокой концентрации паров толуола, которая, тем не менее, на несколько порядков превышает установленные предельно допустимые санитарные нормы. В этом случае применение традиционных методов газоочистки (термическое сжигание, каталитическое окисление, использование абсорбционных и адсорбционных методов) становится малоэффективным и экономически нерентабельным. Данная ситуация стимулирует поиск новых, более совершенных методов обезвреживания газовых выбросов. В настоящее время во всех развитых странах активно проводятся исследования по разработке неравновесных плазменных методов газоочистки, основанных на создании в загрязненном газе с помощью неравновесной низкотемпературной плазмы высокой концентрации химически активных и экологически безопасных частиц без заметного разогрева обрабатываемого

газового потока. Нарботанные химически активные частицы реагируют с молекулами загрязнителя и производят разрушение вредных примесей. При этом пары толуола являются весьма популярным объектом лабораторных исследований, на котором проверяется эффективность неравновесной плазмохимической очистки воздуха от вредных примесей, так как пары толуола являются наиболее сложными с точки зрения их разрушения и удаления из отходящих газовых потоков [1–6].

Спектр активных частиц, реализующих плазмохимическое превращение толуола, в значительной степени определяется составом обрабатываемой газовой смеси. Один из основных компонентов большинства загрязненных газовых потоков – молекулярный азот, в котором запасается значительная часть вложенной в разряд энергии. В связи с этим в последнее время активно обсуждается вопрос о роли возбужденных молекул и атомов азота в механизмах разрушения различных углеводородов. В работе [7] на основе анализа состава побочных продуктов плазмохимического разложения циклогексана  $C_6H_{10}O$  в искровом разряде высказано предположение, что возбужденные метастабильные молекулы азота в состоянии  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  участвуют в разрушении ароматического кольца  $C_6H_{10}O$ . Результаты численного моделирования [8] удаления полиароматического углеводорода  $C_{10}H_8$  (нафталин) в азоте с использованием импульсной короны показали,

что основной механизм разрушения нафталина связан с его взаимодействием с возбужденными молекулами  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и атомами  $N(^2D)$ . Детальные экспериментальные исследования удаления толуола в чистом азоте и в его смесях с кислородом в диэлектрическом барьерном разряде описаны в [9]. Для объяснения полученных результатов авторы предлагают различные каналы взаимодействия молекулы толуола с метастабильной молекулой азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Следует отметить, что в указанных работах [7–9] используется чисто энергетический подход к возможности протекания реакций: запаса внутренней энергии молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  достаточно для разрыва химических связей в молекуле углеводорода. Такой подход не вызывает возражений, если не указаны конкретные конечные продукты реакций [8]. В случае, если конечные продукты реакции прописаны [7, 9], для оценки вероятности этой реакции необходимо учитывать и другие законы сохранения, в частности, закон сохранения спина.

Молекулярный кислород, наряду с азотом, присутствует в различных концентрациях в составе загрязненных газовых потоков. Появление кислорода в составе исходной газовой смеси приводит к генерации новых, по сравнению с азотом, химически активных частиц: атомов кислорода  $O$ , возбужденных молекул  $O_2$ , озона, гидроксильного радикала  $OH$  (появляется за счет плазмохимических реакций), что, на первый взгляд, должно существенно увеличить эффективность удаления загрязнителя. Однако экспериментальные исследования не дают такого однозначного ответа. Так, в работе [10] установлено, что небольшая ( $\leq 2\%$ ) добавка кислорода к азоту заметно повышает удаление толуола в диэлектрическом барьерном разряде (БР), но увеличение концентрации  $O_2$  в смеси свыше 2% приводит к падению эффективности удаления  $C_6H_5CH_3$ . Аналогичные результаты получены и в [9]. Немонотонное поведение эффективности удаления толуола автор [10] связывает с процессом образования озона, в котором высокоактивный по отношению к толуолу атом кислорода конвертируется в озон, имеющий крайне низкую реакционную способность с  $C_6H_5CH_3$ . Другая точка зрения на существование оптимальной концентрации кислорода в смеси  $N_2 : O_2$  высказана в [11]: кислород является электроотрицательным газом, поэтому его добавки при высокой концентрации приводят к заметному уменьшению плотности электронов и вкладываемой в разряд электрической энергии, в то время как при невысокой концентрации  $O_2$  влияние прилипания электронов незначительно, и на первый план выступает наработка высокорезакционных атомов  $O$ . Влияние добавок кислорода на эффективность удаления толуола в тлеющем разря-

де и в искре изучалось в [12]. Было установлено, что количество удаленного толуола, также как и в [10], немонотонно зависит от концентрации кислорода, однако приведенная эффективность (количество удаленного толуола на единицу вложенной в разряд энергии) монотонно увеличивается с ростом концентрации  $O_2$  в смеси. Следует отметить, что сделать однозначные выводы о влиянии кислорода на эффективность удаления толуола на основании экспериментальных результатов [12] достаточно сложно, так как при их интерпретации необходимо учитывать, помимо плазмохимического, и термического разложение толуола — температура нейтрального газа в использованных типах разрядов находилась в диапазоне 1000–2000 К, при этом содержание кислорода оказывало значительное влияние на температуру газа.

Вклад диссоциации прямым электронным ударом в процесс удаления ароматических углеводородов обсуждался в [11, 13]. Сечения диссоциации ароматических углеводородов электронным ударом в настоящее время неизвестны, поэтому оценка роли этого канала в механизме удаления углеводородов носит предположительный характер. Для оценки зависимости скорости диссоциации углеводородов от температуры электронов в [13] предлагается использовать аппроксимации, аналогичные закону Аррениуса, в которых роль газовой температуры выполняет температура электронов. По нашему мнению, константа скорости диссоциации, выбранная в [11], существенно завышена для условий диэлектрического барьерного разряда, и вывод об определяющей роли диссоциации электронным ударом в механизме удаления ксилена представляется сомнительным.

Представленный обзор показывает, что, несмотря на достаточно большое количество выполненных экспериментальных исследований по разрушению толуола, представления о кинетике этого процесса находятся в настоящее время в стадии формирования. В литературе до сих пор не представлена полная кинетическая модель плазмохимических превращений толуола, которая позволила бы описать реальную кинетику данного процесса в условиях неравновесной низкотемпературной плазмы газового разряда, выделить определяющие реакции, определить оптимальные условия протекания процесса. Существующие модели описывают, как правило, только первую, начальную стадию разрушения толуола, опуская длинную цепь последующих промежуточных реакций, сопровождающих плазменное разрушение  $C_6H_5CH_3$ , при этом сравнение с экспериментом проводится только по степени удаления толуола. Отсутствие полной модели, обладающей предсказательной силой, существенно затрудняет проведение критического анализа имеющихся экспериментальных результатов по

плазмохимическому разрушению толуола, которые получены в различных условиях и зачастую значительно отличаются и противоречат друг другу. Кроме того, создание подобной модели крайне важно с точки зрения анализа промежуточных продуктов конверсии  $C_6H_5CH_3$ , так как современные тенденции в развитии плазмохимических методов газоочистки состоят в объединении плазменного реактора с катализатором или адсорбентом [14, 15], что позволяет значительно снизить энергетическую стоимость очистки и добиваться полного окисления углеводородов до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Как показывают эксперименты, такое объединение позволяет существенно снизить рабочую температуру катализатора (вплоть до комнатной), увеличить его эффективность и повысить поглощательную способность и емкость адсорбента. Вполне логичным представляется объяснение указанных эффектов на основе взаимодействия катализатора и адсорбента с активными промежуточными компонентами, возникающими при разложении исходного вещества-загрязнителя.

Основной целью настоящей работы является разработка математической модели плазмохимических процессов разрушения толуола, инициируемых неравновесной низкотемпературной плазмой в смеси азота и кислорода, установление главных механизмов удаления  $C_6H_5CH_3$ , идентификация основных промежуточных и конечных продуктов его конверсии и определение оптимальных условий протекания процесса очистки газа от примесей толуола.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Развитая модель состоит из двух взаимосвязанных между собой частей: газоразрядной стадии, описывающей процесс генерации неравновесной низкотемпературной плазмы, наработку химически активных частиц и плазмохимические процессы во внешнем приложенном электрическом поле, и послеразрядной стадии, в которой плазмохимические процессы протекают в отсутствие электрического поля. Газоразрядная стадия моделируется в виде периодической последовательности импульсов напряжения, период следования которых значительно превышает их длительность. Газовый разряд в молекулярных газах при атмосферном давлении чаще всего представляет собой резко неоднородное в пространстве и нестационарное во времени плазменное образование (стример, искра). В этом случае полное самосогласованное описание разряда должно базироваться на нестационарной трехмерной модели газоразрядных и плазмохимических процессов, в которой процесс формирования разряда необходимо рассматривать совместно с протеканием плазмохимических реакций в его канале. В нерав-

новесной низкотемпературной плазме при атмосферном давлении протекает большое количество реакций, спектр которых в значительной степени зависит от состава исходной газовой смеси. Строгое описание плазмохимического реактора с учетом обоих указанных выше факторов (неоднородность и нестационарность плазмы и большое количество плазмохимических реакций) в настоящее время не представляется возможным, поэтому при численном моделировании реальных плазменных устройств делаются различные упрощающие предположения. В данной работе численные расчеты были выполнены для экспериментальных условий работы [9], в которой изучалось удаление толуола с помощью униполярного импульсно-периодического барьерного разряда в газовой смеси  $N_2 : O_2$  при атмосферном давлении в коаксиальной геометрии. Выбор работы [9] как основы для верификации разрабатываемой плазмохимической модели был обусловлен тем, что в ней, помимо определения степени разложения толуола, регистрировалось большое количество промежуточных продуктов его разрушения. В эксперименте [9] частота следования униполярных импульсов напряжения изменялась в пределах  $f = 0-200$  Гц, при этом длительность импульса тока разряда на половине амплитуды имела типичное значение 50 нс. Удельный энергозатрат в газ варьировался путем изменения частоты следования импульсов тока при фиксированном расходе газа и находился в пределах  $Q = 0-400$  Дж/л. Содержание кислорода в рабочей смеси варьировалось в пределах 0–10%. Эксперименты проводились при двух начальных концентрациях толуола: 100 и 400 ppm.

В работе [9] пространственная структура разряда экспериментально не исследовалась, во введении авторы априори делают утверждение об его пространственной неоднородности. Так как в данной работе основной упор сделан на создании подробной кинетической модели плазмохимической конверсии толуола, а развитие разряда и генерация химически активных частиц описывается в рамках пространственно однородной модели, то приведем ряд соображений в пользу однородной модели. Прежде всего, отметим появившуюся в последнее время экспериментальную работу [16], в которой с помощью быстрых электронно-оптических камер изучалась пространственная структура диэлектрического барьерного разряда в воздухе, возбуждаемого импульсами напряжения наносекундной длительности. Было установлено, что пространственная структура этого разряда имеет диффузную (не канальную) форму. Как видно из представленных в [9] осциллограмм тока и напряжения разряда, основной энергозатрат в обрабатываемый газ происходит не на переднем фронте импульса тока, ответственном за стадии развития разряда, а на зад-

нем фронте импульса, когда межэлектродный промежуток заполнен плазмой. Исходная геометрическая неоднородность в распределении электрического поля по межэлектродному промежутку в цилиндрической системе электродов практически полностью исчезает при заполнении этого промежутка плазмой [17]. В этом случае использование однородной модели разряда представляется вполне уместным.

В то же время из литературы хорошо известно [18], что при синусоидальном приложенном напряжении с частотой 50 Гц–100 кГц диэлектрический барьерный разряд в газовой смеси  $N_2:O_2$  переходит из пространственно однородной фазы в чистом азоте в многоканальный (микроразрядный, МР) режим при превышении концентрации кислорода в смеси значения  $\sim 450$  ppm. Предполагая, что такой сценарий эволюции разряда возможен и в условиях работы [9], покажем, что и в этом случае использование однородной модели разряда для описания генерации химически активных частиц имеет смысл. Характерный радиус индивидуального микроразряда при атмосферном давлении составляет примерно 100 мкм, расстояние между отдельными МР при полном заполнении ими межэлектродного промежутка оказывается порядка 1 мм. Результаты экспериментальных работ последних лет [19–21] свидетельствуют о том, что основная наработка химически активных частиц в разрядах стримерного типа происходит на стадии распада плазменного канала, когда осуществляется основной энерговыход в газ. Оценки показывают, что при выбранных экспериментальных условиях, время жизни наработанных в разряде свободных радикалов, электронно-возбужденных атомов и молекул и других химически активных частиц (за исключением озона, который не оказывает заметного влияния на процесс удаления толуола из-за малой величины скорости реакций озона с толуолом и образующимися продуктами разложения,  $k = 10^{-18} - 10^{-22}$  см<sup>3</sup>/молекул·с) не превышает 100 мкс. За это время наработанные в канале микроразряда активные частицы не успевают заметно продиффундировать из канала МР в окружающий газ и, соответственно, все плазмохимические реакции протекают в основном в канале микроразряда. Таким образом, процессы переноса активных частиц из объема МР не оказывают существенного влияния на динамику удаления толуола. (Отметим, что данный вывод может оказаться несправедливым в случае, когда активным реагентом является  $O_3$ , например, при удалении окислов азота). Однако такой локализованный в узких каналах энерговыход приводит к наработке повышенных концентраций химически активных частиц и, в принципе, может привести к появлению нелинейных процессов взаимной рекомбинации наработанных радикалов. Рекомбинация радика-

лов является нежелательным явлением с точки зрения плазменной газоочистки, так как она приводит к бесполезному расходованию вложенной в разряд энергии и снижению энергетической эффективности очистки. Однако оценки с использованием измеренных в канале МР концентраций атомов O, H, N, радикалов OH, молекул  $N_2$  и  $O_2$ , находящихся в электронно-возбужденных состояниях [19–22], показывают, что при концентрации толуола 100 и 400 ppm гибель активных частиц в нелинейных процессах рекомбинации мала по сравнению с их потерями в реакциях с толуолом (по крайней мере, до тех пор, пока концентрация  $C_6H_5CH_3$  не понизится до  $\sim 10$  ppm). При линейных процессах расходования наработанных активных частиц эффективность удаления толуола определяется только количеством этих частиц и не зависит от пространственного распределения областей их генерации.

