

## СТРУКТУРА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЛАМИНАРНЫХ ПЛАМЕН

К. Вовель, Ж.-Л. Дельфо, Л. Пилье

Институт горения, аэротермических исследований, реакционной способности и окружающей среды  
45071 Орлеан, Франция, vovel@cnrs-orleans.fr

Первые экспериментальные работы по изучению структуры пламени в основном были посвящены измерению скорости горения и изучению свойств его излучения. Существенный прогресс, достигнутый как в экспериментальной технике, так и в применении численных методов, сделал анализ структуры пламени мощным инструментом для получения информации о химии, термодинамике и процессах переноса в пламени. Такая информация чрезвычайно ценна для разработки эффективных технических устройств, позволяющих снизить выброс загрязняющих веществ в окружающую среду. Глобальные скорости образования веществ рассчитаны на основе экспериментальных данных по температуре, скорости газового потока и концентрациям химических соединений в направлении, перпендикулярном фронту волны. Для веществ, изменение концентрации которых определяется небольшим числом реакций, можно затем рассчитать константы скоростей данных процессов. Разработка различных программных пакетов для моделирования структуры одномерных ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей в начале 1980-х гг. позволила использовать информацию о структуре пламени для прямой проверки предложенных детальных кинетических механизмов химических процессов. Несмотря на вносимое в изучаемые объекты возмущение, до сих пор активно используется отбор локальных проб газа для последующего анализа. В то же время невозмущающие спектроскопические методы значительно расширили возможности анализа структуры пламени. Отметим, что возмущающие методы, основанные на отборе образцов, позволяют анализировать очень широкий класс соединений. Такие методы хорошо подходят для изучения сложных систем с большим количеством различных компонентов: богатых пламен предварительно перемешанных смесей, а также пламен, где топливом служат тяжелые молекулы. Использование новых фотоионизационных источников позволило значительно расширить возможности молекулярно-пучковой масс-спектрометрии, провести идентификацию различных изомеров и получить большой объем важной информации о промежуточных соединениях, участвующих в образовании бензола, полициклических ароматических углеводородов и частиц сажи в пламени. Среди различных спектроскопических методов лазерно-индуцированная флюоресценция наиболее широко применяется для точных измерений концентраций промежуточных радикалов, которые играют ключевую роль в механизме образования «быстрого» NO. Показан вклад исследований структуры пламени в развитие механизмов образования бензола и оксидов азота в процессе горения.

Ключевые слова: структура пламени, механизм образования бензола и оксида азота, газовые пламена с избытком горючего.

### ВВЕДЕНИЕ

Структура ламинарного пламени в настоящей работе определяется по изменению температуры, скорости газового потока и концентраций соединений в направлении, перпендикулярном фронту волны. Анализ экспериментальных данных позволяет установить глобальную скорость накопления или расходования каждого соединения, а для веществ, изменение концентрации которых определяется небольшим

числом доминирующих реакций, можно также рассчитать константы скоростей данных процессов при высоких температурах. В работе [1] предложены соотношения, связывающие кинетические величины с экспериментально измеряемыми параметрами пламени. Разработка в начале 1980-х гг. различных программных пакетов для моделирования структуры ламинарных одномерных пламен предварительно перемешанных смесей [2–5] открыла новые возможности для анализа полученных экспериментальных данных. Прямое сопоставление экспериментальных и рассчитанных профилей концентрации позволяет неза-

C. Vovelle, J.-L. Delfau, L. Pillier.  
ICARE, Institut de Combustion, Aérothermique,  
Réactivité et Environnement, UPR CNRS 3021, 45071  
Orléans Cedex, France.

висимо проверять параметры детальных механизмов реакций, используемые при моделировании. После подтверждения механизма дополнительную кинетическую информацию можно получить из анализа чувствительности и путей реакций.

