

УДК 541.124

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ МОДЕЛЬНЫХ ПЛАМЕНАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. Хансен<sup>1</sup>, Дж. А. Миллер<sup>2</sup>, С. Дж. Клиппенштейн<sup>2</sup>,  
Ф. Р. Вестморлэнд<sup>3</sup>, К. Косе-Хёйнгхаус<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Национальная лаборатория Сандия, 94551 Ливермор, Калифорния, США, nhansen@sandia.gov

<sup>2</sup>Отдел химических наук и технологий, Аргонская национальная лаборатория, 60439 Аргон, Иллинойс, США

<sup>3</sup>Факультет химической и биомолекулярной технологии, Университет штата Северная Каролина, 27695 Релей, США

<sup>4</sup>Отделение химии, Университет Билефельда, D-33615 Билефельд, Германия

Обсуждаются ранее проведенные экспериментальные и численные исследования, направленные на установление механизма образования малых ароматических соединений, которые являются потенциальными предшественниками полициклических ароматических углеводородов и сажи. В частности, изучены предварительно перемешанные пламена, стабилизированные на плоской горелке при пониженном давлении  $\approx 15 \div 30$  Торр, с целью выявления основных химических путей образования ароматических соединений в пламенах малых углеводородов  $C_3$ — $C_6$ . Методом зондовой молекулярно-пучковой времяпролетной масс-спектрометрии исследованы пламена аллена, пропина, 1,3-бутадиена, циклопентена и изомеров  $C_6H_{12}$ : 1-гексена, циклогексана, метилциклопентана и 3,3-диметил-1-бутена. Экспериментальные данные по идентификации отдельных изомеров и результаты детального численного моделирования позволили установить основные пути распада горючего, влияние структуры молекулы горючего на образование ароматических соединений и их предполагаемых предшественников. Особое внимание уделено исследованию роли резонансно-стабилизированных свободных радикалов в пламенах топлив, имеющих различную молекулярную структуру. Несмотря на то, что пропаргильные и аллильные радикалы играют главную роль в образовании ароматических соединений в пламенах показано, что в горение 1,3-бутадиена, 3,3-диметил-1-бутена и метилциклопентана вносят также вклад реакции с участием других резонансно-стабилизированных радикалов, таких как *i*- $C_4H_5$  и  $C_5H_5$ . Процесс дегидрирования горючего является важным шагом на пути образования бензола в пламени циклогексана, а также, возможно, в пламени метилциклопентана.

Ключевые слова: образование полициклических ароматических углеводородов и сажи, резонансно-стабилизированные свободные радикалы, пламена углеводородов, идентификация соединений в пламени, молекулярно-пучковая масс-спектрометрия, фотоионизация вакуумным ультрафиолетом.

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы достигнуто определенное согласие в понимании основных процессов

© Hansen N.<sup>1</sup>, Miller J. A.<sup>2</sup>, Klippenstein S. J.<sup>2</sup>, Westmoreland P. R.<sup>3</sup>, Kohse-Höinghaus K.<sup>4</sup>, 2012.

<sup>1</sup>Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 94551, USA. <sup>2</sup>Chemical Sciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 60439, USA. <sup>3</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC, 27695, USA. <sup>4</sup>Department of Chemistry, Bielefeld University, D-33615 Bielefeld, Germany.

образования сажи при горении [1, 2]. В настоящее время общепризнан тот факт, что молекулярными предшественниками частиц сажи являются ароматические соединения, главным образом полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Однако процессы роста малых молекул и превращения их в большие молекулы ПАУ всё еще плохо изучены и потому дальнейшие исследования в этой области химии горения критически необходимы. Такие исследования позволили бы лучше понять основы химии образования ароматических соедине-

ний и их молекулярного роста и, соответственно, выработать более жесткие нормы на загрязняющие выбросы двигателей внутреннего сгорания, а также сформулировать экологические и санитарные нормы, связанные с выбросами частиц ПАУ и сажи [3, 4].

Хорошо известно, что первым шагом на пути к образованию сажи из неароматических горючих является формирование «первого ароматического кольца» — бензола ( $C_6H_6$ ) или фенила ( $C_6H_5\cdot$ ). Условия, в которых протекает горение, предполагают, что значительная часть бензола/фенила образуется при взаимодействии двух пропаргильных ( $C_3H_3$ ) радикалов [5]. Вклады от реакций других резонансно-стабилизированных свободных радикалов, включая аллил ( $C_3H_5$ ), *i*- $C_4H_5$  и циклопентадиенил (*cycl*- $C_5H_5$ ), отчасти зависят от исходного горючего [6–8].

