

研究论文

正丁烷气相着火的骨架反应机理模型

于亚薇, 钟北京

(清华大学航天航空学院, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为了研究正丁烷催化着火过程中气相反应与表面反应的相互作用, 需要建立一个能够与表面催化反应机理耦合且规模较小的正丁烷着火动力学机理模型。通过反应途径分析和灵敏度分析相结合的方法, 构建了包含 80 个组分和 378 个基元反应的气相动力学机理。通过与详细机理进行对比, 该简化机理在压力 1 MPa、计量比 1、初始温度 700 K 条件下燃料和氧气的消耗速率、温度以及主要产物 (H_2O 和 CO_2) 的分布等保持一致。同时, 在较宽的压力(0.1、1、2、3 MPa)、计量比(0.5、1、2)和温度(650~1450 K)范围内与详细机理计算的着火延迟时间具有很好的一致性, 体现了简化机理的准确性。

关键词: 正丁烷; 氧化; 动力学模型; 反应途径; 灵敏度分析; 简化机理; 着火延迟时间; 反应动力学

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.10.021

中图分类号: O 643.12

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 10—3899—07

Skeletal reaction mechanism for *n*-butane auto-ignition

YU Yawei, ZHONG Beijing

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, School of Aerospace, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A reduced chemical kinetic mechanism for oxidation of *n*-butane was built through reaction rate analysis. The mechanism consisted of 80 species and 378 reactions and emphasized ignition progress. The reduced mechanism was used to simulate the consumption of fuel and oxygen, distribution of temperature and main products at pressure of 1 MPa, stoichiometric ratio of 1, temperature of 700 K and showed good agreement on ignition delay times with the detailed one in a wide range of pressure (0.1, 1, 2, 3 MPa), stoichiometric ratio (0.5, 1, 2) and temperature (650—1450 K), which reflected the accuracy of the reduced mechanism.

Key words: *n*-butane; oxidation; kinetic modeling; reaction path; sensitivity analysis; reduced mechanism; ignition delay time; reaction kinetics

引 言

基于燃烧的微动力系统以其便携性和高能量密度成为热点研究领域。然而, 由于微燃烧器尺度减小, 面容比逐渐增大, 极易由散热造成热熄火,

同时, 尺度减小, 火焰靠近壁面, 易发生自由基熄灭反应, 导致基熄火, 这些都成为微燃烧器稳定燃烧的障碍。微尺度催化燃烧以低温燃烧、无基熄火反应特性成为目前最有效的解决途径^[1-3]。

针对微尺度催化燃烧的基础研究已取得一定

2014-01-24收到初稿, 2014-04-10收到修改稿。

联系人: 钟北京。第一作者: 于亚薇 (1988—), 女, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51276096)。

Received date: 2014-01-24.

Corresponding author: Prof. ZHONG Beijing, zhongbj@tsinghua.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51276096).

成果。之前的微燃烧研究主要以气态燃料为主,如氢气,甲烷的催化反应和气相反应机理已经比较明确^[4-5],数值模拟研究成果突出^[6-11]。正丁烷作为一种极易液化的气态燃料,方便储存,能够大大降低系统复杂性,在微燃烧器中有更广阔的应用前景^[12-13]。微尺度催化燃烧中,燃料同时存在表面反应和气相反应,而且它们之间的相互作用非常复杂^[14-15]。为了正确认识燃料在微燃烧器中的着火和燃烧过程,必须对正丁烷进行深层次的反应动力学研究,分析正丁烷在微燃烧器中的氧化机制,因此,发展正丁烷的化学动力学模型显得尤为重要。

国内外学者对正丁烷的着火和燃烧过程进行了一系列理论研究,但关于正丁烷表面反应机理的研究较少。熊鹏飞等^[16]在丙烷表面反应基础上构建了一个适用于正丁烷催化反应的机理,且进行了详细的验证,该机理能很好地对正丁烷在 Pt 催化剂表面的催化着火和催化燃烧过程进行模拟。在正丁烷的气相机理方面,Strelkova 等^[17]提出了一个包含 54 个组分和 94 个基元反应的低温骨架机理,该机理适用的温度范围较窄(500~800 K)。Pitz 等^[18]提出了一个适用于中高温温度范围的正丁烷氧化机理模型,该模型包含 47 个组分和 238 个基元反应,并能在较宽压力和计量比范围内预测正丁烷的气相燃烧特性。上述两个气相机理构成规模较小,适用的温度范围均有限,不能完全覆盖正丁烷着火和燃烧过程的整个温度范围。Healy 等^[19]提出了一个包含 230 个组分和 1328 个反应的正丁烷详细机理,并在温度 690~1430 K,压力 0.1、1 和 2 MPa 以及计量比 0.5、1 和 2 条件下,较好地预测了正丁烷点火延迟时间。

