

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

II. РЕШЕНИЕ НА ЭВМ

М. А. ВАРДАНЯН, Г. А. САЧЯН, А. Г. ПИЛИПОСЯН, М. Т. ЧАЛТЫКЯН
 и А. Б. НАЛБАНДЯН

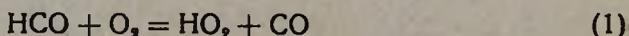
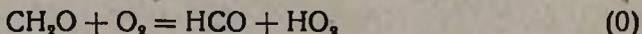
Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

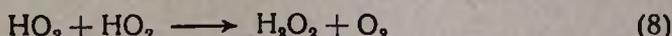
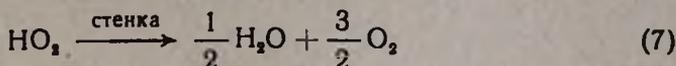
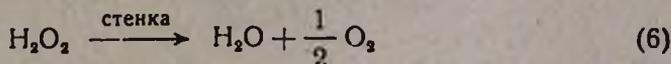
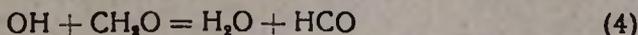
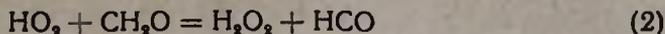
Поступило 9 VII 1971

Механизм высокотемпературного окисления формальдегида рассчитан с помощью вычислительной машины Раздан-3 на языке Алгол-60 на основе метода Рунге-Кутты—численного интегрирования систем дифференциальных уравнений. Совпадение расчетов с опытом может служить подтверждением правильности предложенного механизма.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Изучение влияния природы и состояния поверхности реакционного сосуда на кинетику высокотемпературного окисления формальдегида [1—2] показало, что в необработанном и обработанном борной кислотой реакторах (I группа) окисление протекает автокаталитически, с выраженным периодом индукции и с образованием промежуточного продукта—перекиси водорода. В то же время в реакторах, обработанных солями (II группа), окисление с самого начала протекает практически с постоянной скоростью, а промежуточные продукты отсутствуют. В ходе окисления формальдегида в реакторах первой группы был обнаружен радикал HO_2 [3,4] и показана его ведущая роль в процессе. Исходя из анализа экспериментов [1—4] и с учетом данных литературы [5], был предложен и обсужден в работе [6] механизм высокотемпературного окисления. С помощью метода квазистационарных концентраций [7] были установлены закономерности расходования формальдегида и накопления радикалов HO_2 и H_2O_2 , а также определены абсолютные значения максимальной скорости реакции и максимальных концентраций H_2O_2 и радикалов HO_2 , которые оказались довольно близкими к значениям, полученным в опытах. Для полного решения кинетических уравнений, составленных на основе приведенной ниже схемы окисления формальдегида с учетом выгорания исходных веществ по ходу реакции, в данной работе использован метод численного интегрирования систем дифференциальных уравнений Рунге-Кутта на вычислительной машине Раздан-3 на языке Алгол-60.





Для описания расходования исходных веществ (CH_2O , O_2) и накопления промежуточных и конечных соединений (H_2O_2 , HO_3 , OH , HCO , CO , H_2O) на основе схемы можно записать следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = - [K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O})] \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = & -K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) + \\ & + \frac{1}{2}K_6(\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{3}{2}K_7(\text{HO}_2) \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = & K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{M}) - K_6(\text{H}_2\text{O}_2) - \\ & - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) + K_8(\text{HO}_2)^2 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O})}{dt} = K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) + K_6(\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{1}{2}K_7(\text{HO}_2) \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HO}_2)}{dt} = & K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) + K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) - K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) - \\ & - K_7(\text{HO}_2) - K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) - 2K_8(\text{HO}_2)^2 \end{aligned} \quad (13)$$

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{HCO})}{dt} = & K_0(\text{CH}_2\text{O})(\text{O}_2) - K_1(\text{HCO})(\text{O}_2) + K_2(\text{HO}_2)(\text{CH}_2\text{O}) + \\ & + K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) \end{aligned} \quad (15)$$

$$\frac{d(\text{OH})}{dt} = 2K_3(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{M}) - K_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{O}) + K_5(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (16)$$

При решении задачи использованы следующие значения констант скоростей:

$$K_0 = 5 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{32000}{RT}\right) [7]; \quad K_1 = 10^{-12};$$

$$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{10400}{RT}\right) [4];$$

$$K_3 = 2,83 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{46300}{RT}\right) [8];$$

$$K_4 = 1,6 \cdot 10^{-10} [8]; \quad K_5 \approx 10^{-13} [6]; \quad K_6 = 10,5 \text{ сек}^{-1} [6];$$

$$K_7 = 105 \text{ сек}^{-1} [6]; \quad K_8 = 3 \cdot 10^{-12} [8].$$

Вначале была сделана попытка решить полную систему, состоящую из 8 дифференциальных уравнений, но поскольку реакционная способность радикалов OH и HCO сильно отличается от реакционной способности HO_2 и H_2O_2 , что находит отражение в огромной разнице между значениями констант скорости, совместное решение системы уравнений практически оказалось нереальным.