При моделировании плазмохимических процессов разрушения толуола принималось, в соответствии с экспериментом, что данная порция газа за время нахождения в зоне разряда подвергается воздействию последовательности импульсов тока, число которых зависит от частоты следования импульсов напряжения. За время между импульсами тока  $t > 5$  мс активированная газовая среда каждого отдельного микроразряда успевает за счет диффузионного расширения однородно перемешаться с соседними микроразрядами. Таким образом, к началу следующего импульса тока во всем объеме газоразрядной камеры будет находиться однородно обработанная газовая смесь с изменившимся составом. Такое описание соответствует приближению мгновенного перемешивания. Далее эта смесь подвергается воздействию следующего импульса тока и т.д. Приведенные аргументы (наработка и расходование активных частиц в плазменном канале микроразряда, отсутствие нелинейных процессов их гибели, однородное диффузионное перемешивание активированной среды микроразрядов в паузах между импульсами тока) показывают, по нашему мнению, возможность использования однородной модели для описания процесса генерации химически активных частиц в диэлектрическом барьерном разряде.

Пространственно однородная модель для описания барьерного разряда построена на основе известных моделей неравновесной плазмы в атмосферном воздухе [23, 24] и включает в себя более 100 элементарных процессов с участием электронов, положительных и отрицательных ионов, молекул и атомов в основном и возбужденных состояниях, радикалов. Основные процессы, включенные в эту модель, приведены в табл. 1. В модели учитывается возбуждение вращательных, колебательных и электронных уровней, а также

ионизация и диссоциация молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$  электронным ударом (молекулы  $H_2O$  в данной газовой смеси появляются в результате плазмохимических реакций). Часть из этих процессов (возбуждение вращательных, колебательных уровней молекул) не оказывает прямого влияния на процесс удаления толуола (не входят в механизм конверсии  $C_6H_5CH_3$ ), однако их учет необходим для корректного определения функции распределения электронов по энергиям. Использовался самосогласованный набор редуцированных сечений для  $N_2$  и  $O_2$ , приведенный в работе [24]. Как и в [24], в данной работе используется суммарное сечение возбуждения колебательных уровней молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ . При описании кинетики возбуждения электронных состояний азота введены три электронных уровня. Первый соответствует нижнему метастабильному  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -уровню, второй – сумме метастабильного уровня  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  и уровней  $N_2(a^1\Pi_g)$  и  $N_2(w^1\Delta_u)$ , третий эффективный уровень  $N_2(E_{sum})$  соответствует сумме остальных электронных уровней. Согласно модели, первые два метастабильных уровня играют важную роль в механизме конверсии толуола. У молекулы  $O_2$  учитываются два метастабильных электронных уровня  $O_2(a^1\Delta_g)$  и  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ . У атомов азота и кислорода, помимо основных состояний, учитывались возбужденные метастабильные состояния  $N(^2D)$ ,  $N(^2P)$ ,  $O(^1D)$ .

Как уже отмечалось во Введении, в настоящее время сечения диссоциации молекулы  $C_6H_5CH_3$  электронным ударом неизвестны, поэтому точно рассчитать вклад этого процесса в удаление толуола не представляется возможным. В данной работе проведены модельные расчеты диссоциации толуола электронным ударом с использованием аппроксимаций для констант взаимодействия электронов с молекулой  $C_6H_6$  [13]. Эти расчеты показали, что непосредственный вклад электронного удара в разрушение толуола в диэлектрическом барьерном разряде не превышает 2%. В кинетику положительных ионов включены реакции перезарядки ионов  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $N_4^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_4^+$  на молекулах  $C_6H_5CH_3$ , которые приводят к удалению толуола в течение разрядной стадии. Константы этих реакций авторам точно не известны, в численных расчетах они варьировались, согласно литературным данным [37], в пределах  $10^{-9}$ – $5 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с. Оказалось, что вклад этого канала в разрушение толуола в наших условиях не превышает 1%. Энергия сродства молекулы толуола к электрону имеет отрицательное значение [38], поэтому образование отрицательных ионов  $C_6H_5CH_3$  в данной модели не учитывалось. Потери электронов определяются электрон-ионной

рекомбинацией (в том числе и с ионом  $C_6H_5CH_3^+$  [36]) и прилипанием (диссоциативным и трехтельным) к электроотрицательным молекулам кислорода. Для экспериментальных условий [9], также как и в [24], рекомбинация ионов происходит за счет трехтельной и двухтельной ион-ионной рекомбинации. Для большинства пар рекомбинирующих ионов использованы типичные зависимости констант двухтельного  $k_2^{ii} = 4 \times 10^{-7} (300/T)^{0.5}$  см<sup>3</sup>/с и трехтельного  $k_3^{ii} = 4 \times 10^{-25} (300/T)^{2.5}$  см<sup>6</sup>/с взаимодействий от температуры. Следуя [24], величины констант рекомбинации были выбраны в виде  $k = k_2^{ii} + Mk_3^{ii}$ , где  $M$  – концентрация третьего компонента, участвующего в реакции.

Как уже указывалось выше, основной энерговклад в газ и наработка активных частиц в условиях работы [9] осуществлялись на стадии распада плазменного канала, соответствующей заднему фронту импульса тока. Исходя из представленных в [9] осциллограмм тока и напряжения, оценим величину электрического поля в разряде на этой стадии. Это можно сделать, вычислив падение напряжения на диэлектрическом барьере (кварцевая трубка с толщиной стенки 2 мм) по известной из осциллограммы плотности тока смещения через диэлектрический барьер. Полагая, что диэлектрическая проницаемость кварца для этих частот электрического поля равна 4 [39], получаем, что величина приведенной напряженности электрического поля в разряде на стадии распада плазменного канала варьируется в пределах 70–90 Тд. Эта величина хорошо согласуется с результатами численных двумерных расчетов [40] барьерного разряда в воздухе, в которых получено, что величина приведенной напряженности электрического поля  $E/N$  (где  $N$  – плотность нейтрального газа) в микроразряде барьерного разряда на стадии распада плазменного канала, когда происходит основное вложение энергии в газ, не превышает  $E/N = 80$  Тд. Отметим также работы известных исследователей диэлектрического барьерного разряда [41, 42], в которых показано, что основная наработка радикалов и возбужденных частиц в диэлектрическом барьерном разряде происходит не в “головке” развивающегося стримера, а на стадии распада плазменного канала. На этой стадии реализуется основной вклад энергии в рабочий газ. Учитывая все указанные выше результаты, в данной работе для определения скоростей процессов, происходящих в разряде при столкновениях с электронами и приводящих к наработке химически активных частиц, численно решалось кинетическое уравнение Больцмана для функции распределения электронов по энергии при варьируемой величине приведенной на-

Таблица 1. Основные процессы, включенные в газоразрядную стадию модели

№	Процесс	Константа скорости, с <sup>-1</sup> , см <sup>3</sup> /с, см <sup>6</sup> /с, T = 323 К	Источник
1	$N_2 + e \rightarrow N_2(\text{rot}) + e$	УБ*	[25]
2	$N_2 + e \rightarrow N_2(V_{\text{sum}}) + e$	УБ	[25]
3	$N_2 + e \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + e$	УБ	[25]
4	$N_2 + e \rightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-) + e$	УБ	[25]
5	$N_2 + e \rightarrow N_2(E_{\text{sum}}) + e$	УБ	[25]
6	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + e + e$	УБ	[25]
7	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	УБ	[25]
8	$N_2 + e \rightarrow N + N + e$	УБ	[25]
9	$N + e \rightarrow N(^2D_0) + e$	УБ	[26, 27]
10	$N + e \rightarrow N(^2P_0) + e$	УБ	[26, 27]
11	$N(^2D_0) + e \rightarrow N(^2P_0) + e$	УБ	[26, 27]
12	$N + N + M \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + M$	$1.7 \times 10^{-33}$ (M = N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	[28]
13	$N + N + M \rightarrow N_2(E_{\text{sum}}) + M$	$2.4 \times 10^{-33}$ (M = N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> )	[28]
14	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(E_{\text{sum}}) + N_2$	$4.5 \times 10^{-10}$	[25]
15	$N_2(E_{\text{sum}}) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	[25]
16	$N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2 \rightarrow N_2(E_{\text{sum}}) + N_2$	$2.0 \times 10^{-13}$	[23]
17	$O_2 + e \rightarrow O_2(\text{rot}) + e$	УБ	[29]
18	$O_2 + e \rightarrow O_2(V_{\text{sum}}) + e$	УБ	[29]
19	$O_2 + e \rightarrow O + O + e$	УБ	[29]
20	$O_2 + e \rightarrow O + O(^1D) + e$	УБ	[29]
21	$O_2(V_{\text{sum}}) + e \rightarrow O + O + e$	УБ	[29]
22	$O_2 + e \rightarrow O_2(a^1\Sigma) + e$	УБ	[29]
23	$O_2 + e \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	УБ	[29]
24	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O + O + e$	УБ	[29]
25	$O_2(b^1\Delta) + e \rightarrow O + O + e$	УБ	[29]
26	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O_2(b^1\Sigma) + e$	УБ	[29]
27	$O_2 + e \rightarrow O^- + O$	УБ	[29]
28	$O_2(V_{\text{sum}}) + e \rightarrow O^- + O$	УБ	[29]
29	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O^- + O$	УБ	[29]
30	$O_2(b^1\Sigma) + e \rightarrow O^- + O$	УБ	[29]
31	$O_3 + e \rightarrow O^- + O_2$	УБ	[29]
32	$O_2 + e + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2$	УБ	[29]
33	$O_2 + e + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	УБ	[29]
34	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	УБ	[29]
35	$O_2(a^1\Delta) + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	УБ	[29]

Таблица 1. Продолжение

№	Процесс	Константа скорости, с <sup>-1</sup> , см <sup>3</sup> /с, см <sup>6</sup> /с, T = 323 К	Источник
36	$O_2(b^1\Sigma) + e \rightarrow O_2^+ + e + e$	УБ	[29]
37	$O_2 + e \rightarrow O^+ + O + e + e$	УБ	[29]
38	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	УБ	[29]
39	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$3.0 \times 10^{-7}$	[24]
40	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$1.1 \times 10^{-6}$	[24]
41	$O_2^- + N_4^+ \rightarrow N_2 + N_2 + O_2$	$1.1 \times 10^{-6}$	[24]
42	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O + O$	$1.1 \times 10^{-6}$	[24]
43	$O_2^+ + O_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	$2.4 \times 10^{-30}$	[24]
44	$O_4^+ + e \rightarrow O_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-7}$	[24]
45	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$	$2.5 \times 10^{-10}$	[23]
46	$O_4^+ + O \rightarrow O_2^+ + O_3$	$3.0 \times 10^{-10}$	[24]
47	$O_4^+ + O^- \rightarrow O_2 + O_3$	$1.1 \times 10^{-6}$	[24]
48	$H_2O + e \rightarrow H + OH + e$	УБ	[30]
49	$H_2O + e \rightarrow H^- + OH$	УБ	[30]
50	$H_2O + e \rightarrow H_2 + O^-$	УБ	[30]
51	$H_2O + e \rightarrow H_2O^+ + e + e$	УБ	[20]
52	$O + e \rightarrow O(^1D) + e$	УБ	[29]
53	$O_3^- + O^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$3.8 \times 10^{-7}$	[29]
54	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O_3$	$1.0 \times 10^{-7}$	[29]
55	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_3$	$1.1 \times 10^{-6}$	[24]
56	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$5.0 \times 10^{-15}$	[29]
57	$O_3^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + e$	$1.0 \times 10^{-10}$	[29]
58	$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	$5.5 \times 10^{-10}$	[24]
59	$O_2^- + N \rightarrow NO + O + e$	$5.5 \times 10^{-10}$	[24]
60	$O^- + N \rightarrow NO + e$	$2.6 \times 10^{-10}$	[24]
61	$O^- + CO \rightarrow CO_2 + e$	$5.5 \times 10^{-10}$	[31]
62	$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	$1.5 \times 10^{-9}$	[31]
63	$OH^- + N \rightarrow HNO + e$	$1.0 \times 10^{-11}$	[31]
64	$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e$	$2.0 \times 10^{-10}$	[31]
65	$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$	$1.0 \times 10^{-9}$	[24]
66	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$4.0 \times 10^{-12}$	[24]
67	$N_2(E_{sum}) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$	$2.0 \times 10^5$	[24]
68	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2O + O$	$4.6 \times 10^{-15}$	[24]
69	$N_2(a^1\Sigma_u^-) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$2.8 \times 10^{-11}$	[24]