本文的目的是构建一个规模较小,并能够在较宽的工况参数范围内准确预测正丁烷的着火特性的气相骨架反应机理模型,以便在 CFD 耦合计算中与已经建立的表面催化反应机理联合,分析正丁烷在 Pt 催化剂表面上催化着火过程中气相反应和表面催化反应的相互作用,以及它们各自对正丁烷催化着火过程的影响程度。

1 正丁烷详细动力学机理简化

综合考虑正丁烷低温和高温氧化反应特性,本文以 Healy 等^[19]的机理为基础,通过反应路径分析和灵敏度分析进行简化。

反应途径分析^[20]方法是通过分析各个基元反应 $m(m=1,2,\dots,M)$ 对组分 $n(n=1,2,\dots,N)$ 的生成或

消耗的贡献百分数,保留贡献率大的反应,去除贡献率小的反应,以实现化学反应机理的简化。从反应物开始,通过反应途径分析,找到其参与的所有反应,并将这些反应按其对于反应物的消耗速率大小进行排队,依次选取消耗率大的若干个反应,直至它们对该反应物总消耗率达到 95% 以上。保留这些反应,并将这些反应的产物作为下一级分析的节点,重复上述分析过程,直至生成 C_1 、 C_2 等小分子产物。

计算使用化学反应动力学程序 CHEMKIN^[21],采用零维均质定容模型,忽略流动换热影响。描述该物理模型的控制方程如下^[22]。

组分方程

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = \sum_i \dot{w}_i W_i \quad (1)$$

式中, ρ 表示混合物的密度, Y_i 表示混合物中 i 组分的质量分数, t 表示时间, $\dot{w}_i$ 表示由于化学反应引起的 i 组分的摩尔产率, W_i 表示 i 组分的摩尔质量。

能量守恒方程

$$\frac{dT}{dt} = \frac{R_u T \sum_i \dot{w}_i - \sum_i h_i \dot{w}_i}{\sum_i C_i (\bar{c}_{p,i} - R_u)} \quad (2)$$

式中, h_i 表示 i 组分的比焓, T 表示温度, $\bar{c}_{p,i}$ 表示 i 组分的比定压热容, C_i 表示 i 组分的浓度, R_u 为通用气体常数。

式(1)和式(2)中的 $\dot{w}_i$ 取决于反应机理,由式(3)确定

$$\dot{w}_i = \sum_j \beta_{ij} (k_f \prod_i C_i^{v_i} - k_r \prod_i C_i^{v_i}) \quad (3)$$

式中, β_{ij} 为 i 个组分在第 j 个反应中的净化学计量系数, $C_i^{v_i}$ 表示第 j 个反应中 i 反应物组分的浓度, $C_i^{v_i}$ 表示第 j 个反应中 i 产物组分的浓度, k_f 和 k_r 分别表示第 j 个反应的正向和逆向速率常数。正反应速率常数 k_f 由 Arrhenius 公式确定

$$k_f = AT^b \exp\left(\frac{-E}{R_u T}\right) \quad (4)$$

式中, A 为某一基元反应的指前因子, b 为温度指数, E 为活化能。逆反应速率 k_r 由平衡常数确定。部分基元反应的动力学参数见附录 A。

图 1 给出了正丁烷/空气混合物在压力 0.1 MPa、计量比 1.0、温度 1200 K 和压力 1 MPa、计量比 1.0、温度 800 K 条件下氧化的主要反应途径。