Решение задачи было подразделено на два этапа. На 1-ом этапе до времени 10^{-6} сек. решалась полная система уравнений. Затем на каждом шагу $\frac{d(\text{OH})}{dt}$ и $\frac{d(\text{HCO})}{dt}$ приравнивались к нулю. Из этих алгебраических уравнений были получены выражения для концентраций радикалов OH и HCO через CH_2O , O_2 , H_2O_2 и HO_2 . После каждого шага (который был выбран машиной соответственно заданной точности 10^{-6} сек) вычислялись значения концентраций OH и HCO с помощью текущих концентраций CH_2O , O_2 , H_2O_2 , HO_2 и подставлялись в дифференциальные уравнения (9—14) при решении следующего шага. Подобная операция повторялась для каждого шага. В этих условиях решение задачи заняло всего 30 мин.

Установление закономерностей окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой. Начальные условия:

$$(\text{CH}_2\text{O}) = 8,4 \cdot 10^{16}, \quad (\text{O}_2) = 1,6 \cdot 10^{18}, \quad (\text{N}_2) = 8,4 \cdot 10^{18} \text{ молек/см}^3.$$

Задача была решена для трех температур: 825, 850 и 875°K. На рисунке 1 в качестве примера представлены кинетические кривые расходования формальдегида и кислорода, а также кривая накопления промежуточных HO_2 , HCO, OH, H_2O_2 и конечных CO и H_2O продуктов реакции при 850°K. Аналогичные кривые были построены для остальных температур. Из рисунка видно, что окисление протекает автокаталитически, в полном согласии с опытными данными. Кинетические кривые расходования исходных веществ и накопления всех промежуточных и конечных продуктов реакции имеют S-образный вид, характерный для автокаталитических реакций. Максимальная скорость расходования

формальдегида достигается одновременно с достижением максимальных концентраций перекиси водорода и радикалов HO_2 при времени контакта $t_{\text{max}} \approx 0,14$ сек. Начальный ход реакции до максимума и после него хорошо согласуется с экспериментом [1—2]. В максимуме расходуетя около 40% исходного формальдегида. Значения скоростей расходования CH_2O , максимальных концентраций радикалов HO_2 и перекиси водорода и соответствующие им времена контакта t_{max} для трех температур даны в таблице. Рядом с расчетными значениями приведены опытные. Как видим, расчетные значения полностью совпадают с опытными. В таблице приведены также максимальные значения (OH) , (HCO) и отношение $(\text{HO}_2)/(\text{OH})$. При высоких температурах на начальных стадиях реакции концентрация радикалов HO_2 более чем на 4 порядка выше концентрации радикалов (OH) .

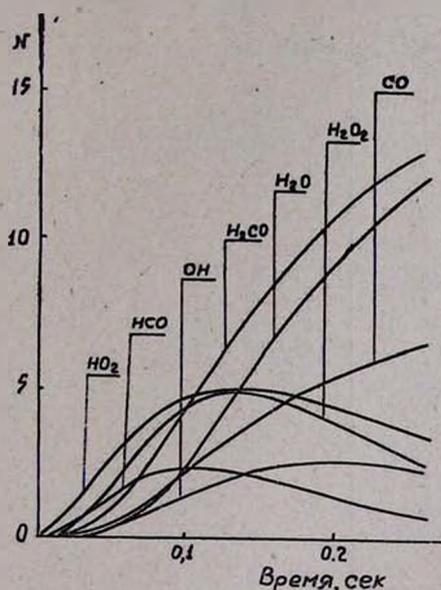


Рис. 1. Кинетика окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой $T = 850^\circ$, $[\text{H}_2\text{CO}] = N \times 5 \cdot 10^{15}$; $[\text{H}_2\text{O}] = N \times 5 \cdot 10^{15}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \times 2 \cdot 10^{15}$; $[\text{HO}_2] = N \times 2 \cdot 10^{13}$; $[\text{HCO}] = N \times 10^{11}$; $[\text{OH}] = N \times 10^{10}$; $[\text{CO}] = N \times 10^{18}$ частиц/см³.