В настоящей работе представлено наше понимание химии образования первого ароматического кольца, основанное на подробном исследовании распределения химических соединений в лабораторных модельных пламенах и на точно рассчитанных кинетических параметрах. Рассмотрены экспериментальные и теоретические работы, выполненные нами в целях установления химического механизма образования ароматических соединений в пламенах малых углеводородов  $C_3$ — $C_6$ . В этих работах исследовались предварительно перемешанные пламена аллена, пропина, 1,3-бутадиена, циклогексана и изомеров  $C_6H_{12}$  (1-гексена, циклогексана, 3,3-диметил-1-бутена и метилциклопентана), стабилизированные на плоской горелке при пониженном давлении  $15 \div 30$  Торр. Анализ пламен проводился методом зондовой молекулярно-пучковой времяпролетной масс-спектрометрии с фотоионизацией настраиваемым вакуумным ультрафиолетом из источника синхротронного излучения. Полученные кривые эффективности фотоионизации, измеренные с разрешением, позволяющим идентифицировать отдельные изомеры, совместно с результатами численного моделирования позволили установить основные пути распада горючего, влияние структуры горючего на образование ароматических соединений и их предполагаемых предшественников, а также большую роль резонансно-стабилизированных свободных радикалов в этом процессе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Разработка и тестирование кинетических моделей химии горения основано главным образом на количественных измерениях, проводимых в модельных пламенах в лабораторных условиях. Наиболее удобным аналитическим методом изучения химического состава этих пламен является масс-спектрометрия, позволяющая количественно регистрировать в них одновременно практически все соединения. В данной работе применяется электронная ионизация, резонансно-усиленная многофотонная ионизация и однофотонная ионизация в сочетании с зондовой масс-спектрометрией для точного определения химической структуры предварительно перемешанных плоских пламен, стабилизированных на горелке. Преимущества и недостатки каждого из вышеперечисленных способов ионизации подробно обсуждались в работах [6, 9]. В настоящей работе основное внимание уделено экспериментам с применением однофотонной ионизации вакуумным ультрафиолетом, которые проводились на источнике синхротронного излучения ALS (Advanced Light Source) в Национальной лаборатории им. Лоуренса (г. Беркли, США, Калифорния).

Масс-спектрометр, оснащенный системой отбора проб из пламени, располагался на пользовательской станции № 3 источника ALS, на которую отводилось излучение из накопительного кольца для исследования химической динамики. Излучение генерировалось ондулятором. На пользовательской станции использовался монохроматор Eagle длиной 3 м с разрешающей способностью  $E/\Delta E \approx 400$ , поток фотонов при этом составлял  $\approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$ . Указанная разрешающая способность позволяет определять пороги ионизации различных соединений в пламени с точностью, достаточной для идентификации отдельных изомеров. Времяпролетный масс-спектрометр с системой отбора пробы из пламени был изготовлен по заказу, порог его чувствительности составляет одну миллионную долю. В масс-спектрометре применяется импульсная экстракция ионов при непрерывном действии ионизирующего излучения фотонов из источника ALS [10].

Установка позволяет проводить сбор данных в двух режимах. В одном режиме фиксирована энергия фотонов и изменяется положение горелки относительно пробоотборника. Полученные записи масс-спектров на различных

расстояниях от поверхности горелки используются затем для построения профилей молярной доли в зависимости от расстояния от поверхности горелки. В другом режиме положение горелки относительно пробоотборника фиксировано, а энергия фотонов изменяется с целью получения кривых эффективности фотоионизации. Эти кривые позволяют проводить идентификацию различных соединений по их характерным порогам фотоионизации и массе. В некоторых случаях этим способом можно идентифицировать различные соединения, имеющие одинаковую массу, по наличию нескольких порогов фотоионизации [6, 10, 11].

В каждом пламени были измерены молярные доли соединений, принадлежащих к нескольким группам, с целью идентификации ключевых интермедиатов, участвующих в образовании ароматических соединений. Были измерены, например, молярные доли основных соединений, включая горючее, кислород,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $Ag$ , а также многих промежуточных углеводородов и их кислородсодержащих производных. Для количественного определения молярных долей соединений необходимо знать их абсолютные сечения фотоионизации. Используя калибровочные газовые смеси, нам удалось измерить абсолютные сечения фотоионизации ряда соединений, играющих важную роль в процессах горения углеводородов [12, 13]. Для некоторых соединений это невозможно сделать экспериментально, однако мы обратили внимание на то, что разница в сечении фотоионизации для молекул с одинаковыми функциональными группами, как правило, невелика. Иначе говоря, используя простые эмпирические оценки сечений фотоионизации, можно определить молярную долю с точностью до множителя 2. Такой точности вполне достаточно для проверки кинетических моделей.

## ХИМИЯ ГОРЕНИЯ

Резонансно-стабилизированные свободные радикалы (РССР) играют кардинальную роль в образовании ароматических соединений и росте ПАУ в пламенах. Простейший и наиболее важный РССР в процессе горения — пропаргил ( $C_3H_3$ ). РССР отличаются от обычных радикалов в пламени (например, винильного, этильного, метильного и т. п.) тем, что их один или более неспаренный электрон делокализован по нескольким положениям; это приводит к формированию, как ми-