正丁烷(n -C₄H₁₀)首先通过脱氢反应生成两种

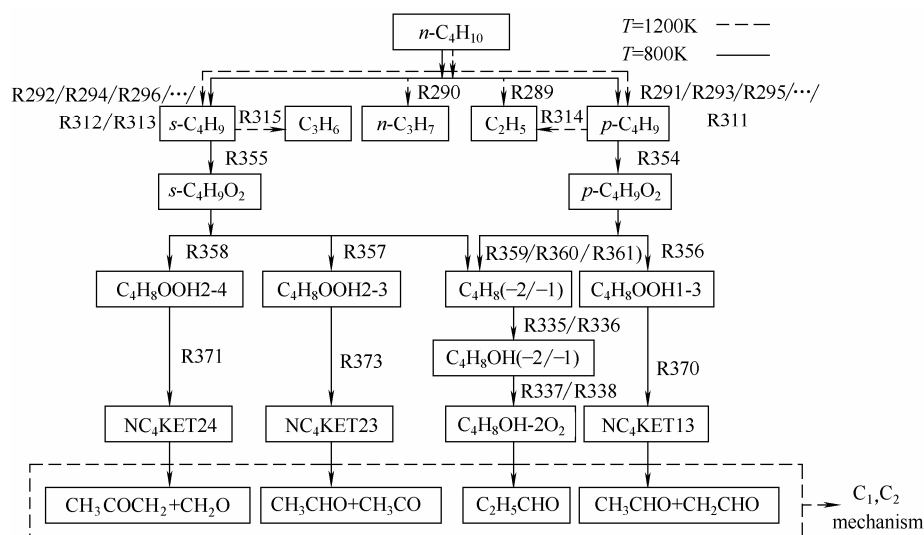
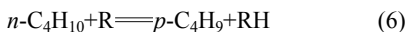
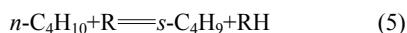


图 1 正丁烷氧化路径分析

Fig.1 Analysis of oxidation path of *n*-butane

正丁基的同分异构体 (p -C₄H₉, s -C₄H₉)

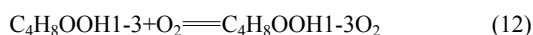


其中, R 代表 O、H、O₂、OH、HO₂、CH₃、C₂H₃、C₂H₅ 等, 且 OH 占主导作用。

低温条件下, 正丁烷基与氧气加成生成两种过氧化丁基



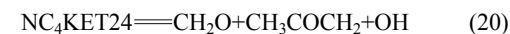
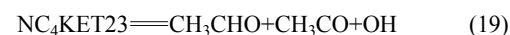
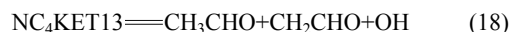
随后, 过氧化丁基进行异构化反应 (R356~R358), 产物很快与氧气发生链式反应生成过四氧氢烷基



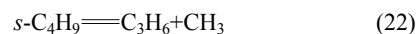
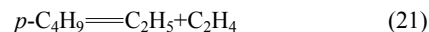
接着, 产物经分解反应产生过氧化氢酮和羟基 (OH)



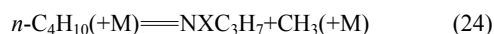
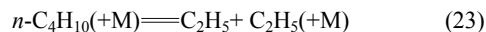
生成的羟基 (OH) 又会与燃料分子 (n -C₄H₁₀) 按上述路径反应, 构成放出大量热量的低温反应循环。随温度升高, 过氧化氢酮发生分解反应, 再次生成羟基 (OH), 使反应体系进入小分子快速氧化阶段



高温条件下, 经脱氢反应生成的正丁烷基, 通过 β -键断裂法生成烯烃和烷基



同时燃料分子 (n -C₄H₁₀) 在高温下也可与第三体作用生成小分子烷基



在反应途经分析的基础上, 对详细机理在高温区 ($T=1200\text{ K}$) 和低温区 ($T=800\text{ K}$) 的反应进行温度的灵敏度分析^[23-24], 保留对温度变化敏感的主要基元反应, 计算中取灵敏度系数大的前 14 个反应, 结果如图 2 所示。灵敏度系数为正的, 对反应有促进作用, 灵敏度系数为负的, 对反应有抑制作用。由图中可以看出, 对正丁烷高温反应影响较大的主要是大分子反应, 对正丁烷低温反应影响较大的主要是小分子的反应, 这些反应全部包含在路径分析结果中。取上述路径分析图中节点上相关反应, 同时完整保留 C₁、C₂ 等小分子及自由基的反应构成一个包含 80 个组分、378 个基元反应的正丁烷高温和低温反应机理。