Для установления степени влияния величины константы K_1 скорости реакции (11) на процесс окисления формальдегида численное интегрирование дифференциальных уравнений было проведено с двумя значениями $K_1 = 10^{-10}$ и 10^{-13} см³/молекул·сек. Как выяснилось, при изменении K_1 в указанных пределах изменяется лишь абсолютное значение концентрации HCO ; остальные величины и их зависимости от времени сохраняются без изменения. Это обстоятельство позволяет понять, почему приравнивание к нулю уравнения (115) не вносит заметной ошибки.

Реактор обработан
борной кислотой

825

расчетн.

t_{\max} , сек

0,24

$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} \Big|_{\max}$, молекул/см³·сек

$1,6 \cdot 10^{17}$

$(\text{H}_2\text{O}_2)_{\max}$, частиц/см³

$6,4 \cdot 10^{15}$

$(\text{HO}_2)_{\max}$, частиц/см³

$0,5 \cdot 10^{14}$

$\frac{(\text{HO}_2)}{(\text{OH})}$

$6,0 \cdot 10^3$
($t = 0,04$ сек)

$(\text{OH})_{\max}$

$5,9 \cdot 10^{10}$

$(\text{HCO})_{\max}$

$9,0 \cdot 10^{10}$

Таблица

Т е м п е р а т у р а, °К				
850			875	
опытн.	расчетн.	опытн.	расчетн.	опытн.
0,25	0,14	0,18	0,08	0,115
$2,6 \cdot 10^{17}$	$3,75 \cdot 10^{17}$	$4,2 \cdot 10^{17}$	$7,8 \cdot 10^{17}$	$7,8 \cdot 10^{17}$
$6,7 \cdot 10^{15}$	10^{16}	10^{16}	$1,28 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{16}$
—	10^{14}	$\sim 2,5 \cdot 10^{14}$	$1,74 \cdot 10^{14}$	
—	$2,7 \cdot 10^4$ ($t=0,04$ сек)	—	$1,3 \cdot 10^4$ ($t=0,03$ сек)	
—	$2,6 \cdot 10^{10}$	—	$6,2 \cdot 10^{10}$	
—	$2,2 \cdot 10^{11}$	—	$4,7 \cdot 10^{11}$	

в полученный результат. Аналогично можно обосновать правомерность приравнивания к нулю уравнения (16), описывающего изменение (OH) во времени.

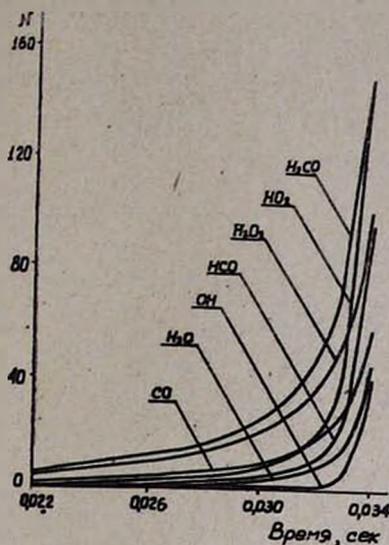


Рис. 2. Кинетика окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой при $T = 850^\circ\text{K}$, без учета реакций (5) и (8). $[\text{H}_2\text{CO}] = N \times 2 \cdot 10^{14}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \times 2 \cdot 10^{14}$; $[\text{HO}_2] = N \times 5 \cdot 10^{13}$; $[\text{H}_2\text{O}] = N \times 2 \cdot 10^{15}$; $[\text{HCO}] = N \times 2 \cdot 10^{11}$; $[\text{OH}] = N \times 4 \cdot 10^{11}$; $[\text{CO}] = N \times 5 \cdot 10^{14}$ частиц/см³.