Описанная комбинация экспериментальных и расчетных методов является мощным инструментом исследования детальных механизмов горения. Изучение структуры пламени важно, в частности, для решения проблемы загрязнения окружающей среды продуктами горения высокоэнергетических материалов. Для измерения профилей температуры и концентраций частиц разработаны новые либо адаптированы уже существующие методики, которые обычно делятся на два больших класса: (i) возмущающие, основанные на анализе отобранных проб газа, (ii) невозмущающие, прежде всего спектроскопия в лазерных пучках. В случае, когда наличие возмущения системы является единственным критерием выбора экспериментальной методики, могут использоваться только спектроскопические методы. Тем не менее масс-спектроскопические и хроматографические исследования образцов газовых проб оказываются полезными при изучении сложных систем, в которых присутствует большое количество различных соединений, таких как богатые пламена предварительно перемешанных смесей, а также пламена, где топливом служат тяжелые молекулы. Взаимодополняющий характер методов, основанных на анализе газовых образцов и измерениях *in-situ*, может быть проиллюстрирован на примере образования при горении двух основных продуктов-загрязнителей атмосферы: сажи в составе полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ). При образовании сажи в процессе горения алифатических топлив первоначально возникают ароматические соединения с одним кольцом (бензол или его производные), а затем появляются ПАУ больших размеров, вплоть до нуклеации в виде небольших твердых частиц. В эти процессы вовлечено множество промежуточных соединений, содержащих 2, 3, 4 или 5 атомов углерода, поэтому в большей части исследований, посвященных образованию бензола, ПАУ и сажи, используются масс-спектрометрический и хроматографический анализы. С другой стороны, высокочувствительный метод лазерно-индуцированной флюоресценции (*laser induced*

*fluorescence*, LIF) применяется для идентификации и измерения концентрации небольших радикалов и молекул ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NCN}$ ), которые участвуют в образовании  $\text{NO}$ . Ниже кратко рассмотрены предложенные механизмы реакций и экспериментальные работы, посвященные образованию бензола и  $\text{NO}_x$  в пламенах.

## 1. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗОЛА ВОЗМУЩАЮЩИМИ МЕТОДАМИ

Отбор проб газа, их анализ и измерение концентраций веществ хорошо подходят для получения информации о кинетике химических реакций в богатых пламенах. Техника молекулярно-пучковой масс-спектропии (МПМС), позволяющая проводить измерения *on-line* концентрации атомов и радикалов, особенно интенсивно используется для построения новых и проверки уже существующих механизмов, объясняющих образование бензола в пламени. Тем не менее возмущение химических свойств газового образца, вносимое конусом-пробоотборником, может оказаться значительным, что часто рассматривается как одно из серьезных ограничений данной методики. Таким образом, прежде чем использовать полученные таким способом данные для проверки различных механизмов образования бензола, представляется разумным исследовать вопрос о влиянии возмущения пламени на профили концентраций частиц.

### 1.1. Возмущение пламени

Количественному исследованию влияния пробоотборника на пламя посвящено большое число экспериментальных [6–8] и теоретических работ [9–11]. Например, в работе [8] исследовали влияние сопла на моделирование процессов в пламени. Были экспериментально определены профили температуры пламени богатой смеси кислород — пропилен — аргон при низких давлениях на различных расстояниях между конусом-пробоотборником и образцом, а затем проведено сравнение профилей концентраций газообразных реагентов, рассчитанных с использованием распределений температуры, измеренных вблизи кварцевого конуса и на большом расстоянии от него. Авторы [8] также выполнили расчеты структуры пламени, используя профили температур, по-

лученные при всех промежуточных положениях конуса. Целью исследования являлось воспроизведение «температурной истории» потока газа по мере удаления поверхности горения от конуса-пробоотборника.