Таблица 1. Окончание

№	Процесс	Константа скорости, с <sup>-1</sup> , см <sup>3</sup> /с, см <sup>6</sup> /с, T = 323 К	Источник
70	$N_2(E_{\text{sum}}) + O_2 \longrightarrow N_2 + O + O$	$3.0 \times 10^{-10}$	[24]
71	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + NO_2 \longrightarrow N_2 + NO + O$	$1.0 \times 10^{-12}$	[24]
72	$N(^2D_0) + O_2 \longrightarrow NO + O(^3P)$	$1.6 \times 10^{-12}$	[23]
73	$N(^2D_0) + O_2 \longrightarrow NO + O(^1D)$	$6.2 \times 10^{-12}$	[23]
74	$N(^2D_0) + N_2 \longrightarrow N(S) + N_2$	$1.5 \times 10^{-15}$	[23]
75	$O + O_2^- \longrightarrow O^- + O_2$	$3.3 \times 10^{-10}$	[29]
76	$O(^1D) + N_2O \longrightarrow NO + NO$	$7.2 \times 10^{-11}$	[24]
77	$O(^1D) + NO \longrightarrow O_2 + N$	$8.5 \times 10^{-11}$	[24]
78	$O(^1D) + NO_2 \longrightarrow O_2 + NO$	$1.4 \times 10^{-10}$	[24]
79	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O + O_2(b^1\Sigma)$	$3.1 \times 10^{-11}$	[24]
80	$O(^1D) + O_2 \longrightarrow O + O_2$	$9.3 \times 10^{-12}$	[24]
81	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow O + O + O_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[24]
82	$O(^1D) + N_2 \longrightarrow O + N_2$	$2.5 \times 10^{-11}$	[24]
83	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	[24]
84	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow O_2(a^1\Delta) + O_2$	$1.5 \times 10^{-11}$	[24]
85	$O(^1D) + O_3 \longrightarrow O_2(b^1\Sigma) + O_2$	$7.8 \times 10^{-12}$	[24]
86	$O(^1D) + H_2O \longrightarrow OH + OH$	$2.0 \times 10^{-10}$	[24]
87	$O(^1D) + CH_4 \longrightarrow CH_3O + H$	$2.5 \times 10^{-11}$	[32]
88	$O(^1D) + CH_4 \longrightarrow CH_3 + OH$	$1.2 \times 10^{-10}$	[33]
89	$O_2(a^1\Delta) + O_2 \longrightarrow O_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-18}$	[29]
90	$O_2(a^1\Delta) + N_2 \longrightarrow O_2 + N_2$	$1.4 \times 10^{-19}$	[29]
91	$O_2(a^1\Delta) + H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O$	$5.6 \times 10^{-18}$	[29]
92	$O_2(b^1\Sigma) + O_2 \longrightarrow O_2 + O_2$	$1.5 \times 10^{-16}$	[29]
93	$O_2(b^1\Sigma) + N_2 \longrightarrow O_2 + N_2$	$2.0 \times 10^{-15}$	[29]
94	$O_2(b^1\Sigma) + O_2 \longrightarrow O_2(a^1\Delta) + O_2$	$4.0 \times 10^{-17}$	[29]
95	$O_2(b^1\Sigma) + H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O$	$5.1 \times 10^{-12}$	[29]
96	$O + O + M \longrightarrow O_2 + M$	$1.0 \times 10^{-32}$	[29]
97	$N_2^+ + N_2 + N_2 \longrightarrow N_4^+ + N_2$	$2.6 \times 10^{-29}$	[34]
98	$N_4^+ + e \longrightarrow N_2 + N_2(E_{\text{sum}})$	$3.0 \times 10^{-7}$	[35]
99	$N_2^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3^+ + N_2$	$1.6 \times 10^{-9}$	[36]
100	$N_4^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3^+ + N_2 + N_2$	$1.2 \times 10^{-9}$	[36]
101	$O_4^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3^+ + O_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{-9}$	[36]
102	$O_2^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3^+ + O_2$	$1.8 \times 10^{-9}$	[36]
103	$O^+ + C_6H_5CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH_3^+ + O$	$1.8 \times 10^{-9}$	[36]
104	$C_6H_5CH_3^+ + e \longrightarrow C_6H_5 + CH_3$	$1.0 \times 10^{-7}$	[36]
105	$C_6H_5CH_3 + e \longrightarrow C_6H_5CH_2 + H + e$	$1.0 \times 10^{-9}$	[13]

\* Константа скорости находится из решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ). Константы процессов приведены в единицах [с<sup>-1</sup>], [см<sup>3</sup>/с] и [см<sup>6</sup>/с] для однопольных, двухпольных и трехпольных процессов соответственно.



пряженности электрического поля  $E/N = 70-100$  Тд.

Кинетическая модель плазмохимического удаления толуола в паузах между импульсами тока (послеразрядная стадия) включает в себя около 300 реакций с участием 90 компонентов, состоящих как из исходных веществ, так и из нарабатанных в разряде радикалов, атомов и молекул азота и кислорода в основном и возбужденных состояниях, продуктов разложения и окисления толуола. Поиск и отбор реакций, участвующих в плазмохимическом процессе разложения толуола, осуществлялся по литературным источникам. Первый шаг разрушения толуола в смеси  $N_2 : O_2$  — взаимодействие молекулы толуола с электронно-возбужденными молекулами и атомами азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ ,  $N(^2D)$ , и атомами кислорода. Эти процессы приводят к наработке атомов водорода  $H$ , радикала  $CH_3$ , а также развалу ароматического кольца (за счет реакции с  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ ). Нароботанные атомы водорода за счет быстрых реакций с атомами кислорода образуют гидроксильный радикал  $OH$ , скорость взаимодействия которого с молекулой толуола примерно на 2 порядка выше, чем скорость аналогичного взаимодействия для атомов кислорода.

Второй шаг в механизме разрушения толуола — взаимодействие его молекулы с нарабатанными гидроксильными радикалами и атомами водорода  $H$ . За счет высокой скорости реакции гидроксильного радикала  $OH$  с молекулой  $C_6H_5CH_3$  даже невысокие по сравнению с  $[O]$  концентрации  $[OH]$  оказывают заметное влияние на кинетику удаления толуола. Радикал  $OH$  в смеси  $N_2 : O_2$  нарабатывается в послеразрядной стадии исключительно за счет плазмохимических реакций между продуктами разложения исходной газовой смеси.

Реакции толуола с метастабильными молекулами и атомами азота обладают высокой скоростью и полностью заканчиваются на первом этапе. Взаимодействие молекул толуола с гидроксильным радикалом происходит по двум каналам:

- 1) отрыв радикалом  $OH$  атома водорода  $H$  от боковой метильной группы  $CH_3$ ;
- 2) присоединение радикала  $OH$  к ароматическому кольцу.

Для условий, реализующихся в неравновесной низкотемпературной плазме, вклад канала 1 не превышает 10%. Поэтому основной канал взаимодействия молекул толуола с радикалом  $OH$  происходит по механизму 2 и приводит к образованию радикала  $C_6H_5OHCH_3$ , который достаточно активно взаимодействует с молекулярным кислородом. Образующийся в результате данного взаимодействия сложный, обогащенный кислородом, пероксидный комплекс  $C_6H_5OHOOSCH_3$ , является нестабильным и легко разрушается при

дальнейшем взаимодействии с молекулярным кислородом.

Следует отметить, что дальнейшие стадии плазмохимического разрушения наработанного пероксидного комплекса не имеют в настоящее время надежного экспериментального подтверждения и носят гипотетический характер. В данной работе выбран дикарбонильный механизм развала пероксидного ароматического комплекса, которому отдают предпочтение большинство исследователей [43, 44]. Константа скорости реакций пероксидного ароматического комплекса с молекулярным кислородом (реакции 117, 130, 131 из табл. 2) авторам не известны. В численных расчетах она варьировалась в пределах  $10^{-15}-10^{-18}$   $cm^3 s^{-1}$ . Верхний предел диапазона варьирования констант выбран равным константе скорости реакции (69), которая надежно определена экспериментально. Результаты моделирования незначительно изменялись при варьировании данных констант из указанного диапазона. Продукты разложения полученного комплекса (карбонилы, дикарбонилы) окисляются до конечных продуктов ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) за счет реакций взаимодействия с атомами кислорода  $O$ , гидроксильным радикалом  $OH$  и радикалом  $HO_2$ .

Одновременно с описанным выше каналом реализуется другой механизм разрушения толуола, связанный с отрывом атома водорода от метильной группы, который приводит к наработке бензила  $C_6H_5CH_2$ . Радикал  $C_6H_5CH_2$  взаимодействует с атомами  $O$  и радикалами  $HO_2$  с образованием бензальдегида  $C_6H_5CHO$ , а также с молекулярным кислородом с образованием пероксидного радикала  $C_6H_5CH_2OO$ . Полученные продукты эффективно окисляются атомами  $O$ , радикалами  $OH$ ,  $HO_2$ , молекулярным кислородом  $O_2$  до  $C_6H_5CO$  и затем до  $C_6H_5$  и  $CO_2$ . Каналы превращений фенильного радикала  $C_6H_5$  в настоящее время достаточно детально изучены в связи с проблемой окисления бензола.

В экспериментах по плазмохимическому разрушению толуола всегда регистрируются нелетучие продукты темно-коричневого цвета в виде отложений на электродных элементах и стенках газоразрядной камеры [9]. Химический анализ этих продуктов показывает, что в их составе содержатся крезолы, нитробензол, бибензил, полиароматические молекулы и т.д. Экспериментальные исследования свидетельствуют, что отложения на электродах и стенках появляются только при длительной работе плазмохимического реактора. Оценки, выполненные с использованием экспериментальных данных [3], показывают, что в нелетучие продукты переходит не более 5% удаленного толуола. В настоящей модели эти каналы трансформации толуола не учитываются.

**Таблица 2.** Основные процессы, включенные в послеразрядную стадию модели. Константы процессов представлены в форме Аррениуса  $k = A(T/298)^n \exp(-E_a/RT)$ , где  $[A] = \text{с}^{-1}$  для однетельных процессов,  $[A] = \text{см}^3/\text{молекула}$  для двухтельных процессов и  $[A] = \text{см}^6/\text{молекула}$  с для трехтельных процессов,  $[T] = \text{К}$ ,  $[E_a] = \text{кДж/моль}$ ,  $R = 8.31 \times 10^{-3} \text{ кДж/моль К}$  – универсальная газовая постоянная

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
1	$\text{N} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
2	$\text{N} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	$3.9 \times 10^{-11}$	0	3.49	[9]
3	$\text{N} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2 + \text{H}$	$10^{-15}$	0	0	[45]
4	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HCN} + \text{CH}$	$2.7 \times 10^{-15}$	0	0	[9]
5	$\text{N} + \text{CH}_2 \longrightarrow \text{CN} + \text{H}_2$	$1.6 \times 10^{-11}$	0	0	[9]
6	$\text{N} + \text{CH} \longrightarrow \text{CN} + \text{H}$	$2.1 \times 10^{-11}$	0	0	[9]
7	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$7.8 \times 10^{-14}$	0	0	[24]
8	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$2.5 \times 10^{-12}$	0	0	[24]
9	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N} + \text{NO}$	$10^{-11}$	0	0	[9]
10	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	Данная работа
11	$\text{N}_2(\text{a}^1\Sigma_u^-) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	Данная работа
12	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{H} + \text{N}_2$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	Данная работа
13	$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	Данная работа
14	$\text{N}_2(\text{E}_{\text{sum}}) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$3.0 \times 10^{-10}$	0	0	[46]
15	$\text{O} + \text{NO} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$1.03 \times 10^{-30}$	-2.87	6.49	[45]
16	$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{N}_2$	$9.02 \times 10^{-31}$	-2.0	0	[45]
17	$\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$8.0 \times 10^{-12}$	0	17.13	[45]
18	$\text{O} + \text{H} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{N}_2$	$4.36 \times 10^{-32}$	-1.0	0	[45]
19	$\text{O} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1.4 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
20	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$	$3.49 \times 10^{-12}$	1.5	7.07	[45]
21	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{HCOO}$	$1.5 \times 10^{-11}$	0	18.96	[45]
22	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{HCO}$	$1.78 \times 10^{-11}$	0.57	11.56	[45]
23	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	0	[9]
24	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
25	$\text{O} + \text{CH}_3\text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$2.56 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
26	$\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{H}$	$2.75 \times 10^{-10}$	0	0	[9]
27	$\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{OH}$	$5.2 \times 10^{-15}$	1.21	10.7	[9]
28	$\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{OH}$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	7.57	[45]
29	$\text{O}(\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$7.2 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
30	$\text{O}(\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$4.4 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
31	$\text{O}(\text{D}) + \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_2(\text{a}^1\Delta) + \text{O}_2$	$2.65 \times 10^{-10}$	0	0	[9]
32	$\text{O}(\text{D}) + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{OH} + \text{CH}_3$	$1.13 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
33	$\text{O}_3 + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta) \longrightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	$5.2 \times 10^{-11}$	0	23.61	[45]
34	$\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-12}$	0	10.89	[45]
35	$\text{O}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-10}$	0	3.91	[45]
36	$\text{O}_3 + \text{OH} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	7.82	[45]
37	$\text{O}_3 + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$2.61 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
38	$\text{O}_3 + \text{HCO} \longrightarrow \text{H} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$	$8.3 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
39	$\text{OH} + \text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	0	11.64	[45]
40	$\text{O}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{N}_2$	$4.4 \times 10^{-30}$	-0.09	0.2	[9]

Таблица 2. Продолжение

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
41	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$6.18 \times 10^{-13}$	2.0	10.64	[45]
42	$\text{OH} + \text{HCN} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CN}$	$1.2 \times 10^{-13}$	0	3.3	[9]
43	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	$5.79 \times 10^{-13}$	2.98	-14.55	[45]
44	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCOOH}$	$2.0 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
45	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
46	$\text{OH} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}$	$4.5 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
47	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCO}$	$1.5 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
48	$\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OHCH}_3 + \text{N}_2$	$1.5 \times 10^{-31}$	0	-1.5	[9]
49	$\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$2.6 \times 10^{-13}$	1.0	3.65	[9]
50	$\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^{-11}$	0	0	[9]
51	$\text{H} + \text{HCN} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{N}_2$	$7.75 \times 10^{-31}$	-2.73	32.09	[45]
52	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$6.29 \times 10^{-29}$	-1.8	0	[45]
53	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{N}_2$	$5.47 \times 10^{-32}$	-1.8	0	[45]
54	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	$1.44 \times 10^{-11}$	0	14.5	[45]
55	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
56	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
57	$\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$2.16 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
58	$\text{CH} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
59	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	3.3	[9]
60	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{N}_2$	$3.6 \times 10^{-31}$	-2.35	5.5	[9]
61	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CH}_3\text{O}$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
62	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2$	$2.5 \times 10^{-31}$	-2.18	3.1	[9]
63	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{N}_2$	$2.6 \times 10^{-30}$	-2.9	0	[45]
64	$\text{NO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	$2.5 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
65	$\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{N}_2$	$2.81 \times 10^{-29}$	-4.5	0	[45]
66	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OO}$	$9.7 \times 10^{-15}$	0	-5.20	[45]
67	$\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO}$	$7.61 \times 10^{-14}$	0	-1.58	[45]
68	$\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$	$3.7 \times 10^{-14}$	0	3.8	[9]
69	$\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OHCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OHCH}_3\text{OO}$	$3.7 \times 10^{-15}$	0	0	[45]
70	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
71	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
72	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OOH}$	$3.8 \times 10^{-13}$	0	-6.49	[45]
73	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$4.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
74	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H} + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[9]
75	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.7 \times 10^{-14}$	0	-3.0	[9]
76	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$7.4 \times 10^{-13}$	0	4.32	[45]
77	$\text{HOCH}_2\text{OO} + \text{HOCH}_2\text{OO} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_2\text{OHONH} + \text{O}_2$	$5.7 \times 10^{-14}$	0	-6.24	[45]
78	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{O}_2 + \text{H}_2$	$1.38 \times 10^{-14}$	0	13.9	[9]
79	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.38 \times 10^{-14}$	0	13.9	[9]
80	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{N}_2$	$5.6 \times 10^{-34}$	-2.80	0	[45]
81	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2$	$6.9 \times 10^{-34}$	-1.25	0	[24]
82	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
83	$\text{H} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$2.51 \times 10^{-10}$	0	111	[45]
84	$\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$	$2.81 \times 10^{-11}$	0	220	[45]
85	$\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]