По максимальным скоростям расходования CH_2O нами была рассчитана эффективная энергия активации реакции. Она оказалась равной 31 ± 2 ккал/моль. В эксперименте было получено $E_{\text{эфф}} \approx 28 \pm 3$ ккал/моль [2]. Поскольку в механизм высокотемпературного окисления формальдегида впервые введены реакции (5) и (8), представлялось весьма существенным установить роль этих реакций в механизме окисления формальдегида. С этой целью из программы были извлечены сначала обе реакции вместе, а затем поочередно каждая из них. На рисунке 2 приведен результат решения варианта задачи без учета реакций (5) и (8) при 850°K . Как видим, картина сильно отличается от наблюдаемой в эксперименте [2]. При времени контакта $0,03$ сек выгорание составляет 5%. В дальнейшем процесс резко ускоряется и в течение $0,04$ сек весь исходный альдегид окисляется. Концентрация радикалов HO_2 при этом выше, чем в эксперименте и непрерывно растет с увеличением t_k . Концентрации радикалов и продуктов также возрастают в ходе реакции.

На рисунке 3 приводится результат решения варианта задачи без учета реакции (5). 5%-ное превращение CH_2O достигается при времени контакта $t_k = 0,045$ сек. Затем за время $0,045$ сек реакция заканчивается,

концентрации H_2O_2 и всех радикалов резко возрастают. На рисунке 4 приведен результат решения варианта задачи без учета реакции (8) при 850°K . Как и в предыдущем случае, весь альдегид расходуется за время контакта от 0,036 до 0,08 сек. Концентрация радикалов HO_2 заметно выше опытной.

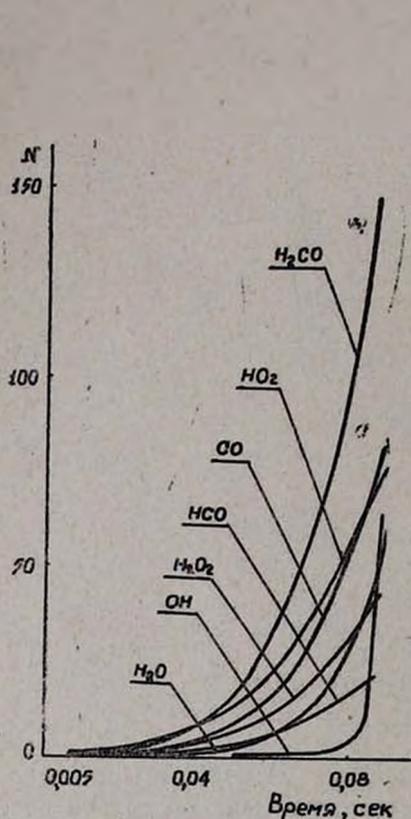


Рис. 3. Кинетика окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, при $T=850^\circ\text{K}$, без учета реакции (5), $[\text{H}_2\text{CO}] = N \times 5 \cdot 10^{14}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \times 10^{15}$, $[\text{H}_2\text{O}] = N \times 10^{15}$, $[\text{HO}_2] = N \times 10^{13}$, $[\text{CO}] = N \times 10^{15}$, $[\text{HCO}] = N \times 10^{11}$, $[\text{OH}] = N \times 10^{11}$ частиц/см³.

Обобщая результаты решения трех вариантов задачи, видим, что в отсутствие реакций (5) и (8) ход окисления CH_2O резко отличается от имеющего место в опыте. Отсюда следует, что включение реакций (5) и (8) необходимо для правильного представления пути окисления CH_2O .

Установление закономерностей окисления CH_2O в реакторах, обработанных $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ и KBr . При рассмотрении механизма высокотемпературного окисления [6] в реакторе, обработанном тетраборатом калия,

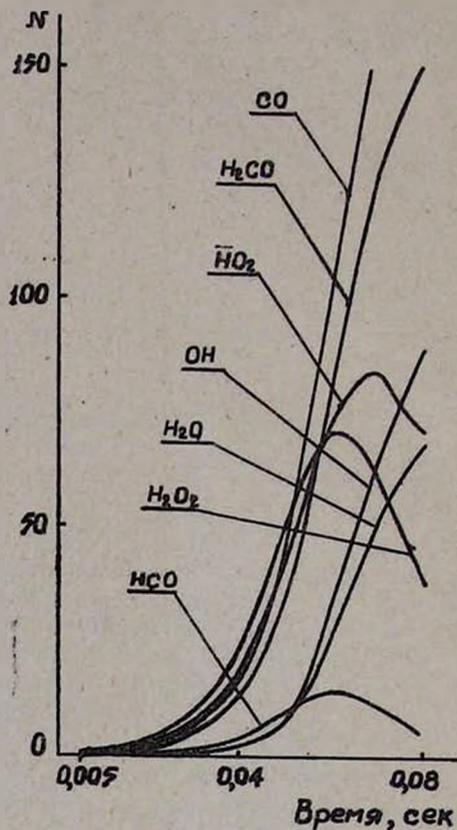


Рис. 4. Кинетика окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, при $T=850^\circ\text{K}$, без учета реакции (8), $[\text{H}_2\text{CO}] = N \times 5 \cdot 10^{14}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \times 2 \cdot 10^{14}$, $[\text{H}_2\text{O}] = N \times 10^{15}$, $[\text{HO}_2] = N \times 10^{13}$, $[\text{CO}] = N \times 4 \cdot 10^{14}$, $[\text{HCO}] = N \times 10^{11}$, $[\text{OH}] = N \times 5 \cdot 10^9$ частиц/см³.