2 简化机理验证

利用上述简化方法得到的简化机理组分数由原来的 230 个减少到 80 个, 基元反应个数从 1328 个

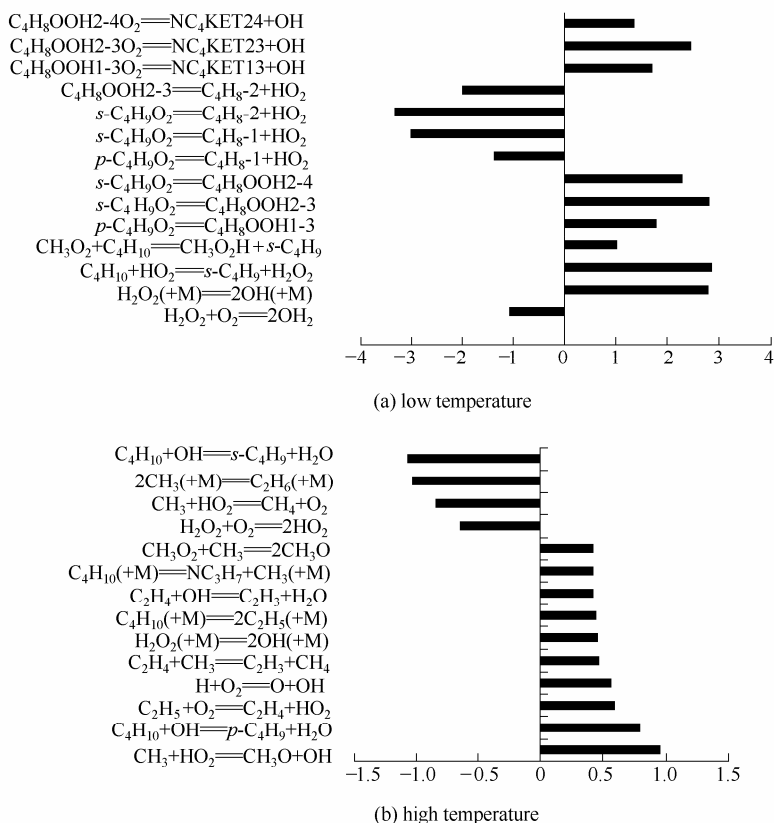


图 2 不同初始温度下正丁烷温度灵敏度系数

Fig.2 Temperature sensitivity coefficient of *n*-butane under different temperatures

减少到 378 个, 因此, 简化机理在规模上得到了大大的缩减, 这使反应机理与流动的耦合计算成为可能。由于机理规模减小, 计算时间也大幅缩短, 以计算点火延迟时间 CPU 所需运行时间为例, 采用零维均质模型, 初温 1000 K、初压 1 MPa, 计量比为 1 的条件下, 详细机理计算 CPU 所需运行时间为 24 s, 而简化机理计算所需时间仅为 3 s, 这种计算时间上的差异在涉及流动的计算中会更加明显。简化机理的合理性通过对比分别采用简化机理和详细机理的计算结果进行验证。计算同样采用 CHEMKIN 程序中零维均质定容模型。在简化模型计算时只需简单地将简化机理(reduced 机理)替代详细机理(detailed 机理), 热力学数据文件不变。计算结果主要对比了燃料与氧化物的消耗速率、产物生成以及点火延迟时间。着火延迟时间定义为温度升高 400 K 所需的时间。

图 3 和图 4 给出了压力 $P=1$ MPa、计量比 $\phi=1$, 初始温度 $T=700$ K 条件下简化机理与详细机理计算所得的温度分布, 燃料与氧化物消耗速率、产物百分含量随时间的变化。由图 3 和图 4 可以看出, 无