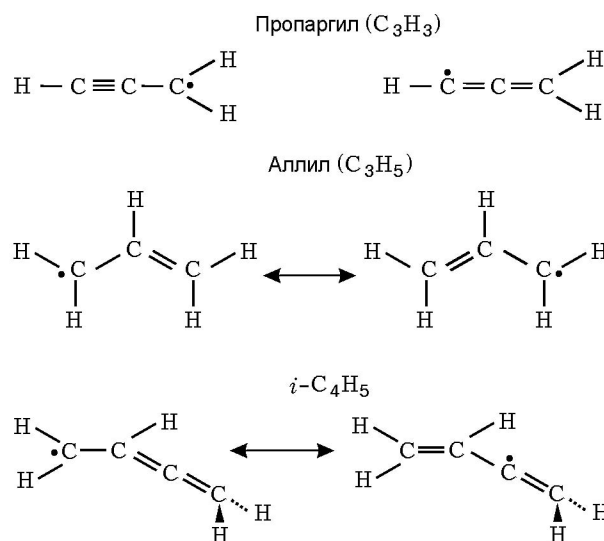


Рис. 1. Резонансные структуры Кекуле пропаргила, аллила и радикала  $i-C_4H_5$

нимум, двух равноценных резонансных электронных структур. На рис. 1 представлены резонансные структуры Кекуле пропаргила и другого резонансно-стабилизированного радикала — аллила ( $C_3H_5$ ). Вследствие делокализации неспаренных электронов, РССР более стабильны, т. е. менее реакционноспособны, чем обычные радикалы. Более высокая стабильность РССР делает их устойчивее обычных радикалов в агрессивных условиях, присущих пламенам. Это, в свою очередь, способствует протеканию реакций, в частности циклизации, между самими РССР.

Стабильность РССР проявляется прежде всего в устойчивости к окислению молекулярным кислородом. Этот вопрос довольно подробно изучен в работах [5, 14]. Говоря кратко, энергия исходной связи, образованной при присоединении  $O_2$  к  $C_3H_3$ , составляет лишь 18 или 19 ккал/моль в зависимости от того, в какое положение пропаргильного радикала присоединяется  $O_2$ : к голове (со стороны  $CH_2$ ) или к хвосту (со стороны  $CH$ ). Эти связи недостаточно прочны, чтобы выдержать перегруппировку, которая необходима для протекания быстрых реакций с образованием окисленных продуктов. Барьеры перегруппировки соответствуют энергиям, сопоставимым с энергиями реагентов, что способствует протеканию очень медленной реакции. Константа скорости реакции  $C_3H_3 + O_2$  составляет  $\approx 10^{-14}$  см<sup>3</sup>/с при температурах, имеющих место в пламени. И

наоборот, энергия связи между винилом и  $O_2$  равна 45 ккал/моль, в результате чего барьеры перегруппировки лежат значительно ниже энергии реагентов на поверхности потенциальной энергии. Эта перегруппировка способствует протеканию относительно быстрой реакции с константой скорости  $\approx 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с при температуре пламени. Таким образом, в результате резонансной стабилизации радикалов константа скорости реакции  $C_3H_3$  с  $O_2$  более чем на два порядка величины меньше, чем в реакции  $C_2H_3$  с  $O_2$ .

По сравнению с обычными радикалами РССР образуют более слабые связи с другими молекулами и радикалами, что делает их в целом относительно нереакционноспособными; реакционная способность РССР выше, чем у молекул, но ниже, чем у обычных радикалов. Можно даже сказать, что стабильность РССР делает их более предпочтительными продуктами реакций, чем обычные радикалы. Последнее утверждение верно, но с оговорками. Ранее [15] при исследовании реакции между  $OH$  и 1,3-бутадиеном ( $C_4H_6$ ) мы обнаружили, что энергетический барьер, который необходимо преодолеть для отрыва атома водорода от одного из центральных атомов углерода (с образованием резонансно-стабилизированного радикала  $i-C_4H_5$ ), меньше, чем требуется для отрыва  $H$  от крайних атомов углерода (с образованием  $n-C_4H_5$ ). Это свидетельствует о меньшей теплоте образования  $i-C_4H_5$ . Этот резонансно-стабилизированный радикал примерно на 12 ккал/моль стабильнее обычного радикала  $n-C_4H_5$ . Однако при температуре выше 1000 К константа скорости образования  $n-C_4H_5$  больше константы скорости образования его  $i$ -изомера, так как 1,3-бутадиен содержит в два раза больше атомов  $H$  на концевых атомах углерода, чем на внутренних. В этом случае упомянутый выше эффект относительно мал и преодолевается просто за счет статистики.

Несмотря на то, что РССР менее реакционноспособны, чем обычные радикалы, они все же являются радикалами. Реакции присоединения РССР к другим радикалам, в том числе к РССР, не имеют энергетического барьера. Поэтому их константы скорости относительно высоки. Однако связи между двумя РССР, как правило, слабее, чем между двумя обычными радикалами. Например, энергия связи  $C_3H_3-C_3H_3$  и  $C_3H_3-C_3H_5$  составляет

приблизительно 70 ккал/моль, а энергия связи  $C_2H_3-C_2H_3$  (винил — винил) — примерно 115 ккал/моль. Следовательно, в комплексах РССР + РССР меньше возможностей для перегруппировки, чем в комплексах, образованных обычными радикалами.

Тем не менее перегруппировка может легко происходить при низких температурах (если не помешают стабилизирующие столкновения). Такие перегруппировки возможны отчасти за счет наличия ненасыщенных связей в этих комплексах. При более высоких температурах за счет геометрии комплекса РССР + РССР (барьеры перегруппировки близки к энергиям реагентов) константа скорости реакции циклизации меньше, чем в комплексах обычных радикалов. Тем не менее мы полагаем, что стадия циклизации обеспечивается в основном реакциями между двумя РССР.