с помощью метода квазистационарных концентраций было показано, что наблюдаемые кинетические закономерности могут быть неплохо объяснены, если принять во внимание возрастание констант скоростей гибели радикалов HO_2 и H_2O_2 на стенках по сравнению с реактором, обработанным борной кислотой. Соответствующая оценка K_6 и K_7 для поверхности, обработанной $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$, дала $K_6=91,35$ и $K_7=913,5$. С учетом этих значений удалось объяснить в первом приближении практически наблюдаемую постоянную скорость окисления формальдегида в реакторе, обработанном $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$, наличие в незначительных количествах (следы) перекиси водорода и радикалов HO_2 (чуть выше возможностей регистрации их прибором ЭПР).

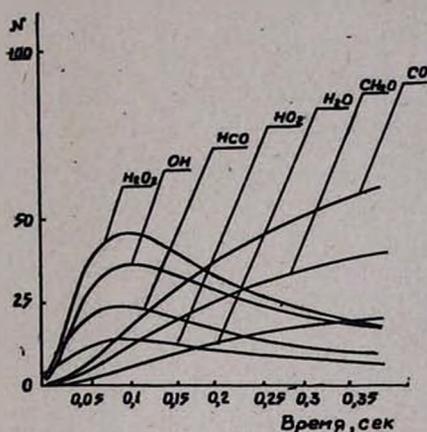


Рис. 5. Кинетика окисления формальдегида в реакторе, обработанном тетраборатом калия, при $T = 900^\circ\text{K}$, $[\text{H}_2\text{CO}] = N \times 5 \cdot 10^{14}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = N \times 10^{13}$, $[\text{H}_2\text{O}] = N \times 10^{15}$, $[\text{HO}_2] = N \times 10^{12}$, $[\text{CO}] = N \times 3,3 \cdot 10^{14}$, $[\text{HCO}] = N \times 2 \cdot 10^9$, $[\text{OH}] = N \times 3,3 \cdot 10^7$ частиц/см³.

Использование вычислительной машины позволило точнее подобрать значения K_6 и K_7 в реакторе, обработанном $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Было решено несколько вариантов задачи при различных значениях K_6 и K_7 . Однако только при значениях $K_6=120$ и $K_7=1200 \text{ сек}^{-1}$ расчетные и опытные значения скорости окисления CH_2O , расходования исходных веществ, образования конечных и накопления промежуточных веществ оказались наиболее близкими. На рисунке 5 представлены кинетические кривые, построенные на основе полученного решения для $t=625^\circ$. Из рисунка видно, что в течение $0,03 \text{ сек}$ происходит установление процесса. Начиная со времени контакта $0,035$ до $0,135 \text{ сек}$, окисление CH_2O идет с постоянной максимальной скоростью, равной $7,5 \cdot 10^{18} \text{ молек/см}^3 \text{сек}$, что \sim в 1,6 раза меньше опытной. Максимальные концентрации радикалов HO_2 и H_2O_2 достигаются одновременно при времени контакта $t_x = 0,093 \text{ сек}$ и равны $1,3 \cdot 10^{13}$ и $4,47 \cdot 10^{14} \text{ частиц/см}^3$ соответственно, что дей-

ствительно на уровне чувствительности регистрации этих промежуточных продуктов.

Используя значение константы $K_7=1200$, при котором расчетные и опытные результаты оказались сравнительно близкими, мы оценили, в предположении равенства предэкспонент константы K_7 на разных поверхностях [6], значение энергии активации гибели радикалов HO_2 на поверхности, обработанной борной кислотой. Она оказалась равной $10,8 \text{ ккал/моль}$, что мало отличается от значения $E=10,4 \text{ ккал/моль}$, принятого в работе [6].