Аналогичные измерения проведены в [12] для пламен богатых смесей *n*-гептан/кислород/аргон и изооктан/кислород/аргон при низких давлениях. На рис. 1,а показаны в качестве примера профили температуры в пламени смеси *n*-гептан/O<sub>2</sub>/Ar при давлении 45 Торр (исходные молярные доли 0.0818, 0.4482, 0.4700; коэффициент избытка горючего 2.0), измеренные с помощью Pt–Pt/10 % Rh термопары (диаметр проволок 0.05 мм). Спай термопары устанавливался на фиксированном расстоянии от верха горелки вдоль вертикальной линии, проходящей через отверстие конуса отборника, и горелка передвигалась вертикально. Расстояния между термопарой и отверстием конуса (*d*) приведены на рисунке. В зоне продуктов горения наблюдалось понижение температуры по мере уменьшения расстояния между термопарой и отверстием конуса в результате охлаждения пламени кварцевым конусом. В зоне сильного градиента температуры (на расстояниях 0 ÷ 10 мм от поверхности горелки) в дополнение к охлаждению регистрировалось смещение фронта пламени вниз по потоку.

На рис. 1,б приведены профили температуры для той же системы, соответствующие двум предельным значениям (термопара располагалась на расстоянии *d* = 0.02 и 2.0 см от вершины конуса соответственно). Дополнительно были построены еще два распределения температуры:  $T_{calc}$  — с использованием профилей температуры, соответствующих значениям *d* = 0.02 см ( $T_1$ ) и *d* = 2.0 см ( $T_2$ );  $T_{H_2O}$  — с использованием профиля концентрации H<sub>2</sub>O:

$$T_{calc}(z) = K_T(T_1(z) - T_1(z = 0)) + T_1(z = 0),$$

$$K_T = \frac{T_2(z^*) - T_1(z = 0)}{T_1(z^*) - T_1(z = 0)},$$

где  $z^*$  соответствует максимуму  $T_2$ ;

$$T_{H_2O}(z) = K_{H_2O}(X_{H_2O}(z) - X_{H_2O}(z = 0)) + T_1(z = 0),$$

$$K_{H_2O} = \frac{T_{2\max} - T_1(z = 0)}{X_{H_2O\max} - X_{H_2O}(z = 0)}.$$

Затем с помощью профилей, представленных на рис. 1,а, для каждого положения пробоотборника  $z_s$  были построены «истории температуры», представляющие собой эволюцию температуры от значения, соответствующего поверхности горелки, до значения в точке  $z_s$ . Эти профили отражают увеличивающееся возмущение пламени по мере приближения к отверстию конуса. Температуру на расстоянии  $z'$ ,  $0 < z' < z_s$ , определяли на кривой, построенной по результатам измерений на отрезке  $d = z_s - z'$ , расположенном между термопарой и отверстием конуса. Полный набор кривых, полученных при изменении положения отборника в интервале  $z = 0.2 \div 1.6$  см, показан на рис. 1,д. Структура пламени моделировалась с использованием «истории температуры» в качестве набора входных данных по профилю температуры. Для каждого расчета брали только одну точку, соответствующую положению пробоотборника  $z_s$ . Кривая на рис. 1,г под названием «конус» показывает распределение молярной доли бензола, полученное в результате моделирования «историй температуры». Каждая точка на этом профиле может рассматриваться как результат увеличивающегося влияния кварцевого отборника (конуса) по мере приближения поверхности горелки к отборнику. Этот профиль следует сравнить с распределениями молярной доли бензола, рассчитанными с использованием в качестве входных данных профилей температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{calc}$  и  $T_{H_2O}$ . Отметим, что вариация профиля температуры при моделировании ведет к существенному сдвигу в распределениях молярных долей реагента без серьезного изменения (с коэффициентом не более 2) максимального уровня. Следовательно, если задаваться целью предсказывать только максимальный уровень молярной доли для различных анализируемых реагентов, то проверка достоверности реакционного механизма путем сравнения расчетных и измеренных профилей концентраций может оказаться достаточно убедительной. С другой стороны, заметный сдвиг в профилях температуры не позволяет оценить точность описания реакционного механизма на основе сопоставления расчетных и измеренных профилей.