Реакция между  $i-C_4H_5$  и ацетиленом [15–17] является исключением из всего того, о чем говорилось выше. Это реакция между РССР и стабильной молекулой. Следовательно, образованные связи (имеется две возможности для их формирования) относительно слабы, а энергетические барьеры их образования сравнительно высоки. Однако атомы водорода в исходных комплексах расположены оптимально для протекания реакции циклизации (не требуется перескока атома  $H$ ), при этом барьеры циклизации относительно низки, поэтому реакция между  $i-C_4H_5$  и  $C_2H_2$  может быть очень эффективной в реализации стадии циклизации.

Ясно, что реакции циклизации — это сложные процессы, пути которых на поверхности потенциальной энергии системы, как правило, проходят через множественные взаимосвязанные потенциальные ямы. Чаще всего они также имеют безбарьерные стадии ассоциации/диссоциации. Эти особенности послужили нам стимулом для разработки довольно сложного теоретического аппарата, который позволил их изучить [18–22]. Применение этого аппарата в сочетании с численным моделированием пламени и проведение экспериментов способствовали значительному прогрессу в понимании процессов образования «первого кольца» в пламенах алифатических углеводородов. В следующем параграфе подробно описаны результаты проведенной работы.

## ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРВОГО АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА В ПЛАМЕНАХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Нами были изучены стабилизированные на плоской горелке предварительно перемешанные пламена аллена, пропина, 1,3-бутадиена, циклопентена и изомеров  $C_6H_{12}$ : 1-гексена, циклогексана, метилциклопентана и 3,3-диметил-1-бутена [23–30]. Настоящая работа является продолжением и дополнением предыдущих исследований пламен ацетилена [31], пропена [31, 32], циклопентена [33], 1-пентена [34], 1,3-пентадиена [35] и смесей различных горючих [35], которые проводились группой К. Косе-Хейннгаус, а также исследований пламен ацетилена [36, 37], этилена [38] и этилена с добавкой аллена [39], которые были выполнены группой Вестморлэнда.

Сравнение доступных экспериментальных данных с результатами моделирования показало, что вклад реакций радикалов  $C_3H_3$  в образование бензола/фенила значителен почти во всех пламенах. Вклад реакций аллила, *i*- $C_4H_5$  и других резонансно-стабилизированных радикалов в образование первого ароматического кольца зависит от конкретного характера распада молекулы горючего и от того, какие промежуточные соединения при этом образуются. Ниже подробно описаны результаты анализа этих данных.

В исследованных пламенах аллена и пропина обнаружено, что бензол образуется фактически только в реакции  $C_3H_3 + C_3H_3$ , напрямую либо через образование фульвена с последующей изомеризацией в бензол при участии атома водорода [23, 24]. В этих пламенах пропаргильные радикалы легко образуются за счет отрыва атома водорода от молекулы горючего, при этом максимальная молярная доля пропаргила в пламени пропина немного ниже, чем в пламени аллена. Это было объяснено протеканием реакции деметилирования пропина ( $HCCCH_3 + H \rightleftharpoons HCC\dot{C}H + CH_3$ ), конкурирующей с реакцией отрыва атома водорода, что в результате делает последнюю менее важной. Установлено, что в пламени аллена небольшой вклад в образование бензола вносит реакция  $C_3H_3 + C_3H_5$ . Эта реакция была предложена в качестве альтернативного пути образования бензола. Сначала образуются фульвен и атомы водорода [22, 40–42]. Затем, согласно большинству модельных расчетов, фульвен преобразуется в бензол либо напрямую, либо при уча-

стии атомов водорода. В пламенах аллена присутствует значительно больше аллильных радикалов, чем в пламенах пропина, поскольку атомы H могут диффундировать в более холодную зону пламени и реагировать с алленом. Таким образом, более высокие концентрации пропаргильных и аллильных радикалов в пламени аллена приводят к более высоким концентрациям бензола и фульвена.

Установлено также, что реакции  $C_3H_3 + C_3H_3$  и  $C_3H_3 + C_3H_5$  играют важную роль в образовании ароматических колец на начальном этапе в богатых пламенах 1-гексена [27, 28]. Влияние реакций с участием радикалов  $C_3$  в этих пламенах можно объяснить в большей степени молекулярной структурой 1-гексена, который имеет двойную связь  $C=C$  и длинную цепочку одинарных связей  $C-C$ . За счет аллильной связи  $C-C$ , которая намного слабее алкильных связей  $C-C$ , 1-гексен может легко распадаться с образованием резонансно-стабилизированного аллильного радикала и *n*-пропила ( $C_3H_7$ ) (рис. 2). Полученные нами результаты показывают, что эта мономолекулярная реакция, в отличие от обычных реакций разложения молекулы горючего за счет взаимодействия с радикалами, является основным путем расходования 1-гексена в исследованном пламени. Реакции отрыва атома водорода, в которых образуются изомерные радикалы  $C_6H_{11}$ , а также последующие  $\beta$ -распады на промежуточные соединения  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_4$  играют лишь второстепенную роль. Образованные первоначально фрагменты  $C_3H_5$  и  $C_3H_7$  подвергаются дальнейшему дегидрированию, давая в конеч-

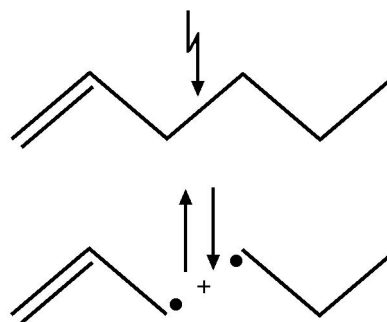


Рис. 2. Мономолекулярная диссоциация аллильной связи  $C-C$  в 1-гексене, приводящая к образованию аллильного и *n*-пропильного радикалов

ном счете пропаргильные радикалы. Таким образом,  $C_3H_3$  и  $C_3H_5$  образуются в больших концентрациях, следовательно, их реакции играют главную роль в образовании бензола/фенила либо напрямую, либо через образование фульвена.