На вычислительной машине была решена задача также для реактора, обработанного KB_7 , при $t=672^\circ$ в предположении, что $K_6=840$ и $K_7=8400$ [4]. В этом случае окисление идет с постоянной скоростью, равной $4,2 \cdot 10^{10} \text{ молекул/см}^3 \cdot \text{сек}$ (на опыте получено $\sim 7 \cdot 10^{10}$), а концентрации радикалов HO_2 и H_2O_2 малы и равны $7 \cdot 10^{11}$, $6 \cdot 10^{12}$ и $6 \cdot 10^{12} \text{ частиц/см}^3$ соответственно, что ниже чувствительности регистрации. В опыте, действительно, H_2O_2 и радикалы HO_2 не были обнаружены. Концентрации всех активных центров HO_2 , HCO , OH , а также H_2O_2 после установления процесса ($0,01 \text{ сек}$) длительное время остаются постоянными.

На основании результатов, описанных выше, можно сделать заключение, что на поверхности реактора, обработанного борной кислотой, гибель HO_2 и H_2O_2 происходит в кинетической области, на поверхности, обработанной KB_7 —диффузионной, а на поверхности, обработанной $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —промежуточной.

Хорошее совпадение между вычисленными и определенными на опыте величинами максимальных скоростей окисления $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$, максимальных концентраций промежуточных соединений H_2O_2 и HO_2 , времени достижения рассмотренных величин максимальных значений и эффективных энергий активации говорит о том, что рассмотренный механизм отвечает истинной картине реакции окисления, и принятые для расчетов значения констант отдельных элементарных реакций в основном верны.

ՄՐՋՆԱԼԻԵՂԻԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ ԼՈՒՄՎԱՍ ԷՂՄ-Ի ՎՐԱ

Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՉՅԱՆ, Ա. Գ. ՓԻԼԻՊՈՍՅԱՆ, Մ. Տ. ԶԱԹԻԿՅԱՆ
 և Ա. Բ. ՆԱՎՐԱՆԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Բարձր շերմաստիճաններում մրջնալիզիզի օքսիդացումը նկարագրող դիֆֆերենցիալ հավասարումների համակարգը լուծելու համար օգտագործվել է Հրազդան-3 հաշվիչ մեքենան: Խնդիրը, որը լուծվել է Ռունգի-Կուտտի եղանակով, մեքենային տրվել է ալգոր-60 լեզվով և լուծվել է այն դեպքերի համար, երբ ռեակցիոն անոթի պատերը մշակված են եղել բորաթթվով, տե-

տարբերատով և КВГ-ով: Բորաթթվով մշակված անոթի դեպքում խնդիրը լուծվել է նաև երեք տարբեր շերմաստիճանների համար: Ստացված լուծույթները լավ համապատասխանում են նախորդ աշխատանքներում նկարագրված փորձերի արդյունքներին: Իսկապես, բորաթթվով մշակված ռեակտորներում պրոցեսն ընթանում է ինքնակատալիզով, իսկ աղերով մշակված անոթում՝ գործնականորեն հաստատուն արագությամբ: Զերմաստիճանի բարձրացումը փոքրացնում է ռեակցիայի տեղությունը, իսկ ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիաներն աճում են: Ստացված կոնցենտրացիաները և ռեակցիայի արագությունը բավականին մեծ ճշտությամբ համընկնում են փորձնական տրվյալների հետ: Առաջարկված մեխանիզմը ստուգելու համար լուծվել են նաև մի քանի տարբերակներ: Ստացված արդյունքները խոսում են այն մասին, որ առաջարկված մեխանիզմը լավ է նկարագրում պրոցեսն ամբողջությամբ, և հաշվարկի համար վերցված առանձին տարրական ռեակցիաների հաստատունները ճիշտ են:

MECHANISM OF FORMALDEHYDE OXIDATION

II. CALCULATION ON ECM

I. A. VARDANIAN, G. A. SACHIAN, A. G. PHILIPPOSIAN,
M. T. CHALTIKIAN and A. B. NALBANDIAN

A mechanism of high temperature oxidation of formaldehyde, calculated by method of quazistationary concentrations is proposed. The calculated constants agree to experimental data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж. 22, 549 (1969).
2. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 11, 1115, (1970).
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 191, № 1, 130, (1970).
4. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН, 193, № 1, 123, (1970).
5. G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper, Chemistry of Combustion Reactions, Butterworth, 1962. J. F. Griffiths, G. Skirrow, Oxidation and Combustion Reviews, Amsterdam, 3, 47 (1968).
6. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 281, (1971).
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
8. В. Н. Кондратьев, Спр., «Константы скорости газофазных реакций» М., 1971.