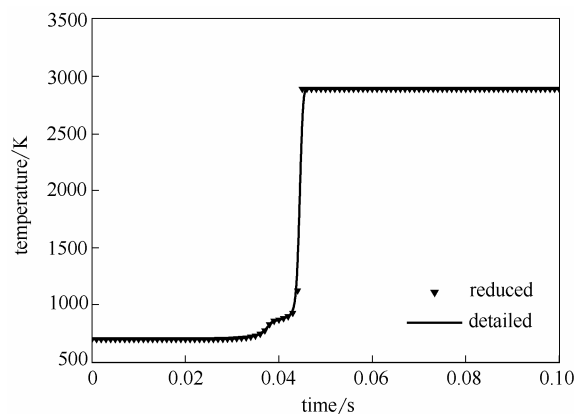


图 3 温度分布对比

Fig.3 Temperature distribution

论是温度分布, 还是燃料与氧化物摩尔含量及产物摩尔含量随时间变化的分布, 简化机理与详细机理的计算结果均吻合得很好。

图 5 显示, 在常压 ($P=0.1$ MPa)、高温 (1100~1450 K) 下, 详细机理、简化机理着火延迟时间与激波管中测量实验结果的对比, 吻合度较高。

图 6 分别给出了使用上述简化机理 (80 个组

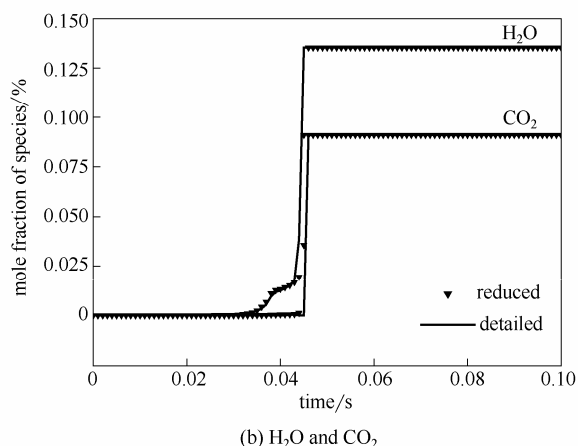
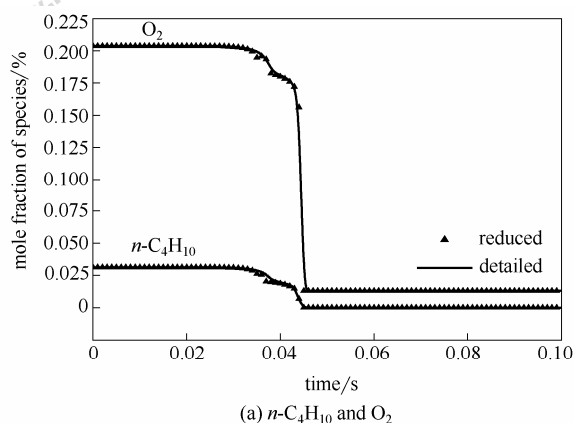


图4 主要组分摩尔分数分布对比
Fig.4 Mole fraction of major species

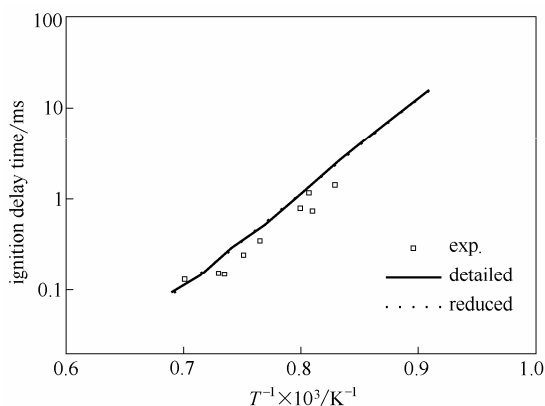


图5 详细与简化机理计算的常压贫燃高温着火延迟时间与实验结果^[19]的对比

Fig.5 Comparison between experimental ignition delay time with that obtained in detailed and reduced mechanism ($P=0.1\text{ MPa}$, $\phi=0.3$)

分, 378 个反应) 和 Healy 详细机理^[19] (230 个组分, 1328 个反应) 在压力 1、2、3 MPa 下, 对应计量比 0.5、1 和 2, 温度范围 650~1450 K 的点火延迟时间对比。