Как и молекула 1-гексена, молекула 3,3-диметил-1-бутена имеет аллильную связь C—C, поэтому в работе [27] сделано предположение, что мономолекулярная диссоциация 3,3-диметил-1-бутена может быть важным путем в разложении исходного горючего. Далее при отрыве атома H и разрыве другой аллильной связи C—C могут образоваться изомерные соединения  $i-C_4H_5$ :  $CH_2CHCCH_2$  или метилалленил ( $CH_2CCCH_3$ ). Возможная схема этого распада приведена на рис. 3. Участвующие в ней радикалы были ранее идентифицированы в богатых углеводородных пламенах [43]. Метилалленил является метилзамещенным пропаргильным радикалом, и, возможно, эти производные пропаргила тоже имеют большое значение для образования ароматического кольца, так как в реакции метилалленил + пропаргил может образовываться то-

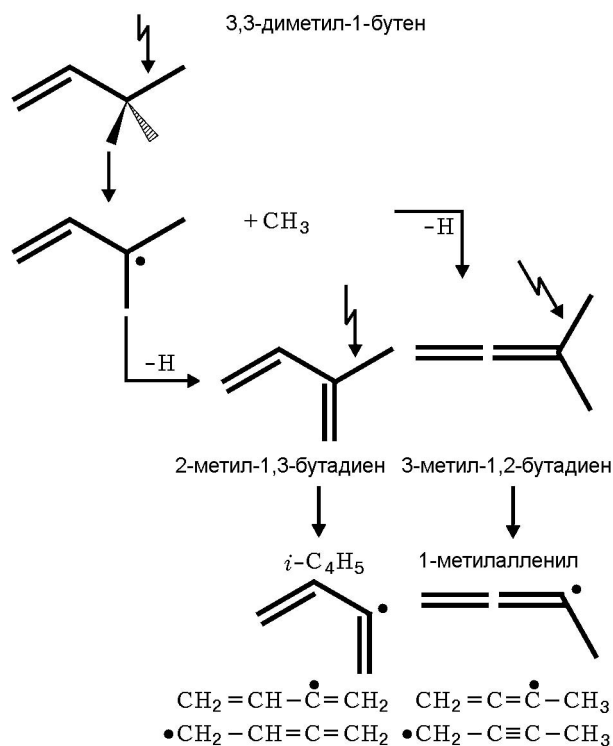


Рис. 3. Возможная схема распада 3,3-диметил-1-бутена и образования  $i-C_4H_5$  и 1-метилалленила

луол [44]. Вероятно, процесс циклизации идет за счет реакции  $i-C_4H_5 + C_2H_2$ , продуктами которой являются фульвен и атом водорода. В свою очередь, образовавшийся фульвен относительно легко превращается в бензол. Наряду с анализом путей, ведущих непосредственно к образованию  $i-C_4H_5$  и метилалленила, целесообразно исследовать их реакции, протекающие с образованием ароматических колец, в химико-кинетических моделях. Хотя еще не проводилось численное моделирование пламени 3,3-диметил-1-бутена, экспериментальные результаты по которому представлены в работе [27], предполагается, что радикалы  $C_4H_5$  дают некоторый вклад в образование кольца. При анализе возможных вкладов от  $i-C_4H_5$  необходимо принимать во внимание, что реакция  $i-C_4H_5 + H \rightleftharpoons C_3H_3 + CH_3$  является быстрой [45]. Она, таким образом, лимитирует вклад от радикалов  $i-C_4H_5$  в образование кольца в пользу реакции  $C_3H_3 + C_3H_3$ . Для пламен 1,3-бутадиена, в которых  $i-C_4H_5$  образуется просто за счет отрыва атома водорода от молекулы горючего, результаты моделирования показывают, что вклады реакций  $C_3H_3 + C_3H_3$  и  $i-C_4H_5 + C_2H_2$  в образование кольца близки [25]. Кроме того, реакция  $i-C_4H_5 + C_2H_2$  может играть важную роль в стадии циклизации в пламенах, в частности в тех из них, где  $i-C_4H_5$  образуется непосредственно из горючего.

Полученные нами результаты исследования зависимости значимости радикалов  $i-C_4H_5$  в процессе образования первого ароматического кольца от структуры молекулы горючего необходимо дополнить исследованиями путей, в которых образуется пятичленный циклопентадиенил ( $C_5H_5$ ). В работе [46] сделано предположение, что этот резонансостабилизированный радикал может реагировать с метильным радикалом с образованием фульвена. Для проверки этой идеи нами были исследованы пламена циклопентена и метилциклопентана, так как в условиях пламени молекулы этих соединений должны давать радикалы  $C_5H_5$  в больших количествах [26, 27, 33]. Поскольку химическая модель горения циклопентена еще не разработана, из экспериментальных профилей молярной доли различных соединений трудно извлечь эту информацию. Следует отметить, что при типичных условиях, свойственных плоским пламенам,  $C_5H_5$  имеет тенденцию распадаться на  $C_3H_3$  и  $C_2H_2$ ,

ограничивая тем самым значимость реакций с участием радикалов  $C_5H_5$ . Таким образом, можно ожидать, что реакции пропаргильных радикалов играют доминирующую роль в образовании бензола/фенила, хотя в работах [27, 33] сделано предположение, что реакции  $C_5H_5$  тоже вносят вклад в этот процесс.