Таблица 2. Продолжение

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
86	$O_2 + HCO \rightarrow CO + HO_2$	$5.89 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
87	$C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$	$3.65 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
88	$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	$6.04 \times 10^{-33}$	0	0	[45]
89	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(E_{sum}) + N_2$	$4.5 \times 10^{-10}$	0	0	[24]
90	$C_6H_5CH_3 + H \rightarrow C_6H_6 + CH_3$	$1.35 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
91	$C_6H_5CH_3 + N(^2D_0) \rightarrow$ продукты	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[47]
92	$C_6H_6 + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow$ продукты	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
93	$N(^2D_0) + N_2 \rightarrow N + N_2$	$1.7 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
94	$C_6H_5CO + O \rightarrow C_6H_5 + CO_2$	$2.32 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
95	$C_6H_5CO + H \rightarrow C_6H_5CHO$	$4.98 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
96	$N_2(a^1\Sigma_u^-) + O_2 \rightarrow O + O + N_2$	$2.8 \times 10^{-11}$	0	0	[23]
97	$N + O + N_2 \rightarrow NO + N_2$	$1.0 \times 10^{-32}$	-0.5	0	[24]
98	$OH + N \rightarrow NO + H$	$4.8 \times 10^{-11}$	0	0	[24]
99	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$2.9 \times 10^{-11}$	0	-1.7	[24]
100	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-13}$	0	10.4	[24]
101	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$8.7 \times 10^{-12}$	0	-2.0	[24]
102	$N + O_2 \rightarrow NO + O$	$3.3 \times 10^{-12}$	1.0	26.0	[24]
103	$H + NO + N_2 \rightarrow HNO + N_2$	$2.1 \times 10^{-32}$	0	-2.5	[24]
104	$H + NO_2 \rightarrow OH + NO$	$8.0 \times 10^{-11}$	0	0	[24]
105	$OH + OH \rightarrow O + H_2O$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	-4.57	[24]
106	$OH + NO + N_2 \rightarrow HNO_2 + N_2$	$6.6 \times 10^{-31}$	-2.4	0	[24]
107	$OH + NO_2 + O_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$1.8 \times 10^{-30}$	-2.9	0	[24]
108	$OH + HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$	$1.8 \times 10^{-11}$	0	-3.2	[24]
109	$OH + N_2O \rightarrow HNO + NO$	$3.8 \times 10^{-17}$	0	0	[24]
110	$OH + O \rightarrow H + O_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	0	-0.9	[24]
111	$OH + HNO \rightarrow NO + H_2O$	$7.1 \times 10^{-11}$	0	0	[24]
112	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$7.7 \times 10^{-12}$	0	8.3	[24]
113	$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	$1.5 \times 10^{-14}$	0	-5.9	[24]
114	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$1.6 \times 10^{-11}$	0	38	[24]
115	$O(^1D) + H_2O \rightarrow O + H_2O$	$1.2 \times 10^{-11}$	0	0	[24]
116	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2.2 \times 10^{-10}$	0	0	[24]
117	$C_6H_5OHCH_3OO + O_2 \rightarrow OOC_6H_5OHCH_3OO$	$8.5 \times 10^{-16}$	0	0	Данная работа
118	$C_2H_2O_2 + OH \rightarrow HCOOH + HCO$	$7.0 \times 10^{-12}$	0	0	[48]
119	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$4.2 \times 10^{-11}$	0	2.9	[24]
120	$H + OH + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$	$4.3 \times 10^{-31}$	0	0	[24]
121	$C_6H_5CH_2 + O \rightarrow C_6H_5 + CH_2O$	$5.5 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
122	$C_5H_5 + O \rightarrow CO + C_4H_5$	$2.4 \times 10^{-11}$	-0.28	2.0	[49]
123	$CH_3 + O \rightarrow CH_3O$	$1.22 \times 10^{-10}$	0.05	-0.57	[45]
124	$CH_3 + O \rightarrow CO + H_2 + H$	$6.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
125	$C_4H_2 + O \rightarrow CO + C_3H_2$	$3.0 \times 10^{-12}$	0	0	[50]
126	$C_3H_3 + O \rightarrow C_3H_2 + OH$	$5.3 \times 10^{-12}$	0	0	[51]
127	$C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5O + H$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0	[50]
128	$C_6H_6 + OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O$	$2.78 \times 10^{-14}$	4.1	-1.26	[45]
129	$C_6H_6 + O \rightarrow C_6H_5O + H$	$4.0 \times 10^{-11}$	0	19.5	[52]

Таблица 2. Продолжение

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
130	$\text{OOC}_6\text{H}_5\text{OHCH}_3\text{OO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCCHO} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}$	$1.0 \times 10^{-16}$	0	0	Данная работа
131	$\text{OOC}_6\text{H}_5\text{OHCH}_3\text{OO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}$	$1.0 \times 10^{-16}$	0	0	Данная работа
132	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCOCO}$	$1.1 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
133	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{HCO}$	$5.98 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
134	$\text{CH}_3\text{COCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{CO}$	$1.2 \times 10^{10}$	0	11.7	[45]
135	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow$ продукты	$4.5 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
136	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow$ продукты	$5.6 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
137	$\text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	$7.31 \times 10^{12}$	0	59.7	[45]
138	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
139	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$7.37 \times 10^{-14}$	0	-4.51	[45]
140	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
141	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow$ продукты	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
142	$\text{HCO} + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}$	$1.5 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
143	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}$	$5.4 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
144	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
145	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$1.9 \times 10^{-33}$	0	-8.15	[45]
146	$\text{OH} + \text{OH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{N}_2$	$6.9 \times 10^{-31}$	0	0	[45]
147	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HNO}_3$	$1.9 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
148	$\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
149	$\text{HO}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[53]
150	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4.2 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
151	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{HCO}$	$6.08 \times 10^{12}$	0	59.41	[45]
152	$\text{HCOCO} \rightarrow \text{CO} + \text{HCO}$	$1.4 \times 10^{12}$	0	26.27	[45]
153	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCCO} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_3$	$1.66 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
154	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
155	$\text{CH}_3\text{COCCHO} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow$ продукты	$9.4 \times 10^{-13}$	0	-6.49	[45]
156	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{OH}$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	7.57	[45]
157	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5$	$2.3 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
158	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{H} + \text{NCO}$	$4.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
159	$\text{O} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$	$6.5 \times 10^{-11}$	-1.14	0	[45]
160	$\text{H} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	$2.2 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
161	$\text{CN} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NCO}$	$8.05 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
162	$\text{H} + \text{HCCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_2$	$1.7 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
163	$\text{O} + \text{HCCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
164	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCCO}$	$1.91 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
165	$\text{CH}_3\text{COCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCOO}_2$	$5.1 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
166	$\text{CH}_3\text{COCOO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.0 \times 10^2$	0	0	[45]
167	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	$3.0 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
168	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3 + \text{NO}$	$1.66 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
169	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCOCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[48]
170	$\text{NCO} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{N}_2$	$5.0 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
171	$\text{O} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$1.2 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
172	$\text{C}_2\text{O} + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{CO}$	$5.5 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
173	$\text{C}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	$8.6 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
174	$\text{C}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}$	$2.2 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
175	$\text{NO} + \text{HCCO} \rightarrow \text{CO} + \text{HCNO}$	$1.4 \times 10^{-11}$	0	-2.66	[45]

Таблица 2. Продолжение

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
176	$\text{NO} + \text{NCO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2\text{O}$	$3.3 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
177	$\text{O}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$4.0 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
178	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	$6.6 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
179	$\text{CH} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{NH}$	$2.0 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
180	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
181	$\text{HCO} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
182	$\text{HCO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}$	$1.35 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
183	$\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$1.5 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
184	$\text{HCO} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}_2$	$3.64 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
185	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$4.4 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
186	$\text{CN} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{N}$	$1.45 \times 10^{-10}$	-0.18	0	[45]
187	$\text{CN} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2\text{O}$	$7.1 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
188	$\text{CN} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{N}_2$	$1.6 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
189	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}$	$1.4 \times 10^{-10}$	0	0	[54]
190	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\text{O} + \text{CO}$	$4.2 \times 10^{-11}$	0	19.6	[54]
191	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{H}$	$2.5 \times 10^{-11}$	0	18.9	[54]
192	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}$	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[54]
193	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2$	$3.3 \times 10^{-12}$	0	13.4	[54]
194	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.5 \times 10^{-13}$	2.0	16.7	[54]
195	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	$2.3 \times 10^{-11}$	0	61	[54]
196	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[55]
197	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCCO} + \text{CO} + \text{CO}$	$1.6 \times 10^{-10}$	0	0	[55]
198	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$4.35 \times 10^{-13}$	2.0	-5.49	[45]
199	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$8.3 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
200	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{CO}$	$1.5 \times 10^{-10}$	0	0	[56]
201	$\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6$	$1.51 \times 10^{-10}$	0.2	-0.48	[45]
202	$\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	$1.14 \times 10^{-13}$	0.5	15.46	[45]
203	$\text{C}_4\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$	$9.96 \times 10^{-11}$	0	7.48	[45]
204	$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{HCO}$	$3.72 \times 10^{-14}$	2.19	0.16	[45]
205	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5 + \text{CO}_2$	$1.7 \times 10^{-11}$	0	0	[54]
206	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3$	$6.19 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
207	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_3\text{O}$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
208	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$2.09 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
209	$\text{HOCH}_2\text{OO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	$3.6 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
210	$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$6.6 \times 10^{-11}$	0	0	[57]
211	$\text{C}_4\text{H}_3 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	$3.0 \times 10^{-11}$	0	0	[50]
212	$\text{C}_4\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{HCOO}$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[50]
213	$\text{C}_4\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11}$	0	0	[50]
214	$\text{C}_4\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}_2$	$4.2 \times 10^{-11}$	0	0	[50]
215	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{HCO}$	$3.4 \times 10^{-11}$	0	9.6	[58]
216	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}_2$	$2.9 \times 10^{-12}$	0	5.6	[58]
217	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$3.3 \times 10^{-11}$	0	0	[58]
218	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$1.0 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
219	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{C}_3\text{H}_2$	$5.0 \times 10^{-12}$	0	0	[58]
220	$\text{C}_4\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HCCO} + \text{C}_2\text{H}$	$1.6 \times 10^{-11}$	0	0	[58]
221	$\text{C}_4\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_3 + \text{H}_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	2	62.7	[50]

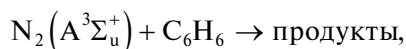
Таблица 2. Окончание

№	Процесс	$A$	$n$	$E_a$	Источник
222	$C_4H_4 + OH \rightarrow C_4H_3 + H_2O$	$1.1 \times 10^{-12}$	2	20.7	[50]
223	$C_6H_5OH + C_4H_5 \rightarrow C_6H_5O + C_4H_6$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[59]
224	$C_4H_4O_2 + OH \rightarrow C_3H_4O + COOH$	$5.2 \times 10^{-11}$	0	0	[48]
225	$C_3H_4O \rightarrow C_2H_4 + CO$	$1.0 \times 10^9$	0	0	[45]
226	$C_4H_4O_2 + OH \rightarrow C_2H_2O + C_2H_3O_2$	$5.2 \times 10^{-11}$	0	0	[48]
227	$C_2H_3O_2 \rightarrow CO_2 + CH_3$	$5.3 \times 10^3$	0	0	[45]
228	$COOH + O_2 \rightarrow CO_2 + HO_2$	$2.1 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
229	$C_2H_2 + COOH \rightarrow CO_2 + C_2H_3$	$3.0 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
230	$C_2H_4 + COOH \rightarrow CO_2 + C_2H_5$	$1.0 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
231	$COOH + O \rightarrow CO_2 + OH$	$1.44 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
232	$COOH + OH \rightarrow CO_2 + H_2O$	$1.0 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
233	$C_2H_2O_2 + OH \rightarrow CO + HCO + H_2O$	$7.0 \times 10^{-12}$	0	0	[48]
234	$C_2H_2O_2 + H \rightarrow H_2 + HCOCO$	$5.98 \times 10^{-14}$	0	0	[48]
235	$C_2H_2O_2 + H \rightarrow CH_2O + HCO$	$5.98 \times 10^{-14}$	0	0	[48]
236	$C_2H_2O_2 + HO_2 \rightarrow HCO + CH_2O_3$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[48]
237	$C_2H_2O_2 + HO_2 \rightarrow HCO + H_2O_2 + CO$	$5.0 \times 10^{-16}$	0	0	[48]
238	$C_6H_5CHO + OH \rightarrow$ продукты	$1.4 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
239	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$9.6 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
240	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$1.4 \times 10^{-10}$	0	0	[45]
241	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2O + H_2$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
242	$CH_3O + NO_3 \rightarrow CH_2O + HNO_3$	$1.5 \times 10^{-12}$	0	0	[45]
243	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_2O + H_2$	$1.5 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
244	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	$1.5 \times 10^{-12}$	1.55	1.79	[45]
245	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_2O + CH_2$	$9.7 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
246	$C_2H_4 + OH \rightarrow CH_3 + CH_2O$	$1.66 \times 10^{-12}$	0	-3.8	[53]
247	$HCO + HCO \rightarrow CH_2O + CO$	$4.48 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
248	$C_4H_6 + O \rightarrow C_3H_4 + CH_2O$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[60]
249	$C_4H_6 + OH \rightarrow C_3H_5 + CH_2O$	$1.7 \times 10^{-12}$	0	0	[60]
250	$HNO_2 + O_3 \rightarrow HNO_3 + O_2$	$5.0 \times 10^{-19}$	0	0	[45]
251	$H_2O_2 + NO_3 \rightarrow HO_2 + HNO_3$	$2.0 \times 10^{-15}$	0	0	[45]
252	$CH_3CHO + NO_3 \rightarrow CH_3CO + HNO_3$	$2.1 \times 10^{-15}$	0	0	[45]
253	$HNO_2 + O \rightarrow HNO_3$	$1.0 \times 10^{-15}$	0	0	[45]
254	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3ONO_2$	$3.0 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
255	$C_2H_3O_2 \rightarrow CO + CH_3O$	$3.0 \times 10^4$	0	0	[45]
256	$C_2H_3O_2 + CH_3O \rightarrow CH_2O + C_2H_4O_2$	$3.79 \times 10^{-11}$	0	0	[45]
257	$CH_3O + NO_2 \rightarrow CH_3ONO_2$	$2.41 \times 10^{-11}$	-0.88	0	[45]
258	$C_4H_4 + O \rightarrow CH_2O + C_3H_2$	$4.98 \times 10^{-11}$	0	7.57	[48]
259	$C_4H_5 + O_2 \rightarrow C_4H_4 + HO_2$	$2.0 \times 10^{-13}$	0	0	[59]
260	$C_3H_2 + O \rightarrow C_2H + HCO$	$1.1 \times 10^{-10}$	0	0	[51]
261	$C_3H_2 + O \rightarrow C_2H_2 + CO$	$1.7 \times 10^{-10}$	0	0	[50]
262	$C_3H_2 + OH \rightarrow C_2H_2 + HCO$	$8.3 \times 10^{-11}$	0	0	[50]
263	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$5.0 \times 10^{-12}$	2	58.5	[50]
264	$C_2H_2 + O \rightarrow C_2H_2O$	$2.16 \times 10^{-13}$	0	0	[45]
265	$O_2 + HOCH_2O \rightarrow H_2O + HCOOH$	$3.5 \times 10^{-14}$	0	0	[45]
266	$HOCH_2OO + HOCH_2OO \rightarrow HOCH_2O + HOCH_2O + O_2$	$5.5 \times 10^{-12}$	0	0	[45]