Профили концентраций реагентов также могут быть использованы для расчета глобальной скорости образования или расходования различных соединений и проверки различных гипотетических элементарных реакций об-

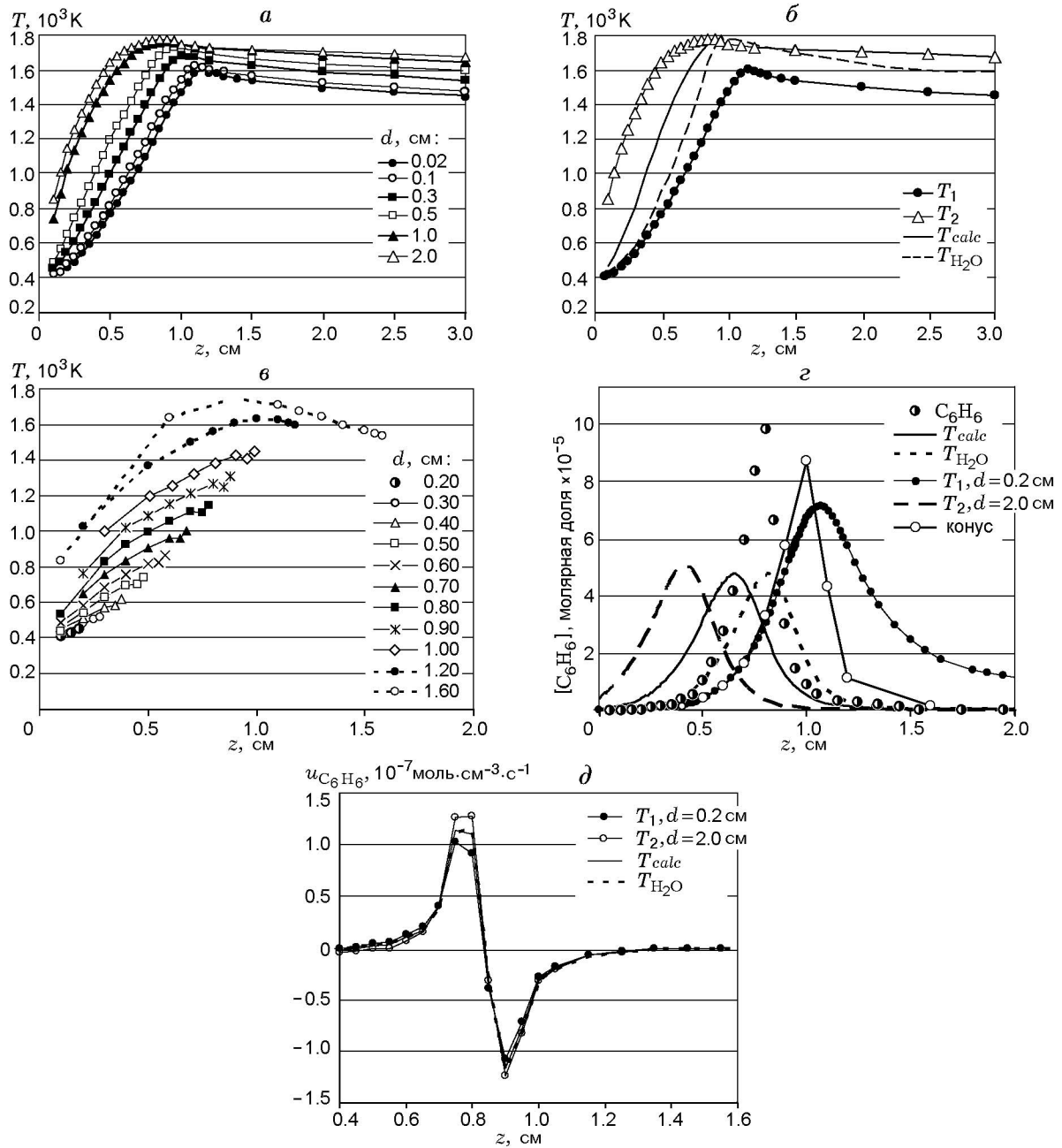


Рис. 1. Исследование возмущения пламени  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}/\text{O}_2/\text{Ar}$  ( $p = 45$  Торр, коэффициент избытка горючего 2.0) [12] с помощью измерений температуры:

на оси абсцисс отложено расстояние  $z$  от поверхности горелки; *a* — профили температуры, измеренные с помощью термопары, расположенной на фиксированных расстояниях  $d$  от вершины конуса; *б* — профили, соответствующие предельным значениям расстояний ( $T_1$  при  $d = 0.02$  см,  $T_2$  при  $d = 2.0$  см), а также рассчитанные по  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_{calc}$ ) либо по молярной доле  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{H}_2\text{O}}$ ); *в* — «истории температуры» для каждого положения отборника; *г* — профили концентрации бензола, рассчитанные по  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{calc}$ ,  $T_{\text{H}_2\text{O}}$ , и «истории температуры»; *д* — глобальные скорости образования и расходования бензола, рассчитанные по  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_{calc}$  и  $T_{\text{H}_2\text{O}}$

разования и гибели реагентов путем сравнения с расчетными величинами. На рис. 1, *d* приведены пространственные зависимости глобальной скорости образования бензола  $u_{C_6H_6}$ , рассчитанные на основе профилей температуры  $T_1, T_2, T_{calc}, T_{H_2O}$ . Различия между кривыми весьма незначительны, что также подтверждает корректность процедуры проверки возможных элементарных реакций путем сравнения рассчитанных скоростей химических процессов с экспериментальными. Данный факт легко объясняется слабой зависимостью экспериментальной скорости реакции  $K_i$  от температуры:

$$K_i = \frac{\rho_0 v_0}{M_i} \frac{dF_i}{dz}, \quad F_i = Y_i \left( 1 + \frac{V_{D_i}}{v} \right),$$

где  $\rho_0 v_0$  — поток массы реагента на уровне поверхности горелки,  $M_i$  — молярная масса,  $F_i$  — массовая доля потока реагента  $i$ ,  $Y_i$  — массовая доля реагента  $i$ ,  $V_{D_i}$  — скорость диффузии,  $v$  — скорость газового потока. Отношение  $V_{D_i}/v$  зависит от температуры как  $T^{0.5}$ , так что зависимость параметров  $F_i$  и  $K_i$  от температуры может иметь показатель степени от 0 до 0.5.

## 1.2. Образование бензола в пламени

Поскольку было показано, что ацетилен является важным промежуточным соединением в богатых углеводородных пламенах [13–15], исследованию механизмов его горения и пиролиза в пламенах и ударных трубах было посвящено множество работ. На основе полученных экспериментальных результатов были разработаны механизмы реакций, объясняющие образование фенильных радикалов и бензола [16–18]. В работе [16] сделано предположение, что соединения  $C_4$  играют важную роль в образовании фенильного радикала при пиролизе ацетилена в ударных трубах:

Реакция	$A$	$n$	$E$	Номер реакции
$C_2H_2 + H = C_2H_3$	$5.5 \cdot 10^{12}$	0	2392	R5
$C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_5$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R13
$C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_4 + H$	$1.6 \cdot 10^{13}$	0	25120	R11
$C_4H_4 + H = C_4H_3 + H_2$	$1.5 \cdot 10^{14}$	0	10215	R2
$C_4H_3 + C_2H_2 = l-C_6H_5$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R13
$l-C_6H_5 = C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{10}$	0	0	R30

Константы скорости имеют вид  $k = AT^n \exp(-E/RT)$ . Размерность предэкспоненциального множителя  $A$  —  $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

для реакций второго порядка и  $s^{-1}$  для реакций первого порядка. Размерность температуры  $T$  — градусы Кельвина, энергии активации  $E$  — кал/моль. Нумерация реакций соответствует исходной работе [16].