Интересно отметить, что наши экспериментальные данные по пламенам цикlopентена и метилциклопентана указывают на пути образования ароматического кольца, которые прежде не обсуждались. Например, в пламени цикlopентена [26] обнаружено доказательство наличия реакции резонансно-стабилизированных цикlopентадиенильных радикалов с  $C_2H_2$ . Эта реакция (схематически показана на рис. 4) представляет собой реакцию расширения цикла, в результате которой образуются резонансно-стабилизированные циклопептатриенильные радикалы, которые, вероятно, изомеризуются в ароматические бензильные радикалы. Эти радикалы очень стабильны и, возможно, являются предшественниками многокольцевых структур, включая инден и нафталин, которые образуются в цепочке реакций молекулярного роста. В пламени метилциклопентана экспериментально показано наличие механизма постадийного дегидрирования (рис. 5) с образованием фульвена [27]. Фульвен, опять же, в дальнейшем превращается в бензол напрямую либо при участии атомов водорода. В стехиометрическом пламени циклогексана постадийное дегидрирование радикалов является основным путем образования бензола [29]. В богатом пламени циклогексана дегидрирование также играет определяющую роль в этом процессе, однако вклад от других реакций, включая  $C_3H_3 + C_3H_3$ ,  $C_3H_3 + C_3H_5$  и  $i-C_4H_5 + C_2H_2$ , тоже имеет место [30].

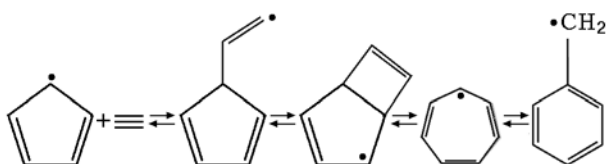


Рис. 4. Реакция расширения цикла цикlopентадиенильного радикала при взаимодействии с ацетиленом

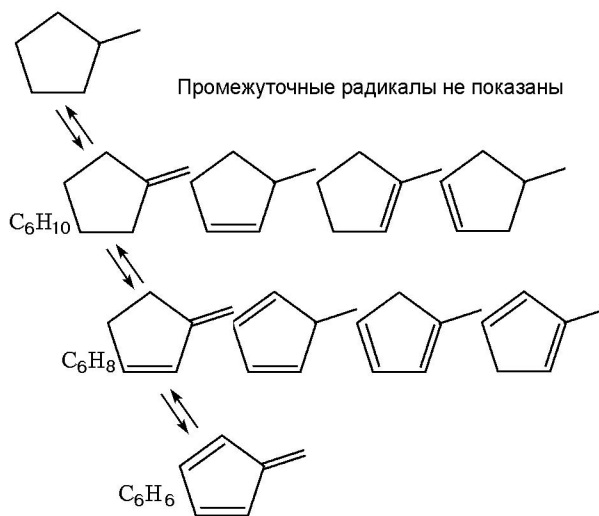


Рис. 5. Постадийное дегидрирование метилциклопентана, приводящее к образованию фульвена

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения путей образования малых ароматических соединений исследованы ламинарные, предварительно перемешанные плоские пламена малых углеводородов  $C_3$ — $C_6$ . На основе экспериментальных данных по распределению различных изомеров в пламенах, полученных методами масс-спектрометрического анализа и детального моделирования химии горения, установлены основные пути расходования горючего и образования ароматических соединений. Значимость тех или иных процессов образования ароматического кольца зависит в некоторой степени от структуры молекулы горючего, однако эти процессы всегда идут с участием резонансно-стабилизированных радикалов. Важную роль во всех пламенах играют химические превращения радикалов  $C_3$ , таких как пропаргил и аллил; в пламенах аллена, пропина и 1-гексена эти превращения оказывают преобладающее влияние на образование бензола. Вклады от реакций резонансно-стабилизированных радикалов  $i-C_4H_5$  и  $C_5H_5$  могут быть существенными в том случае, когда они легко образуются в пламени при распаде молекулы горючего. В пламенах циклогексана и метилциклопентана значительный вклад вносят реакции дегидрирования горючего.