Перечень реакций, включенных в описанные выше механизмы трансформации толуола, приведен в табл. 2. В разработанной модели обратные реакции не учитываются. Это связано в основном с отсутствием сведений о термодинамических функциях большинства промежуточных продуктов разложения толуола. Проведенные оценки возможного влияния обратных реакций на эффективность удаления толуола показали, что при температуре газа 323 К роль обратных реакций незначительна. Далее по тексту все ссылки на номера реакций относятся к табл. 2.

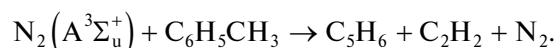
Одна из целей настоящей работы – выяснение роли метастабильных электронно-возбужденных молекул и атомов азота в механизме плазмохимического разложения толуола. Результаты экспериментальных работ [9, 10] демонстрируют достаточно высокую эффективность разрушения  $C_6H_5CH_3$  в азотной газоразрядной плазме. Проведение экспериментов по удалению толуола в максимально упрощенных экспериментальных условиях, в которых число активных компонентов невелико и допускается однозначная интерпретация полученных результатов, является весьма ценным, так как позволяет наиболее надежно идентифицировать каналы конверсии  $C_6H_5CH_3$  и выбрать константы скоростей основных реакций. Кроме того, как отмечалось выше, молекулярный азот является основным компонентом большинства загрязненных газовых потоков, в который поступает значительная часть вложенной газоразрядной энергии, поэтому есть основания полагать, что возбужденный азот вносит заметный вклад в разрушение толуола и в этих условиях. Учитывая важность электронно-возбужденного азота как резервуара запасенной внутренней энергии, остановимся более подробно на особенностях его взаимодействия с толуолом.

Список основных реакций, описывающих плазмохимическую модель разрушения толуола в плазме чистого азота, состоит из процессов № 10–13, 90, 91. За основу кинетической модели были взяты процессы с участием толуола, приведенные в работе [9]. В приведенном списке необходимо обратить внимание, прежде всего, на реакции метастабильных электронно-возбужденных молекул азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  с толуолом (10–13), с которых начинается процесс конверсии толуола и которые вносят основной вклад в его удаление. Следует отметить, что в настоящее время экспериментально исследована реакция  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с другим ароматическим углеводородом – бензолом  $C_6H_6$  [60, 61]:



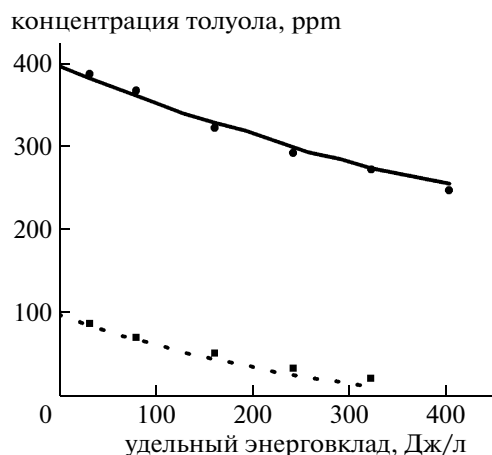
и нам не известны прямые экспериментальные доказательства протекания реакций (10–13). Включение реакций (10–13) в механизм разруше-

ния толуола базируется на известном экспериментальном факте, что скорость реакций тушения состояния  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  углеводородами одного гомологического ряда возрастает по мере их усложнения. Наличие в составе побочных продуктов разложения толуола метана  $CH_4$  и цианистого водорода  $HCN$  свидетельствует в пользу реакций (10, 12, 13), в которых происходит наработка атомов Н и метильной группы  $CH_3$ . Относительную вероятность реакций (10, 12, 13) можно оценить, исходя из экзотермического эффекта реакций. По-видимому, наибольшую вероятность имеет реакция (12), экзотермический эффект которой 2.3 эВ наибольший. Реакции (10, 13) имеют примерно одинаковую вероятность, так как их экзотермические эффекты близки и равны 1.7 и 1.3 эВ соответственно. Однако различия между константами скорости реакций (10, 13) и реакции (12) не должны быть существенными, поскольку все эти реакции сильно экзотермичны. В наших расчетах они принимаются равными друг другу. Нарботка заметного количества ацетиленов  $C_2H_2$  на выходе плазмохимического реактора указывает на то, что при конверсии  $C_6H_5CH_3$  происходят реакции с разрывом бензольного кольца. В работе [9] в качестве такой реакции предлагается следующая реакция:



Однако, несмотря на то, что запаса электронной энергии молекулы  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  достаточно для преодоления энергетического барьера реакции, анализ исходных и конечных продуктов этой реакции свидетельствует о ее малой вероятности вследствие несохранения спина. В данной работе в качестве реакции с разрывом бензольного кольца предлагается реакция (11), в которой молекула азота в метастабильном триплетном состоянии  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  заменена на молекулу в метастабильном синглетном состоянии  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , с константой скорости, равной константе скорости реакций (10, 12, 13). Абсолютные значения констант скоростей реакций (10–13) приняты равными  $0.25k_b$ , где  $k_b$  – константа скорости  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  с бензолом. Реакции молекул  $C_6H_5CH_3$  с атомами водорода Н (90) и азота N (91) вносят заметно меньший вклад в удаление толуола по сравнению с реакциями (10–13): их вклад не превышает 10 и 5% соответственно. Однако их включение в механизм конверсии толуола улучшает совпадение результатов численного моделирования с экспериментальными данными. Вклад ион-молекулярных реакций в удаление толуола не превышает 0.5% от вклада реакций (10–13). Реакции пулинга (89) оказывают заметное влияние на баланс молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  лишь при невысоких концентрациях толуола.





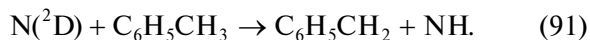
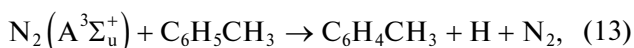
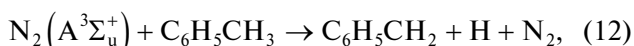
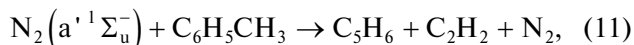
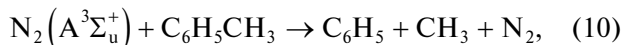
**Рис. 1.** Зависимость концентрации толуола на выходе реактора от удельного энерговыклада:  $[C_6H_5CH_3]_0 = 100$  ppm (квадраты) и  $400$  ppm (кружки),  $T = 323$  К. Точки – эксперимент [9], линии – результаты моделирования (сплошная –  $400$  ppm, пунктирная –  $100$  ppm).

Численные расчеты выполнялись с помощью программы Chemical Workbench [63], которая позволяет проводить совместное решение уравнений химической и ион-молекулярной кинетики, уравнения Больцмана для функции распределения электронов по энергии и уравнения для поступательной температуры газа.

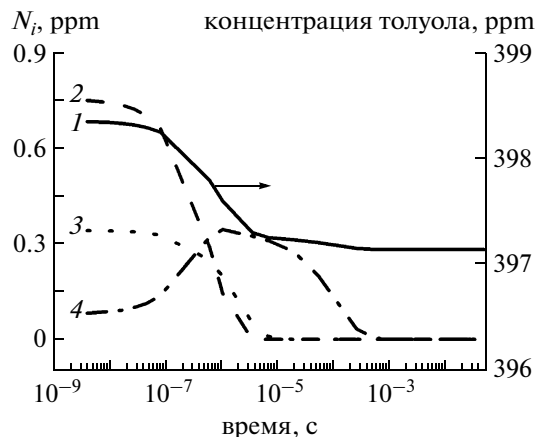
### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ, СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

#### *Плазмохимическое разрушение толуола в чистом азоте*

Основные первичные каналы разрушения толуола, инициируемые азотной плазмой, связаны с реакциями  $C_6H_5CH_3$  с метастабильными электронно-возбужденными молекулами  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ . Атомы Н и N вносят незначительный вклад в удаление  $C_6H_5CH_3$ . Приведем здесь эти реакции



Сравнение результатов численного моделирования с экспериментальными данными [9] проводилось как по степени удаления толуола, так и



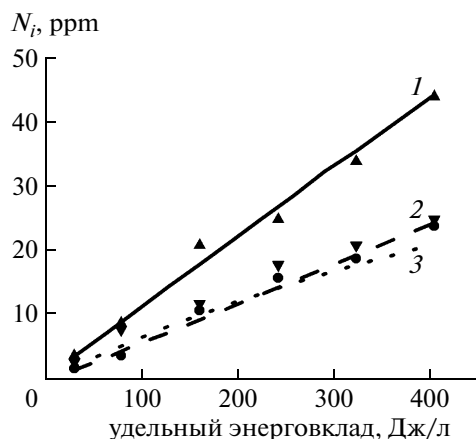
**Рис. 2.** Расчетная временная динамика толуола и активных компонентов азота в послеразрядной стадии второго импульса тока. Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К, удельный энерговыклад  $3.25$  Дж/л: 1 – толуол, 2 –  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , 3 –  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , 4 – Н.

по составу и концентрациям побочных продуктов в зависимости от энерговыклада в разряд при различных величинах приведенного электрического поля  $E/N$  из диапазона  $E/N = 70 - 100$  Тд. На рис. 1 приведено сопоставление результатов численных расчетов с экспериментальными данными [9] по удалению  $C_6H_5CH_3$  в зависимости от энерговыклада при двух значениях начальной концентрации толуола. Численные расчеты показали, что результаты моделирования с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные данные при  $E/N = 70$  Тд.

На рис. 2 представлена расчетная динамика концентрации толуола в послеразрядной стадии второго импульса тока. Здесь же приведены концентрации  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  и атомов водорода Н. Эти частицы определяют главные каналы разрушения  $C_6H_5CH_3$  (атомы азота N вносят существенно меньший вклад). Как видно из представленных результатов, в динамике разрушения толуола присутствуют две характерные стадии: быстрая (характерное время  $\approx 5$  мкс), в течение которой происходит основное удаление толуола, и медленная – с характерным временем  $\approx 100$  мс, вносящая существенно меньший вклад в разрушение  $C_6H_5CH_3$ .

Сравнение динамики разрушения толуола с поведением основных активных компонентов азота (рис. 2) показывает, что все активные молекулярные азотные компоненты расходуются на стадии быстрого удаления (до 5 мкс).

Медленное удаление толуола на временах  $t > 5$  мкс обусловлено в основном наработанными в реакциях атомами водорода (реакция (90)). Из рис. 2



**Рис. 3.** Зависимость концентрации побочных продуктов на выходе реактора от удельного энерговклада:  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm,  $T = 323$  К. Маркеры – экспериментальные данные [9], линии – результаты моделирования: 1(▲, –) –  $C_2H_2$ ; 2(▼, ---) – HCN; 3(●, ...) –  $CH_4$ .

видно, что при начальной концентрации толуола 400 ppm более 95% наработанных молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ , расходуется на разрушение молекул толуола, в то время как реакция пулинга (89) оказывает незначительное влияние на баланс  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ . Энергетическая цена  $\varepsilon$  удаления одной молекулы толуола, полученная в численных расчетах, оказалась равной  $\varepsilon \approx 1150$  эВ/молекулу. Эта величина достаточно близка к экспериментально измеренной  $\varepsilon \approx 1200$  эВ/молекулу [9].

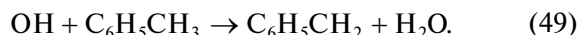
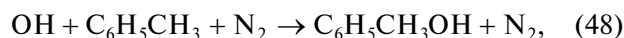
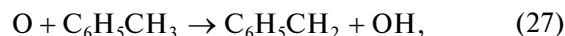
На рис. 3 представлены результаты численного моделирования наработки некоторых вторичных продуктов разложения толуола при начальной концентрации  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm и проводится их сравнение с экспериментальными данными. Как видно из рис. 3, наблюдается достаточно хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных [9].