Ввиду обнаруженной важной роли компонентов  $C_4$ , в работе [19] исследовали структуру богатого бутadiен-кислородного пламени методом МПМС. Сравнение скоростей образования бензола, определенных из экспериментального профиля концентрации и рассчитанных на основе различных предложенных механизмов реакций, показало, что наилучшее согласие экспериментальных и расчетных данных достигнуто при использовании реакции инициации с участием пропадиенильного радикала:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_7$	$3.2 \cdot 10^{11}$	0	3397	R9
$C_6H_7 = c-C_6H_7$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	10000	R10
$c-C_6H_7 = C_6H_6 + H$	$1.6 \cdot 10^{13}$	0	31004	R11

В данной работе рассмотрены наиболее вероятные изомеры  $C_4H_5$ :  $n-C_4H_5$  и  $i-C_4H_5$  ( $CH_2 = C \bullet - CH = CH_2$ ). Расчеты по теории переходного состояния показали, что скорость образования изомера  $i-C_4H_5$  составляет  $3 \div 30$  % от соответствующей скорости для  $n-C_4H_5$ , следовательно,  $n-C_4H_5$  является преобладающим изомером.

Следующим шагом на пути развития детальных механизмов образования ароматических соединений и сажи стала работа [20], посвященная моделированию ацетиленокислородного пламени, исследованного экспериментально в [15]. В предложенном механизме радикал  $n-C_4H_5$  играет ключевую роль в образовании бензола вблизи поверхности горения, в то время как радикал  $n-C_4H_3$  участвует в процессе образования фенила в основной реакционной зоне. Похожие зависимости от положения фронта пламени получены в работе [21] по моделированию богатого пламени смеси этилен/кислород/аргон, стабилизированного при атмосферном давлении.

Авторы работы [22] рассчитали скорость образования бензола в ацетиленовом [18] и бутadiеновом пламенах [19] и сравнили полученные результаты с экспериментально определенными глобальными скоростями образования данного вещества. К механизму были добавлены две реакции  $C_3$ -соединений, соответствующие процессу присоединения ацетилена к

радикалам  $C_4$ : реакция рекомбинации пропаргильных радикалов ( $C_3H_3$ ) и реакция присоединения  $C_3H_3$  к аллену ( $C_3H_4$ ). Было установлено, что лишь скорости процессов присоединения ацетилену к  $1-C_4H_5$  с образованием бензола и атома Н, а также присоединения ацетилену к  $1-C_4H_3$  с последующим образованием фенильного радикала являются достаточно быстрыми и сравнимы с экспериментальной скоростью образования бензола.

Тем не менее в работе [23] было показано, что бензол и фульвен образуются в процессе пиролиза 1,5-гексадиена ( $1,5-C_6H_6$ ), продукта рекомбинации пропаргильных радикалов. С целью выяснения роли  $C_3$ -углеводородов в образовании бензола был также изучен пиролиз аллена в микроструйном реакторе [24].

Большое количество новых данных о промежуточных компонентах в процессе образования бензола получено в ходе исследований химической структуры богатых ацетиленовых пламен методом МПМС, выполненных независимо в [25] и [26].

Авторы [27, 28] провели сравнение экспериментальных данных о структуре пламени, полученных в [26], с результатами кинетических расчетов на основе предложенного механизма реакций. Первоначально рассматривались лишь реакции присоединения  $n-C_4H_3$  и  $n-C_4H_5$  к ацетилену:

Реакция	A	n	E	№
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$2.8 \cdot 10^3$	2.9	1387	R190
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$2.8 \cdot 10^3$	2.9	1387	R191

При этом рассчитанная максимальная концентрация бензола оказалась на порядок ниже экспериментального значения. Данный факт объясняется быстрым превращением обоих  $n$ -радикалов в соответствующие  $i$ -радикалы, дальнейшие реакции которых не приводят к образованию фенила или бензола:

Реакция	A	n	E	№
$n-C_4H_5 + H = i-C_4H_5 + H$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	0	R177
$n-C_4H_3 + H = i-C_4H_3 + H$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	0	R191

Для увеличения расчетной скорости образования бензола и достижения удовлетворительного согласия с экспериментальными данными в механизм была добавлена реакция рекомбинации пропаргильных радикалов:

	A	n	E
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0

Фенильный радикал, образующийся в данной реакции, затем присоединяет атом водорода с образованием бензола. На возможность образования бензола в результате рекомбинации пропаргильных радикалов указывают результаты работы [29], в которой изучалась низкотемпературная кинетика в проточном реакторе.