Авторы выражают благодарность своим бывшим и настоящим студентам и постдо-

кам, участвовавшим в работах, упомянутых в этом обзоре. Многие из них являются соавторами статей, приведенных в списке литературы. Авторы особенно признательны Т. Каспер, Б. Янгу, В. Ли, М. Е. Ло и П. Освальду за их большой вклад в проведение экспериментов. Авторы чрезвычайно благодарны Т. Кулу за помощь и поддержку. К. Косе-Хёйнгхаус выражает благодарность фонду DFG за продолжающуюся финансовую поддержку этого исследования (контракты КО 1363/18-1 и 18-3). Исследования группы Ф. Р. Вестморленда поддержаны Отделением химических наук Управления фундаментальных наук в области энергетики Министерства энергетики (контракт № DE-FG02-91ER14192). Работа в Аргоне поддержана Министерством энергетики США (контракт № DE-AC02-06CH11357). Исследования многопрограммной лаборатории Сандия (принадлежит корпорации «Локхид Мартин») выполнялись по заказу Национального управления по ядерной безопасности США (контракт DEAC04-94-AL 85000). Финансирование работы по усовершенствованию источника излучения в Национальной лаборатории им. Лоуренса в Беркли осуществлялось Управлением фундаментальных наук в области энергетики Министерства энергетики США (контракт № DE-AC02-05CH11231).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Bockhorn H., D'Anna A., Sarofim A. F., Wang H., et al.** Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles. — Karlsruhe: Karlsruher Inst. für Technologie, 2009.
2. **Wang H.** Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 1. — P. 41–67.
3. **Samet J. M., Zeger S. L., Dominici F., Curriero F., Coursac I., Dockery D. W., Schwartz J., Zanobetti A.** Research Report N 94. Part I: National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study. Part II: Morbidity and Mortality from Air Pollution in the United States. — Boston, MA, USA: Health Effects Inst., 2000.
4. **Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., Miller H. L., et al.** Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. — Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge Univ. Press, 2007.
5. **Miller J. A., Pilling M. J., Troe J.** Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 43–88.
6. **Hansen N., Cool T. A., Westmoreland P. R., Kohse-Höinghaus K.** Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry // *Progr. Energy Combust. Sci.* — 2009. — V. 35, N 2. — P. 168–191.
7. **McEnally C. S., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: Progress towards closing the fuel gap // *Progr. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32, N 3. — P. 247–294.
8. **Richter H., Howard J. B.** Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot — a review of chemical reaction pathways // *Progr. Energy Combust. Sci.* — 2000. — V. 26, N 4–6. — P. 565–608.
9. **Вестмореланд Ф. Р., Ло М. Е., Кул Т. А., Ван Цз., Макилрой Э., Таатъес К. А., Хансен Н.** Изучение структуры пламени методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с применением ионизации электронным ударом и фотонной ионизации синхротронным излучением // *Физика горения и взрыва.* — 2006. — Т. 42, № 6. — С. 58–63.
10. **Cool T. A., McIlroy A., Qi F., Westmoreland P. R., Poisson L., Peterka D. S., Ahmed M.** Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source // *Rev. Sci. Instr.* — 2005. — V. 76, N 9. — 094102.
11. **Taatjes C. A., Hansen N., Osborn D. L., Kohse-Höinghaus K., Cool T. A., Westmoreland P. R.** «Imaging» combustion chemistry via multiplexed synchrotron-photoionization mass spectrometry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — V. 10, N 1. — P. 20–34.
12. **Cool T. A., Wang J., Nakajima K., Taatjes C. A., McIlroy A.** Photoionization cross sections for reaction intermediates in hydrocarbon combustion // *Intern. J. Mass Spectrom.* — 2005. — V. 247, N 1–3. — P. 18–27.
13. **Wang J., Yang B., Cool T. A., Hansen N., Kasper T.** Near-threshold absolute photoionization cross-sections of some reaction intermediates in combustion // *Intern. J. Mass Spectrom.* — 2008. — V. 269, N 3. — P. 210–220.
14. **Hahn D. K., Klippenstein S. J., Miller J. A.** A theoretical analysis of the reaction between propargyl and molecular oxygen // *Faraday Discuss. Roy. Soc. Chem.* — 2001. — V. 119. — P. 79–100.
15. **Vasu S. S., Zádor J., Davidson D. F., Hanson R. K., Golden D. M., Miller J. A.** High-temperature measurements and a theoretical study of the reaction of OH with 1,3-butadiene // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114, N 32. — P. 8312–8318.