Среди представленных на рис. 3 результатов отметим, прежде всего, линейный рост ацетилена  $C_2H_2$  при увеличении энерговклада. Такое поведение  $C_2H_2$  указывает на то, что в газоразрядной плазме азота эффективно протекают реакции с разрывом бензольного кольца и что нарабатывающийся ацетилен слабо разрушается в разряде. Анализ расчетной динамики роста  $C_2H_2$  в послеразрядной стадии каждого импульса тока показывает, что увеличение концентрации ацетилена хорошо коррелирует со стадией быстрого разрушения  $C_6H_5CH_3$ . Установленная корреляция свидетельствует в пользу того, что предложенная в модели реакция (11), протекающая с разрывом бензольного кольца и ведущая к быстрому образованию  $C_2H_2$ , действительно имеет место. Дру-

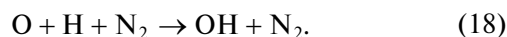
гие реакции образования ацетилена, (58, 59) в условиях эксперимента, имеют заметно меньшие скорости протекания [9]. Аналогичные выводы можно сделать и в отношении метана. Основной канал производства  $CH_4$  связан с реакцией (52), которая протекает между продуктами разложения толуола H и  $CH_3$ , наработанными в реакциях (10, 12, 13). Это означает, что предложенная схема разрушения толуола метастабильными молекулами  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  соответствует реальным процессам. В соответствии с экспериментом кинетическая модель предсказывает наработку цианистого водорода HCN при разложении толуола в плазме азота. Это вещество достаточно токсично, поэтому его генерация крайне нежелательна в технологиях газоочистки. Анализ кинетики образования и разрушения HCN, выполненный в рамках разработкой модели, позволил определить условия процесса очистки, при которых выход HCN полностью подавляется.

#### Разрушение и окисление толуола в смеси молекулярного азота и кислорода

В газовой смеси  $N_2 : O_2$  к реакциям разрушения толуола (10–13), протекающим в азотной плазме, добавляются следующие каналы:



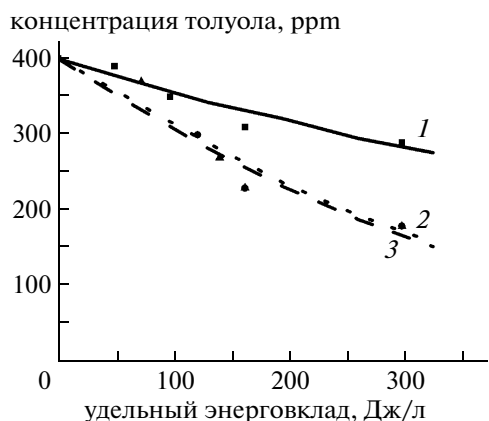
Отметим, что исходная газовая смесь не содержит пары воды  $H_2O$ , поэтому гидроксильный радикал OH нарабатывается в плазмохимических реакциях между продуктами разложения толуола и атомами кислорода. Основным каналом наработки гидроксильного радикала OH является реакция (18)



Радикал OH, помимо реакции (18), нарабатывается еще в ряде реакций между продуктами плазмохимических превращений (см. табл. 2), однако именно реакция (18), по результатам численных расчетов, дает основной вклад в генерацию OH.

Степень ионизации плазмы в диэлектрическом барьерном разряде в газовой смеси  $N_2 : O_2$  атмосферного давления находится в диапазоне  $10^{-7} - 10^{-6}$  [22]. В этом случае, как показали наши расчеты, ионно-молекулярные реакции, также как и прямой электронный удар, не оказывают заметного влияния на механизм разрушения толуола.

На рис. 4 представлены результаты численного моделирования степени удаления толуола в зависимости от энерговклада в газовой смеси  $N_2 : O_2$  при трех значениях концентрации кислорода



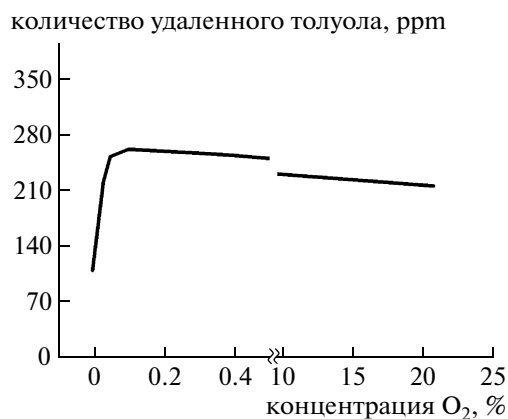
**Рис. 4.** Зависимость концентрации толуола на выходе плазмохимического реактора от удельного энергозатрата при различном содержании кислорода в газовой смеси. Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К. Маркеры – эксперимент [9], линии – результаты численного моделирования: 1(–, ■) – 0%  $O_2$ , 2(---, ●) – 1.5%  $O_2$ , 3(— · —, ▲) – 10%  $O_2$ .

$[O_2] = 0\%$  (чистый азот), 1.5% и 10% и начальной концентрации толуола 400 ppm. Здесь же для сравнения приведены экспериментальные результаты [9].

Видно, что результаты численного моделирования с хорошей точностью воспроизводят экспериментальные данные. Следует, однако, отметить, что для достижения соответствия между результатами численного моделирования и экспериментом по степени удаления толуола при концентрации кислорода  $[O_2] = 10\%$  величину приведенного электрического поля в плазменном канале вторичного стримера, где, согласно модели, происходит основная наработка химически активных частиц, необходимо было увеличить с 70 Тд (чистый азот и смесь  $N_2 : O_2$  с  $[O_2] = 1.5\%$ ) до 80 Тд. Это значение  $E/N$  хорошо согласуется с результатами [40]. Энергетическая цена удаления одной молекулы толуола при наличии кислорода в газовой смеси существенно снижается по сравнению с чистым азотом и при  $[O_2] = 1.5\%$  и 10% оказывается равной 350 эВ/молекула.

На рис. 5 представлены результаты численного моделирования, демонстрирующие зависимость эффективности удаления толуола от процентного содержания кислорода в газовой смеси при фиксированном энергозатрате в газ. Полученные результаты представляются, на первый взгляд, весьма неожиданными.

Как хорошо видно из представленных результатов, модель предсказывает немонотонную зависимость эффективности удаления толуола от концентрации кислорода  $[O_2]$  – существует оптимальная концентрация  $[O_2]_{\text{опт}}$ , при которой коли-



**Рис. 5.** Зависимость эффективности удаления толуола от содержания кислорода в газовой смеси. Начальная концентрация  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К, удельный энергозатрат  $Q = 325$  Дж/л.

чество удаленного толуола максимально. Энергетическая цена удаления одной молекулы толуола при оптимальной концентрации  $[O_2]$  ( $[O_2]_{\text{опт}} = 0.1\%$  при  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm) снижается с 350 эВ/молекула при  $[O_2] = 10\%$  до 230 эВ/молекула. В работе [9] эксперименты по удалению толуола проводились только при  $[O_2] = 0, 1.5$  и 10%, при этом эффективность удаления  $C_6H_5CH_3$  оказалась примерно одинаковой при  $[O_2] = 1.5\%$  и 10% (рис. 4), поэтому наличие оптимальной концентрации кислорода  $[O_2]_{\text{опт}}$  не зафиксировано. В то же время в работе [10] экспериментально показано, что эффективность удаления толуола в БР в газовой смеси  $N_2 : O_2$  при  $[O_2] = 2\%$  выше, чем при  $[O_2] = 20\%$ . Отметим, что в [10] количество удаленного  $C_6H_5CH_3$  и в чистом азоте ( $[O_2] = 0\%$ ) оказалось выше, чем в сухом воздухе ( $[O_2] = 20\%$ ). На основе полученных результатов в [10] сделано предположение, что концентрация кислорода  $[O_2] = 2\%$  является оптимальной для удаления толуола. Обратим внимание, что в отличие от [10], в экспериментах [9], также как и в наших численных расчетах (рис. 5) добавка кислорода к азоту всегда приводила к увеличению эффективности удаления толуола.

Влияние молекулярного кислорода на эффективность удаления толуола может происходить по нескольким каналам. Так как кислород, в отличие от азота, является электроотрицательным газом, то добавка кислорода в исходную газовую смесь приводит к возникновению дополнительных каналов гибели электронов и появлению новых сортов ионов в плазме. Если содержание кислорода превышает определенный уровень, то указанные эффекты могут привести к изменению характеристик разряда. В работе [9] делается утвер-

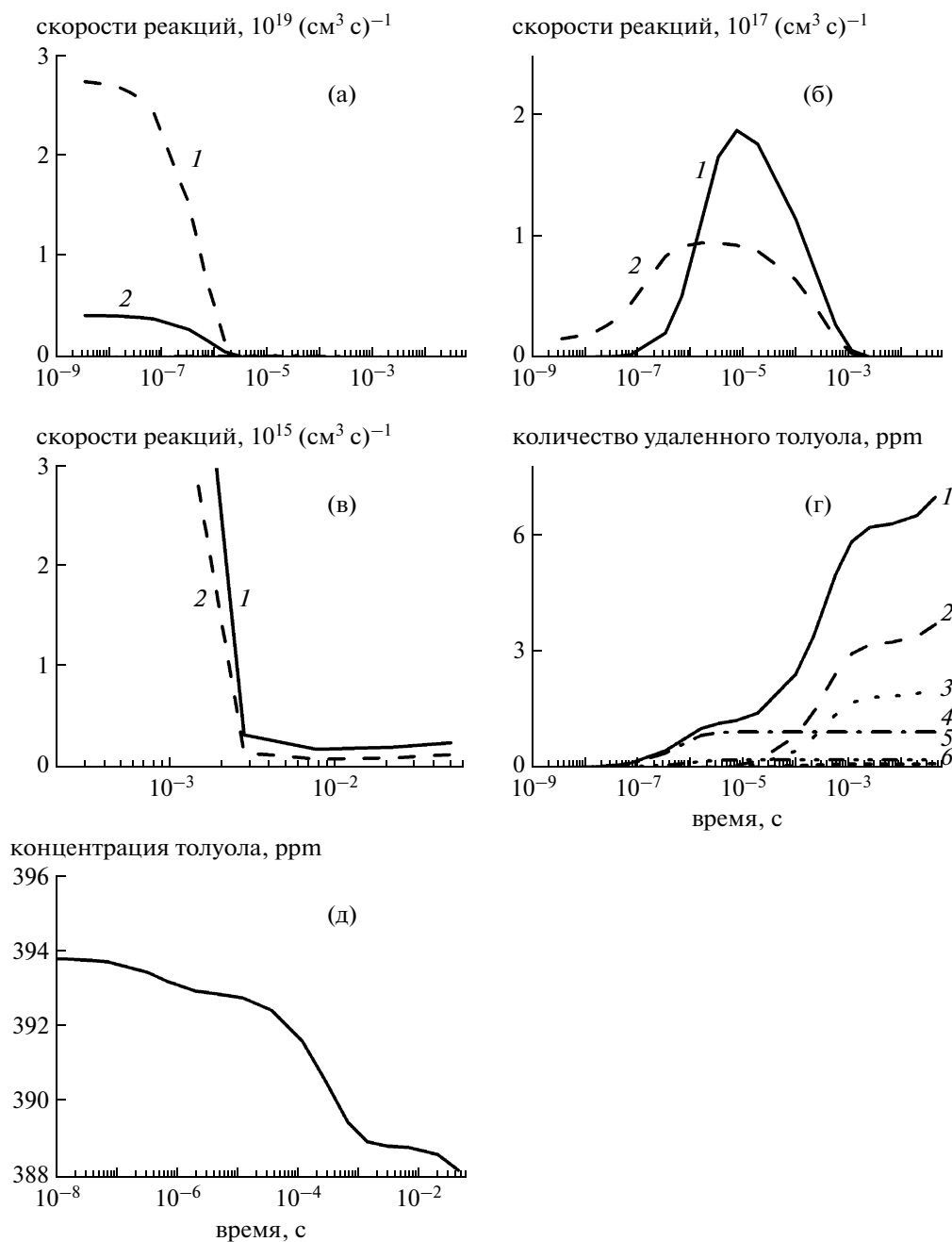
ждение, что характеристики разряда слабо зависят от состава газовой среды. В то же время в работе [64], в которой исследовалось влияние содержания  $[O_2]$  на характеристики микроразрядов в диэлектрическом барьерном разряде при приложенном синусоидальном напряжении с частотой 1 кГц, установлено, что добавка к чистому азоту молекулярного кислорода в количестве 2% не сказывается заметным образом на характеристиках МР, однако при 10%  $O_2$  это влияние становится заметным. В данной работе, как уже отмечалось, для согласия результатов численного моделирования с экспериментальными данными при концентрации кислорода 10% величину приведенной напряженности электрического поля в разряде необходимо было увеличить с 70 до 80 Тд. Как видно из рис. 5, концентрация кислорода  $[O_2]_{opt}$ , при которой наблюдается максимальная эффективность удаления  $C_6H_5CH_3$ , не превышает 1%, следовательно, влияние кислорода на эффективность удаления толуола не связано с изменением характеристик разряда.

Другой канал влияния кислорода на эффективность удаления толуола связан с изменением кинетики плазмохимических реакций разрушения  $C_6H_5CH_3$  при добавлении  $O_2$ . Для установления изменений в механизме плазмохимических реакций с ростом концентрации  $[O_2]$  были проанализированы кинетические зависимости скоростей основных каналов удаления  $C_6H_5CH_3$  в каждом импульсе тока, установлена их эволюция при увеличении  $[O_2]$ , рассчитаны вклады этих каналов в общую степень разрушения толуола. На рис. 6, для примера, приведены кинетические кривые, представляющие временную динамику основных каналов разрушения толуола (рис. 6а–в), вклад каждого канала в общее количество удаленного толуола (рис. 6г) и динамику концентрации  $C_6H_5CH_3$  (рис. 6д) в после разрядной стадии второго импульса тока в смеси  $N_2 : O_2$  при оптимальной концентрации кислорода  $[O_2] = 0.1\%$ . Аналогичные зависимости для последнего, 100-го, импульса тока представлены на рис. 7.