Авторы работы [30] также включили реакции  $C_4$ - и  $C_3$ -соединений в детальный механизм, разработанный для численного исследования метановоздушного диффузионного пламени, стабилизированного на щелевой горелке Вольфхарда — Паркера при атмосферном давлении [31]. Доминирует путь реакции с участием компонента  $C_4$ : присоединение радикала  $n-C_4H_3$  к ацетилену с образованием линейного аддукта и последующей циклизацией. В результате рекомбинации пропаргильных радикалов ароматическое кольцо не образуется:

Реакция	A	n	E	№
$C_3H_3 + C_3H_3 = l-C_6H_6$	$3.4 \cdot 10^{13}$	0	0	R30

Линейный реагент  $l-C_6H_6$  распадается на  $C_4H_3$  и  $C_2H_3$ ; таким образом, в предложенном механизме пути реакций, проходящие через образование  $C_3$ -соединения, представляют собой лишь ответвления путей, соответствующих  $C_4$ -соединениям.

В работе [32] использовали экспериментальные данные по структуре пламени [26] для сравнения вклада соединений  $C_4$  и  $C_3$  в образование бензола. Для реакций  $C_4$ -соединений использовались параметры констант скоростей, рассчитанные в [22]:

Реакция	A	n	E	№
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$2.8 \cdot 10^3$	2.9	1387	R162
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$8.0 \cdot 10^{38}$	-8.0	19187	R163

Путь образования бензола через  $C_3$ -соединения включает реакции присоединения пропаргильного радикала к аллену:

Реакция	A	n	E	№
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R184
$C_3H_3 + C_3H_4 = C_6H_6 + H$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R185

Реакция R185 была предложена в [33] для объяснения образования бензола при пиролизе аллена.

В работе [34] разработан детальный кинетический механизм для пламен бензола и проведено сравнение предсказаний модели с дан-

ными МПМС, полученными в [35]. Авторы [34] показали, что в случае, когда бензол является горючим, предположение об его образовании непосредственно при рекомбинации пропаргильных радикалов ведет к завышению концентрации пропаргильных радикалов примерно на порядок.

В [36] выполнено моделирование процессов с участием углеводородов  $C_1$ — $C_3$  в условиях диффузионного горения с использованием экспериментальных профилей концентрации, полученных для метановых [37] и пропановых [38] диффузионных пламен на встречных струях, а также для спутного метановоздушного [31] пламени. Соединения  $C_4$  и  $C_3$  рассматривались как потенциальные предшественники бензола. Как и в ранее предложенных механизмах [39], радикалы  $C_4$  реагируют с ацетиленом, а пропаргильные радикалы рекомбинируют, однако существенное отличие состоит в том, что линейные соединения  $C_6$  образуются в результате первичных реакций, а затем происходит их циклизация:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = 1,3-C_6H_5$	$4.1 \cdot 10^6$	1.65	2500	R354
$1,3-C_4H_5 + C_2H_2 = l-C_6H_7$	$1.7 \cdot 10^6$	1.79	2244	R356
$C_3H_3 + C_3H_3 = 1,2-C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R350
$C_3H_3 + C_3H_3 = 1,5-C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R351
$C_3H_3 + C_3H_3 = 1,2,4,5-C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R352
$C_3H_3 + a-C_3H_4 = l-C_6H_7$	$3.0 \cdot 10^{11}$	0	3000	R353
$1,5-C_6H_6 = 1,2,4,5-C_6H_6$	$5.4 \cdot 10^{11}$	0	35804	R380
$1,2,4,5-C_6H_6 = m-C_6H_6$	$5.0 \cdot 10^{11}$	0	22081	R381
$1,2,4,5-C_6H_6 = \text{фульвен}$	$5.0 \cdot 10^{11}$	0	31675	R382
$1,2-C_6H_6 = \text{фульвен}$	$5.0 \cdot 10^{11}$	0	34450	R384
$1,2-C_6H_6 = 1,3-C_6H_6$	$5.0 \cdot 10^{11}$	0	34450	R385
$\text{Фульвен} = 1,3-C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	81818	R386
$1,3-C_6H_6 = C_6H_6$	$5.0 \cdot 10^{11}$	0	47847	R387
$\text{Фульвен} = C_6H_6$	$7.6 \cdot 10^{13}$	0	73923	R388