图3~图6表明, 通过反应途径分析得到的简

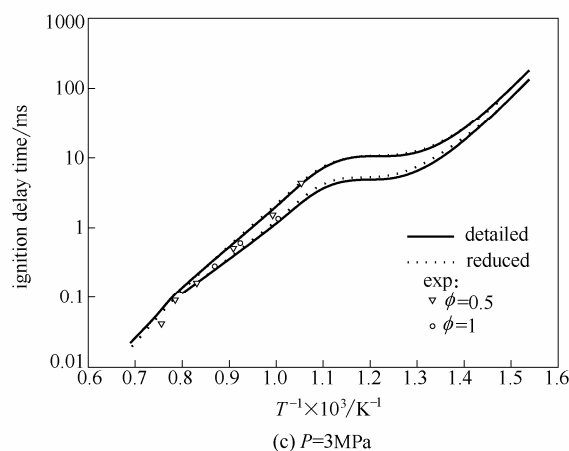
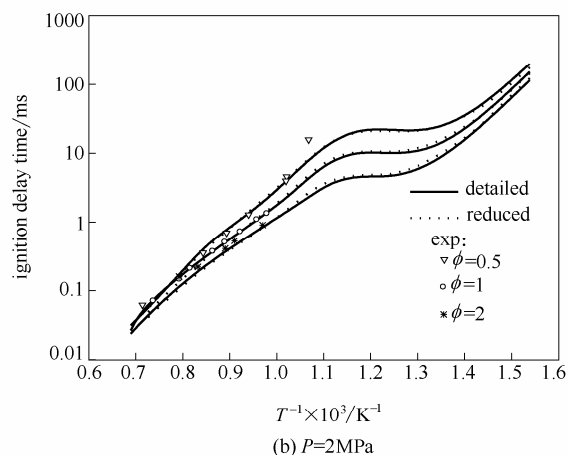
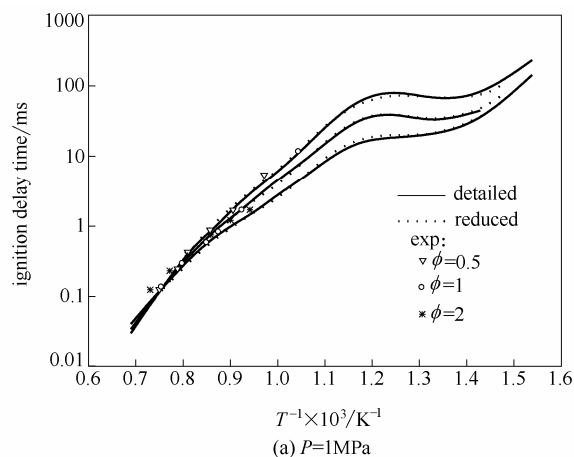


图6 不同压力、计量比条件下简化机理与详细机理计算的着火延迟时间与实验结果^[19]的对比

Fig.6 Comparison between experimental ignition delay time with that obtained in detailed and reduced mechanism under different pressures and stoichiometric ratio

化机理在很大范围内都显示出与 Healy 等^[19] 的详细机理很好的跟随性, 同一压力条件下, 随计量比的升高, 着火延迟时间缩短。尤其在压力 $P=0.1\text{ MPa}$ 、计量比为 0.3、温度 1150~1430 K, 以及压力为 1 MPa 和 2 MPa, 计量比分别为 0.5、1 和 2, 温度 650~

1450 K 范围内准确再现了详细机理计算结果,且与激波管中实验结果吻合得较好。在高压(3 MPa)下,简化机理在贫燃和计量比为 1 条件下的着火延迟时间与详细机理展现了很好的一致性。

3 结 论

在 Healy 等^[19]的正丁烷详细机理基础上,通过反应途径分析与灵敏度分析相结合的方法,构建了一个包含 80 个组分、378 个基元反应的正丁烷简化机理。该简化机理能在较宽的压力、计量比和温度范围内再现详细机理的主要特性,体现了简化机理的跟随性。该机理相对于现有的详细机理来说,组分数和反应数大大减小,能够明显节省计算时间,同时具有较高的预测精度,为今后在 CFD 中进行耦合计算,分析正丁烷在微尺度中的复杂氧化机制奠定了坚实的理论基础。