16. **Miller J. A., Melius C. F.** Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 91, N 1. — P. 21–39.
17. **Senosiain J. P., Miller J. A.** The reaction of *n*- and *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> radicals with acetylene // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 19. — P. 3740–3747.
18. **Klippenstein S. J., Miller J. A.** From the time-dependent, multiple-well master equation to phenomenological rate coefficients // *J. Phys. Chem. A.* — 2002. — V. 106, N 40. — P. 9267–9277.
19. **Miller J. A., Klippenstein S. J.** From the multiple-well master equation to phenomenological rate coefficients: Reactions on a C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> potential energy surface // *J. Phys. Chem. A.* — 2003. — V. 107, N 15. — P. 2680–2692.
20. **Fernandez-Ramos A., Miller J. A., Klippenstein S. J., Truhlar D. G.** Modeling the kinetics of bimolecular reactions // *Chem. Rev.* — 2006. — V. 106, N 11. — P. 4518–4584.
21. **Miller J. A., Klippenstein S. J.** Master equation methods in gas phase chemical kinetics // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110, N 36. — P. 10528–10544.
22. **Georgievskii Y., Klippenstein S. J., Miller J. A.** Association rate constants for reactions between resonance-stabilized radicals: C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2007. — V. 9, N 31. — P. 4259–4268.
23. **Hansen N., Miller J. A., Taatjes C. A., Wang J., Cool T. A., Law M. E., Westmoreland P. R.** Photoionization mass spectrometric studies and modeling of fuel-rich allene and propyne flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 1157–1164.
24. **Hansen N., Miller J. A., Westmoreland P. R., Kasper T., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T. A.** Isomer-specific combustion chemistry in allene and propyne flames // *Combust. Flame.* — 2009. — V. 156, N 11. — P. 2153–2164.
25. **Hansen N., Miller J. A., Kasper T., Kohse-Höinghaus K., Westmoreland P. R., Wang J., Cool T. A.** Benzene formation in premixed fuel-rich 1,3-butadiene flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32, N 1. — P. 623–630.
26. **Hansen N., Kasper T., Klippenstein S. J., Westmoreland P. R., Law M. E., Taatjes C. A., Kohse-Höinghaus K., Wang J., Cool T. A.** Initial steps of aromatic ring formation in a laminar premixed fuel-rich cyclopentene flame // *J. Phys. Chem. A.* — 2007. — V. 111, N 19. — P. 4081–4092.
27. **Hansen N., Kasper T., Yang B., Cool T. A., Li W., Westmoreland P. R., Osswald P., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-structure dependence of benzene formation processes in premixed flames fueled by C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> isomers // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 1. — P. 585–592.
28. **Hansen N., Li W., Law M. E., Kasper T., Westmoreland P. R., Yang B., Cool T. A., Lucassen A.** The importance of fuel dissociation and propargyl plus allyl association for the formation of benzene in a fuel-rich 1-hexene flame // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2010. — V. 12, N 38. — P. 12112–12122.
29. **Law M. E., Westmoreland P. R., Cool T. A., Wang J., Hansen N., Taatjes C. A., Kasper T.** Benzene precursors and formation routes in a stoichiometric cyclohexane flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31, N 1. — P. 565–573.
30. **Li W., Law M. E., Westmoreland P. R., Kasper T., Hansen N., Kohse-Höinghaus K.** Multiple benzene-formation paths in a fuel-rich cyclohexane flame // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158, N 11. — P. 2077–2089.
31. **Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-rich propene and acetylene flames: A comparison of their flame chemistries // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 122, N 4. — P. 483–491.
32. **Atakan B., Hartlieb A. T., Brand J., Kohse-Höinghaus K.** An experimental investigation of premixed fuel-rich low-pressure propene/oxygen/argon flames by laser spectroscopy and molecular-beam mass spectrometry // *Proc. Combust. Inst.* — 1998. — V. 27, N 1. — P. 435–444.
33. **Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-rich flame chemistry in low-pressure cyclopentene flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28, N 2. — P. 1817–1824.
34. **González Alatorre G., Böhm H., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Experimental and modeling study of 1-pentene combustion at fuel-rich conditions // *Z. Phys. Chem.* — 2001. — Bd 215, N 8. — S. 981–995.
35. **Atakan B., Lamprecht A., Kohse-Höinghaus K.** An experimental study of fuel-rich 1,3-pentadiene and acetylene/propene flames // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 133, N 4. — P. 431–440.
36. **Westmoreland P. R., Dean A. M., Howard J. B., Longwell J. P.** Forming benzene in flames by chemically activated isomerization // *J. Phys. Chem.* — 1989. — V. 93, N 25. — P. 8171–8180.
37. **Westmoreland P. R., Howard J. B., Longwell J. P.** Tests of published mechanisms by comparison with measured laminar flame structure in fuel-rich acetylene combustion // *Proc. Combust. Inst.* — 1986. — V. 21, N 1. — P. 773–782.
38. **Carrière T., Westmoreland P. R., Kazakov A., Stein Y. S., Dryer F. L.** Modeling

- ethylene combustion from low to high pressure // Proc. Combust. Inst. — 2002. — V. 29, N 1. — P. 1257–1266.
39. **Law M. E., Carrière T., Westmoreland P. R.** Allene addition to a fuel-lean ethylene flat flame // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30, N 1. — P. 1353–1361.
40. **Marinov N. M., Castaldi M. J., Melius C. F., Tsang W.** Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 128, N 1–6. — P. 295–342.
41. **Miller J. A., Klippenstein S. J., Georgievskii Y., Harding L. B., Allen W. D., Simmonett A. C.** Reactions between resonance-stabilized radicals: propargyl plus allyl // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114, N 14. — P. 4881–4890.
42. **Pope C. J., Miller J. A.** Exploring old and new benzene formation pathways in low-pressure premixed flames of aliphatic fuels // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28, N 2. — P. 1519–1527.
43. **Hansen N., Klippenstein S. J., Taatjes C. A., Miller J. A., Wang J., Cool T. A., Yang B., Yang R., Wei L. X., Huang C. Q., Wang J., Qi F., Law M. E., Westmoreland P. R.** Identification and chemistry of  $C_4H_3$  and  $C_4H_5$  isomers in fuel-rich flames // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110, N 10. — P. 3670–3678.
44. **Miller J. A.** Theory and modeling in combustion chemistry // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26, N 1. — P. 461–480.
45. **Harding L. B., Klippenstein S. J., Georgievskii Y.** On the combination reactions of hydrogen atoms with resonance-stabilized hydrocarbon radicals // J. Phys. Chem. A. — 2007. — V. 111, N 19. — P. 3789–3801.
46. **Moskaleva L. V., Mebel A. M., Lin M. C.** The  $CH_3 + C_5H_5$  reaction: A potential source of benzene at high temperatures // Proc. Combust. Inst. — 1996. — V. 26, N 1. — P. 521–526.

*Поступила в редакцию 1/X 2011 г.*

---