Как хорошо видно из представленных на рис. 6 и 7 результатов, при многоимпульсном характере воздействия разряда на загрязненный газовый поток количество удаленного толуола в каждом импульсе тока монотонно уменьшается с ростом порядкового номера импульса. Анализ результатов, представленных на рис. 6а–в и рис. 7а–в, показывает, что каждому временному интервалу в послеразрядной стадии соответствуют свои главные механизмы разрушения  $C_6H_5CH_3$ . На быстрых временах после окончания разряда основные каналы разрушения толуола определяются его реакциями (10–13) с метастабильными молекулами азота. На более поздних временах происходит смена основного канала разрушения  $C_6H_5CH_3$  —

гидроксильный радикал  $OH$ , нарабатываемый в плазмохимических реакциях, становится главным реагентом с толуолом за счет реакции (48). Интересно отметить, что атомарный кислород  $O$  также вносит заметный вклад в удаление  $C_6H_5CH_3$  на этой стадии (реакция (27)), однако количество удаленного толуола за счет канала (27) примерно в два раза меньше, чем в реакции (48). Сравнение рис. 6 и 7 показывает, что длительность стадии плазмохимической конверсии толуола в после разрядной фазе за счет реакций (27, 48) между молекулами  $C_6H_5CH_3$  и радикалами  $OH$  и  $O$  сокращается с ростом номера импульса тока, в то время как длительность реакций (10–13), наоборот, увеличивается. Это связано с тем, что в обрабатываемой газовой смеси происходит постепенная наработка продуктов плазмохимического разложения толуола, которые активно взаимодействуют с радикалами  $OH$  и атомами  $O$ . Эти процессы увеличивают глубину переработки (окисления)  $C_6H_5CH_3$ , однако заметно снижают вклад каналов (27, 48) в первичное разрушение толуола. Интересно отметить, что абсолютное количество удаленного толуола за счет его реакций с молекулами  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  остается практически неизменным на протяжении всего процесса удаления. Анализ рис. 6 и 7 показывает, что при оптимальной концентрации кислорода основной вклад в удаление толуола в первых импульсах тока (рис. 6д) вносят гидроксильный радикал  $OH$  и атомы кислорода  $O$  (60% и 20% соответственно). Вклад метастабильных молекул азота составляет примерно 17%. В то же время, на последних импульсах тока, как свидетельствуют результаты моделирования, представленные на рис. 7д, вклад молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  в разрушение  $C_6H_5CH_3$ , составляет более 50%.

На рис. 8, 9 приведены результаты численного моделирования, представляющие вклад основных каналов разрушения толуола во втором импульсе тока при концентрации кислорода  $[O_2] = 1.5\%$  (8) и  $[O_2] = 10\%$  (9). Из представленных результатов видно, что основной канал удаления толуола при этих концентрациях кислорода связан с гидроксильным радикалом  $OH$  (реакция (48)). Сравнение рис. 6г, 8, 9 показывает, что вклад данного канала в общее удаление  $C_6H_5CH_3$  увеличивается с ростом  $[O_2]$ . Отметим, что также как и при оптимальной концентрации кислорода  $[O_2] = 0.1\%$  вклад каждого импульса тока в удаление толуола монотонно уменьшается с ростом его порядкового номера, однако различие между первым и последним (100-м) импульсами существенно уменьшается при увеличении содержания кислорода в газовой смеси. Это обусловлено снижением вклада метастабильных молекул азота в разрушение  $C_6H_5CH_3$  при увеличении концен-



**Рис. 6.** Динамика разрушения и окисления  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  в после разрядной стадии 2-го импульса тока в смеси  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  при  $[\text{O}_2] = 0.1\%$ . Начальная концентрация толуола  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К, удельный энерговклад  $3.25$  Дж/л. Скорости реакций разрушения толуола: 1 – реакции (10, 12, 13), 2 – реакция (11) (а); 1 – реакция (48), 2 – реакция (27) (б, в); вклад отдельных каналов разрушения толуола в общее удаление  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (г): 1 – суммарное удаление  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , 2 – реакция (48), 3 – реакция (27), 4 – реакции (10, 12, 13), 5 – реакция (11), 6 – реакция (90); динамика концентрации  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  в после разрядной стадии 2-го импульса тока в смеси  $\text{N}_2 : \text{O}_2$  при  $[\text{O}_2] = 0.1\%$  (д).

трации кислорода  $[\text{O}_2]$ . Результаты расчетов показывают, что основное снижение в степени удаления толуола при увеличении  $[\text{O}_2]$  происходит именно на первых импульсах тока, тогда как на последних импульсах количестве разрушенного

толуола практически не зависит от концентрации кислорода.

На рис. 10 приведены данные об относительном вкладе реакций (10–13) в общее удаление толуола в зависимости от концентрации кислорода

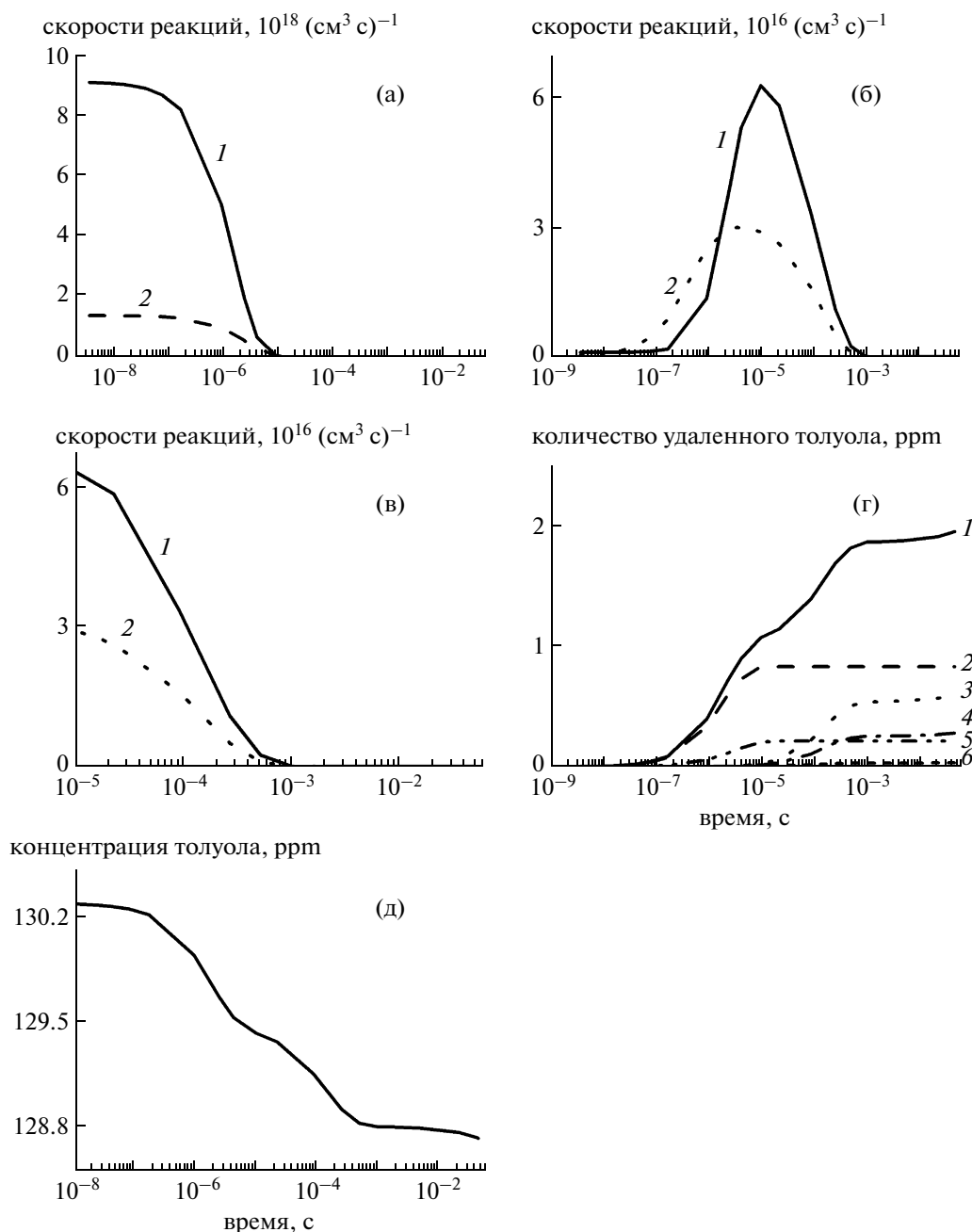
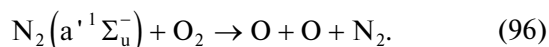
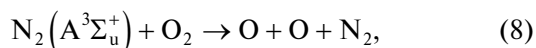


Рис. 7. То же самое, что и на рис. 6 для 100-го импульса тока.

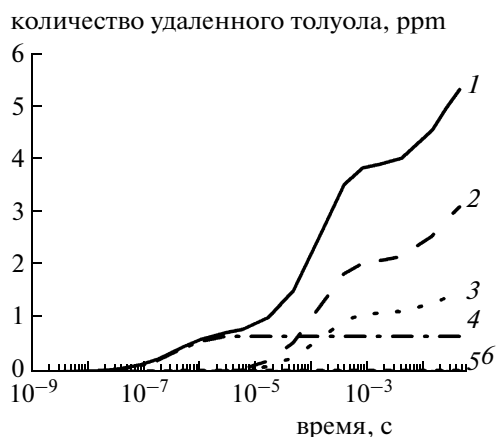
в газовой смеси. Следует отметить, что эти данные отражают лишь прямое разрушение  $C_6H_5CH_3$  метастабильными молекулами  $N_2$  за счет реакций (10–13) и не учитывают их вклада в наработку атомов O и радикалов OH за счет генерации атомов H и O в реакциях (10–13) и (8, 96):



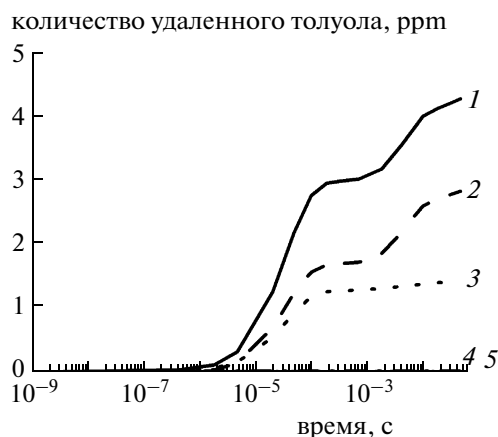
Видно, что вклад метастабильных молекул  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$  в разрушение толуола умень-

шается с ростом  $[O_2]$ , однако вплоть до  $[O_2] = 5\%$  он остается заметным.

Анализ основных каналов разрушения толуола при разных концентрациях кислорода, выполненный в рамках развитой модели, позволил понять причину существования оптимальной концентрации  $O_2$  в процессе удаления  $C_6H_5CH_3$ . Отметим прежде всего, что при увеличении  $[O_2]$  роль метастабильных молекул  $N_2$  в механизме удаления толуола за счет реакций (10–13) уменьшается (рис. 10), так как эти молекулы эффективно тушатся молекулярным кислородом в реакци-



**Рис. 8.** Вклад отдельных каналов разрушения  $C_6H_5CH_3$  в общее количество удаленного толуола в послеразрядной стадии 2-го импульса тока при концентрации кислорода  $[O_2] = 1.5\%$ . Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К, удельный энерговыдел 3.25 Дж/л: 1 – общее удаление  $C_6H_5CH_3$ , 2 – реакция (48), 3 – реакция (27), 4 – реакции (10, 12, 13), 5 – реакция (11), 6 – реакция (90).

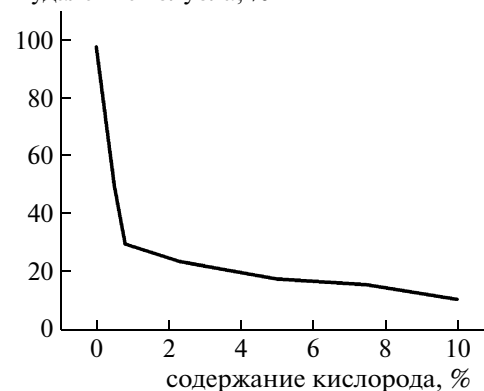


**Рис. 9.** То же самое, что и на рис. 8 для  $[O_2] = 10\%$ : 1 – общее удаление  $C_6H_5CH_3$ , 2 – реакция (48), 3 – реакция (27), 4 – реакции (10, 12, 13), 5 – реакция (11).

ях (8, 96). Как показало моделирование, с ростом концентрации молекулярного кислорода в газовой смеси количество атомов O, нарабатанных в разряде, существенно увеличивается вплоть до концентрации  $[O_2] = 0.1\%$ . Когда концентрация кислорода в смеси становится более 0.1%, рост плотности атомов O в разряде существенно замедляется, при этом увеличивается скорость конверсии атомов O в озон (реакции (80, 81)), который, как известно, не участвует в механизме разрушения толуола. Таким образом, одновременно существуют конкурирующие каналы расходования атомов O: разрушение толуола и других продуктов его разложения, генерация гидроксильного радикала OH в реакции (18) (который также разрушает  $C_6H_5CH_3$ ) и образование озона. Важность и относительный вклад указанных процессов варьируется при изменении концентрации кислорода и толуола в газовой смеси. Сравнительный анализ результатов численного моделирования по наработке озона в газовой смеси  $N_2 : O_2$  при наличии толуола и в его отсутствии показал, что при концентрации толуола в смеси  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm озон начинает нарабатываться в заметном количестве (на уровне  $\geq 30$  ppm) только при  $[O_2] > 0.1\%$ . Таким образом, существование оптимальной концентрации  $[O_2]$  в механизме удаления толуола связано с процессами образования озона.