References

- [1] Vlachos D G, Bui P A. Catalytic ignition and extinction of hydrogen: comparison of simulations and experiments [J]. *Surface Science*, 1996, **364**(3): 625-630
- [2] Veser G. Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**(4): 1265-1273
- [3] Norton D G, Wetzel E D, Vlachos D G. Fabrication of single-channel catalytic microburners: effect of confinement on the oxidation of hydrogen/air mixtures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**(16): 4833-4840
- [4] George A B, Chih-Jen S, Stenen J S. Catalyzed combustion of hydrogen-oxygen in platinum tubes for micro-propulsion applications [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, **30**(2): 2481-2488
- [5] Deutschmann O, Schmidt R, Behrendt F, Warnat J. Numerical modeling of catalytic ignition [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1996, **26**(1): 1747-1754
- [6] Cao Bin(曹彬), Chen Guangwen(陈光文), Yuan Quan(袁权). Catalytic combustion of hydrogen/air in microchannel reactor [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2004, **55**(1): 42-47
- [7] Zhong Beijing(钟北京), Wu Heng(伍亨). Numerical simulation on catalytic combustion on microchannel [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*(燃烧科学与技术), 2005, **11**(1): 1-5
- [8] Zhang Li(张力), Yan Yunfei(闫云飞), Li Lixian(李丽仙), Ran Jingyu(冉景煜). Numerical investigation of premixed catalytic combustion of methane in micro-combustor [J]. *CIESC Journal*(化工学报), 2009, **60**(3): 627-633
- [9] Zhong Beijing(钟北京), Hong Zekai(洪泽恺). Numerical simulation catalytic combustion of CH₄ in micro-scale [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*(工程热物理学报), 2003, **24**(1): 173-176
- [10] Maruta K, Takeda K, Ahn J, Borer K, Sitzki L, Ronney P D, Deutschmann O. Extinction limits of catalytic combustion in microchannels [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, **29**(1): 957-963
- [11] Choi W, Kwon S, Shin H D. Combustion characteristics of hydrogen-air premixed gas in a sub-millimeter scale catalytic combustor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(9): 2400-2408
- [12] Dolan J P, Starling K E, Lee A L, Eakin B E, Ellington R T. Liquid, gas and dense fluid viscosity of *n*-butane [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1963, **8**(3): 396-399
- [13] Yang Fan(杨帆), Yang Qingtao(杨庆涛), Zhong Beijing(钟北京). Experimental study on micro-scale *n*-butane catalytic reaction characteristics [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*(工程热物理学报), 2009, **30**(5): 890-892
- [14] Wu Heng(伍亨), Zhong Beijing(钟北京). Influence of the gas-phase reaction and the inlet velocity on the catalytic reaction of CH₄ [J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*(清华大学学报:自然科学版), 2005, **45**(5): 670-672
- [15] Raimondeau S, Norton D, Vlachos D G, Masel R I. Modeling of high-temperature microburners [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, **29**(1): 901-907
- [16] Xiong Pengfei(熊鹏飞), Zhong Beijing(钟北京), Yang Fan(杨帆). Heterogeneous mechanism of C1-C4 on a platinum catalyst [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2011, **27**(9): 2200-2208
- [17] Strelkova M I, Safonov A A, Sukhanov L P, Sukhanov L P, Umanskiy S Ya, Kirillov I A, Potapkin B V, Pasman H J, Tentner A M. Low temperature *n*-butane oxidation skeletal mechanism, based on multilevel approach [J]. *Combustion and Flame*, 2010, **157**(4): 641-652
- [18] Pitz W J, Westbrook C K, Proscia W M, Dryer F L. A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for the oxidation of *n*-butane [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 1985, **20**(1): 831-843
- [19] Healy D, Donato N S, Aul C J, Petersen E L, Zinner C M, Bourque G, Curran H J. *n*-Butane: ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations [J]. *Combustion and Flame*, 2010, **157**(8): 1526-1539
- [20] Turányi T, Bérces T, Vajda S. Reaction rate analysis of complex kinetic systems [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1989, **21**(2): 83-99
- [21] Kee R J. Chemkin III: A Fortran Chem// Rupley F M, Meeks E. Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chem and Plasma Kinetics[M]. Livermore, CA: Sandia National Laboratories, 1996: 3-164
- [22] Stephen R T. An Introduction to Combustion: Concepts and Applications[M]. 3rd ed. New York: Srinivasan R, 2010: 187-188
- [23] Tomlin A S, Pilling M J, Turányi T, Merkin J H, Brindley J. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: sensitivity and quasi-steady-state analyses [J]. *Combustion and Flame*, 1992, **91**(2): 107-130
- [24] Vlachos D G. Reduction of detailed kinetic mechanisms for ignition and extinction of premixed hydrogen/air flames [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**(16): 3979-3993

附录 A

正丁烷气相着火骨架机理模型

No.	Reaction	A	b	$E/\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
277	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5(\text{+M})$	2.72×10^{15}	0.0	75610.0
278	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{+M}) \rightleftharpoons \text{NXC}_3\text{H}_7+\text{CH}_3(\text{+M})$	4.28×10^{14}	0.0	69900.0
279	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}$	1.34×10^{17}	-0.4	101200.0
280	$\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}$	1.98×10^{18}	-0.7	98720.0
281	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O}_2 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{HO}_2$	6.00×10^{13}	0.0	52340.0
282	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O}_2 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{HO}_2$	4.00×10^{13}	0.0	49800.0
285	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CH}_3 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{CH}_4$	9.04×10^{-1}	3.6	7154.0
286	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CH}_3 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{CH}_4$	3.02	3.5	5481.0
287	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_6$	1.58×10^{11}	0.0	12300.0
288	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_6$	1.00×10^{11}	0.0	10400.0
289	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_4$	1.00×10^{12}	0.0	18000.0
290	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{C}_2\text{H}_4$	8.00×10^{11}	0.0	16800.0
291	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{H} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2$	1.88×10^5	2.8	6280.0
292	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{H} \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2$	2.60×10^6	2.4	4471.0
293	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{OH} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}$	1.05×10^{10}	1.0	1586.0
294	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{OH} \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}$	9.34×10^7	1.6	-35.0
295	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{OH}$	1.13×10^{14}	0.0	7850.0
296	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{O} \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{OH}$	5.62×10^{13}	0.0	5200.0
297	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}_2$	8.10×10^4	2.5	16690.0
298	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{HO}_2 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}_2$	1.18×10^5	2.5	14860.0
299	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{CH}_3\text{OH}$	3.00×10^{11}	0.0	7000.0
300	$\text{C}_4\text{H}_{10}+\text{CH}_3\text{O} \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{CH}_3\text{OH}$	6.00×10^{11}	0.0	7000.0
342	$p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_4$	3.50×10^{12}	0.5	29470.0
343	$s\text{-C}_4\text{H}_9 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6+\text{CH}_3$	4.80×10^{10}	1.0	30350.0
344	$p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3}$	2.50×10^{10}	0.0	20850.0
345	$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-3}$	2.00×10^{11}	0.0	26850.0
346	$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}$	3.75×10^{10}	0.0	24400.0
355	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3}+\text{O}_2$	5.60×10^{22}	-2.2	37960.0
356	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-3O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-3}+\text{O}_2$	4.52×10^{22}	-2.2	37880.0
357	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4}+\text{O}_2$	2.82×10^{20}	-1.6	35700.0
358	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH1-3O}_2 \rightleftharpoons \text{NC}_4\text{KET13}+\text{OH}$	2.50×10^{10}	0.0	21400.0
359	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-4O}_2 \rightleftharpoons \text{NC}_4\text{KET24}+\text{OH}$	1.25×10^{10}	0.0	17850.0
360	$\text{NC}_4\text{KET13} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CHO}+\text{OH}$	1.05×10^{16}	0.0	41600.0
361	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OOH2-3O}_2 \rightleftharpoons \text{NC}_4\text{KET23}+\text{OH}$	1.00×10^{11}	0.0	23850.0
362	$\text{NC}_4\text{KET23} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\text{CO}+\text{OH}$	1.05×10^{16}	0.0	41600.0
363	$\text{NC}_4\text{KET24} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{COCH}_2+\text{OH}$	1.50×10^{16}	0.0	42000.0
364	$p\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons p\text{-C}_4\text{H}_9+\text{O}_2$	2.85×10^{20}	-1.6	35930.0
365	$s\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2 \rightleftharpoons s\text{-C}_4\text{H}_9+\text{O}_2$	4.33×10^{22}	-2.2	38160.0

Note: 1cat=4.2J.