Наличие молекулярного кислорода  $O_2$  в газовой смеси  $N_2 : O_2$  оказывает существенное влияние на состав промежуточных и конечных про-

вклад метастабильных молекул азота в удаление толуола, %

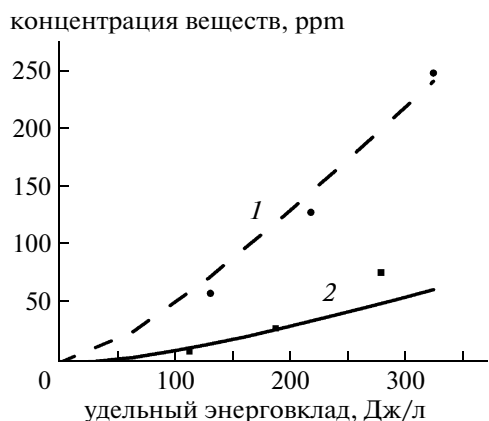


**Рис. 10.** Относительный вклад метастабильных молекул азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$  в общее удаление толуола в зависимости от концентрации кислорода. Начальная концентрация толуола  $[C_6H_5CH_3]_0 = 400$  ppm, температура газа  $T = 323$  К.

дуктов плазмохимической конверсии толуола. Прежде всего, следует отметить, что добавка кислорода приводит к полному исчезновению такого экологически опасного конечного продукта разложения толуола в азоте, как цианистый водород HCN.

На рис. 11–13 изображены кинетические кривые наработки некоторых побочных продуктов, которые регистрировались в эксперименте [9].

В эксперименте [9] концентрация оксидов углерода при высоких уровнях удельного энерговыдела ( $Q > 150$  Дж/л при температуре  $T = 323$  К) монотонно росла с увеличением времени горения разряда, достигая установившегося уровня примерно через 6 мин работы разряда. Два возмож-



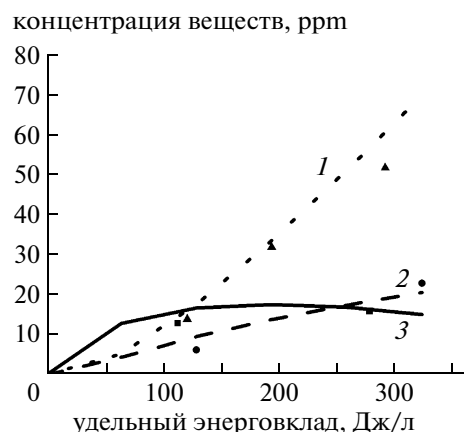
**Рис. 11.** Зависимость концентрации монооксида углерода  $\text{CO}$  (1) и углекислого газа  $\text{CO}_2$  (2) на выходе плазмохимического реактора от удельного энергозатрата. Газовая смесь  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ . Начальная концентрация толуола  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_0 = 400$  ppm, концентрация кислорода  $[\text{O}_2] = 1.5\%$ , температура газа  $T = 323$  К. Кривые – результаты моделирования, ●, ■ – экспериментальные данные [9].

ных объяснения наблюдаемому эффекту предлагается в [9]: 1) постепенный рост температуры в разрядной зоне с последующей ее стабилизацией за счет теплопроводности, что приводит к изменению скорости окисления промежуточных продуктов; 2) окисление выпавших на стенки газоразрядной камеры осадков. Ни один из этих предполагаемых процессов не учитывался при численном моделировании. Поэтому сравнение результатов численного моделирования по наработке оксидов углерода (рис. 11) проводилось с экспериментальными данными, полученными сразу после включения разряда.

Представленные результаты численного моделирования показывают, что развитая кинетическая модель адекватно предсказывает образование большого числа экспериментально наблюдаемых промежуточных и конечных продуктов плазмохимического разложения толуола. Оценка степени селективности разложения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  до конечных стабильных продуктов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  показывает, что в эти продукты при удельном энергозатрате  $Q = 325$  Дж/л переходит примерно 22% разрушенного толуола, при этом, как видно из рис. 11, концентрация  $\text{CO}$  заметно выше, чем концентрация  $\text{CO}_2$ .

## ВЫВОДЫ

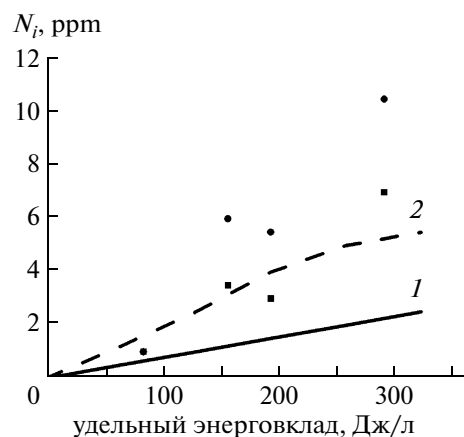
1. Разработана кинетическая модель плазмохимического разрушения толуола в неравновесной низкотемпературной плазме в чистом азоте и смеси  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ . Результаты численных расчетов, выполненные с использованием созданной моде-



**Рис. 12.** Зависимость концентрации муравьиной кислоты  $\text{HCOOH}$  (1, ..., ▲), формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$  (2, ---, ●), бензальдегида  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  (3, —, ■) на выходе плазмохимического реактора от удельного энергозатрата. Газовая смесь  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ . Начальная концентрация толуола  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_0 = 400$  ppm, концентрация кислорода  $[\text{O}_2] = 1.5\%$ , температура газа  $T = 323$  К. Кривые – результаты моделирования. Маркеры – экспериментальные данные [9].

ли, находятся в качественном и количественном соответствии с доступными экспериментальными данными, как по эффективности плазмохимического удаления толуола, так и по составу и концентрации промежуточных и конечных продуктов конверсии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ .

2. Основные каналы разрушения толуола в неравновесной низкотемпературной плазме азота



**Рис. 13.** Зависимость концентрации паров  $\text{CH}_3\text{ONO}_2$  (1, —, ■) и азотной кислоты  $\text{HNO}_3$  (2, ---, ●) на выходе плазмохимического реактора от удельного энергозатрата. Газовая смесь  $\text{N}_2 : \text{O}_2$ . Начальная концентрация толуола  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_0 = 400$  ppm, концентрация кислорода  $[\text{O}_2] = 10\%$ , температура газа  $T = 323$  К. Кривые – результаты моделирования. Маркеры – экспериментальные данные [9].



связаны с метастабильными молекулами азота  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ .

3. Наличие кислорода в составе исходной газовой смеси существенно изменяет кинетику разрушения толуола и значительно повышает эффективность его удаления по сравнению с разрядом в чистом азоте.

4. Существует оптимальная концентрация молекулярного кислорода в смеси  $N_2 : O_2$ , при которой достигается максимальная эффективность удаления толуола. Значение оптимальной концентрации  $O_2$  увеличивается с ростом начальной концентрации толуола.

5. В газовой смеси  $N_2 : O_2$  наибольший вклад в разложение  $C_6H_5CH_3$  вносит реакция толуола с гидроксильным радикалом OH, который в свою очередь нарабатывается за счет плазмохимических реакций между продуктами разложения  $C_6H_5CH_3$  и атомами кислорода.

6. Присутствие кислорода в исходной газовой смеси существенно изменяет, по сравнению с чистым азотом, состав промежуточных и конечных продуктов плазмохимического разложения толуола.

Авторы выражают благодарность Н.А. Дятко, А.П. Напартовичу, Б.В. Потапкину, С.Я. Уманскому и М.А. Деминскому за плодотворное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-02-01289а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urashima K., Chang J.S.* // IEEE Trans. on Dielec., Electr. Ins. 2000. V. 7. P. 602.
2. *Pekarek S., Kriha V., Pospesil M., Viden I.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. L117.
3. *Akisev Yu S., Karalnik V.B., Kochetov I.V. et al.* // Proc. of 16<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem. (Taormina, Italy) 2003. P. 226.
4. *Vertriest R., Morent R., Dewulf J. et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 412.
5. *Ognier S., Martin L., Amouroux J.* // Proc. of 17<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chem. (Toronto, Canada). 2005. P. 604
6. *Magureanu M., Mandache N., Preda C., Parvulescu V.* // Proc. of CAPPSSA-5. (Brugge, Belgium) 2005. P. 242.
7. *Machala Z., Morvova M., Marode E., Morva I.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 13198.
8. *Bityurin V.A., Filimonova E.A., Naidis G.V.* // IEEE Trans. on Plasma Science. 2009. V. 37. P. 911.
9. *Blin-Simiand N., Jorand F., Magne L. et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 429.
10. *Falkenstein Z.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 525.
11. *Lee H.M., Chang M.B.* // Plasma Chem. Plasma Proc. 2003. V. 23 P. 541.
12. *Machala Z., Hensel K., Marode E.* // Proc. of CAPPSSA-5. (Brugge, Belgium) 2005. P. 97.
13. *Jiang C., Mohamed A., Stark R. et al.* // IEEE Transactions on Plasma Science. 2005. V. 33. P. 1416.
14. *Urashima K., Chang J.S., Ito T.* // Proc. of Annual Meeting of IEEE Industry Applications Society. (New Orleans, USA) 1997. P. 1969.
15. *Kim H.H., Ogata A., Futamura S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 1292.
16. *De-Zeng Yang, Wen-Chun Wang, Shou-Zhe Li et al.* // J. Phys.D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 455202.
17. *Акишев Ю.С., Грушин М.Е., Кочетов И.В. и др.* // Физика плазмы. 2000. Т. 26. С. 1.
18. *Brandenburg R., Maiorov V.A., Golubovskii Yu.B. et al.* // J. Phys.D: Appl. Phys. V. 38. P. 287.
19. *Eichwald O., Ducasse O., Dubois D. et al.* // J. Phys.D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 234002.
20. *Ono R., Oda R.* // J. Phys D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 730.
21. *Ono R., Oda R.* // J. Phys D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 035204.
22. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* // Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд. МГУ. 1989.
23. *Kossyi I.A., Kostinskii A.Y., Matveev A.A., Silakov V.P.* // Plasma Sources Sci. Tech. 1992. V. 1. P. 207.
24. *Акишев Ю.С., Дерюгин А.А., Каральник В.Б. и др.* // Физика плазмы. 1994. Т. 20. С. 571.
25. *Phelps A.V., Pitchford L.C.* // Report N26. Boulder, Colorado: Univ. of Colorado, 1985.
26. *Henry R.J.W., Burke P.G., Sinfailam A.L.* // Phys. Rev. 1969. V. 178. P. 218.
27. *Berrington K.A., Burke P.G., Robb W.D.* // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1975. V. 8. P. 2500.
28. *Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I.* // Springer Ser. on Atomic, Optical, Plasma Phys. 2000. V. 31.
29. *Ionin A.A., Klimachev Yu.M., Kozlov A.Yu. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 015201.
30. *Yousfi M., Azzi N., Segur P. et al.* // Electron-molecule collision cross sections, electron swarm parameters in some atmospheric gases ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Toulouse Padova: Centre de Physique Atomique de Toulouse & Istituto di Elettrotecnica ed Elettronica Università di Padova, 1987.
31. *Мак-Ивен М., Филлипс Л.* Химия атмосферы. М.: Мир. 1978.
32. *Chang A.H., Lin S.H.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 235.
33. *Vranckx S., Peeters J., Carl S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 5714.
34. *Smith D., Adams N.G., Alge E.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 105. P. 317.
35. *Klopovsky K.S., Mukhovatova A.V., Popov A.M. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1994. V. 27. P. 1399.
36. *Williams S., Arnold S., Viggiano A. et al.* // Proc. of 52 Annual Gaseous Electronics Conference. (Nortfolk VA) 1999. P. 10.
37. *Marotta E., Callea A., Ren X. et al.* // Plasma Process. Polym. 2008. V. 5. P. 146

38. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
39. Мазурин О.В. // Электрические свойства стекла. Л.: Ленгосхимиздат, 1962.
40. Braun D., Gibalov V., Pietsch G. // Plasma Sources Sci. Technol. 1992. V. 1. P. 166.
41. Eliasson B., Kogelschatz U.J. // Phys. B: At. Mol. Phys. 1986. V. 19. P. 1241.
42. Eliasson B., Kogelschatz U.J. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. V. 19. P. 309.
43. Wagner V., Jenkin M.E., Saunders S.V. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. P. 89.
44. Alvarez E.G., Viidanoja J., Muniz A. // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 8362.
45. Manion J.A., Huie R.E., Levin R.D. et al. // NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17. Ver. 7.0 (Web Version), Release 1.4.3. Data version 2008.12. National Institute of Standards, Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. <http://kinetics.nist.gov/>.
46. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
47. Herron J.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1453.
48. Master Chem. Mechanism. Leeds Univ., GB. <http://www.mcm.leeds.ac.uk/MCM>.
49. Zhong X., Bozzelli J.W. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 3537.
50. Miller J.A., Melius C.F. // Combustion, Flame. 1992. V. 91. P. 21.
51. Warnatz J., Bockhorn H., Mozer A., Wenz H.W. // Proc. 19<sup>th</sup> Intern. Symp. On Combustion, Haifa, Israel. 1982. P. 197.
52. Ko T., Adusei G. Ya., Fontijn A. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 8745.
53. Zhang H.-Y., McKinnon J.T. // Combust. Sci., Tech. 1995. V. 107. P. 261.
54. Alzueta M.U., Glarborg P., Dam-Johansen K. // Int. J. Chem. Kin. 2000. V. 32. P. 32.
55. Alzueta M.U., Bilbao R., Millera A. et al. // Energy & Fuels. 1998. V. 12. P. 1001.
56. Frank P., Herzler J., Just Th., Wahl C. // Proc. Intern. Symp. on Combust. 1994. V. 25. P. 833.
57. Tanzawa T., Gardiner W.C. Jr. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84.
58. Knystautas R., Lee J.H.S., Shepherd J.E., Teodorczyk A. // Combustion, Flame. 1998. V. 115. P. 424.
59. Emdee J.L., Brezinsky K., Glassman I. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2151.
60. Pitz W.J., Westbrook C.K. // Combustion, Flame. 1986. V. 63. P. 113.
61. Meyer J., Klosterboer D., Setser D. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 2084.
62. Suzuki S., Suzuki T., Itoh H. // Proc 28<sup>th</sup> ICPIG. (Prague, Czech Republic) 2007. P. 220.
63. KINTECH. Kinetic technologies. Chemical Workbench. <http://www.kintech.ru>.
64. Falkenstein Z., Coogan J.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1997. V. 30. P. 817.