( $m-C_6H_6$  означает 1,2-диметилциклобутадие-н).

Авторы работы [40] расширили механизм образования бензола на  $C_4$ -топлива и рассчитали структуру пламени 1,3-бутадиена, которая была изучена экспериментально методом МПМС [19]. Предложен новый путь образования бензола — атака 1,3-бутадиена винильным радикалом:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$1,3-C_4H_6 + C_2H_3 = c-C_6H_8 + H$	$5.6 \cdot 10^{11}$	0	1650	R473
$c-C_6H_8 = C_6H_6 + H_2$	$1.0 \cdot 10^6$	0	0	R474

Те же авторы в работе [41] применили разработанный ими механизм для изучения структуры ацетиленовых пламен, ранее исследованных экспериментально при различных стехиометрических соотношениях: бедные [42], богатые [25, 26] и стехиометрические богатые пламена [43]. Анализ путей реакций для богатых ацетиленовых пламен приводит к тому же выводу, что и для их метановых аналогов: вклад реакции рекомбинации пропаргильных радикалов с образованием 1,2,4,5- $C_6H_6$  в общую скорость образования бензола составляет более 50 %. Присоединение  $n-C_4H_3$  к ацетилену дает вклад в величину скорости менее 10 %, а вклад реакции присоединения пропаргила к аллену пренебрежимо мал.

Авторы [44] сравнили предсказания предложенного механизма с профилями концентраций, полученными с помощью МПМС для бедных [45] и богатых [46] этиленовых пламен. Основной вклад в образование бензола через образование 1,2,4,5- $C_6H_6$  и фульвена вносит реакция рекомбинации пропаргильных радикалов. Повышенное по сравнению с богатым ацетиленовым пламенем содержание  $C_2H_3$  в пламени этилена ведет к заметному увеличению роли реакции присоединения данного радикала к винилацетилену:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$C_4H_4 + C_2H_3 = C_6H_6 + H$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	2510	R430

В работе [47] разработан детальный механизм, объясняющий образование ароматических и полиароматических углеводородов в пламенах метана и этана при атмосферном давлении. В образовании бензола и фенила участвуют соединения  $C_4$  и  $C_3$ :

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R329
$i-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$3.0 \cdot 10^{11}$	0	14900	R408
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$1.6 \cdot 10^{16}$	-1.33	5400	R416
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$2.8 \cdot 10^3$	2.9	1400	R434
$i-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$3.0 \cdot 10^{11}$	0	14900	R442

Рекомбинация пропаргильных радикалов дает наиболее существенный вклад в образование простых ароматических соединений в этановом пламени, в то время как в пламени метана появляется второй путь — через бензильный радикал и толуол, первичной реакцией которого является присоединение пропаргильного радикала к 1-метилалленовому радикалу:

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	№
$C_4H_5 + C_3H_3 = C_6H_5CH_2 + H$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R423

Далее в работе [48] те же авторы экспериментально и теоретически исследовали богатое предварительно перемешанное этиленовое пламя, стабилизированное при атмосферном давлении. Вклад реакции рекомбинации пропаргильных радикалов в образование бензола (через фенильный радикал) составляет 92 %. В метановых и этановых пламенах пропаргильный радикал образуется в основном за счет рекомбинации метильного и винильного радикалов. В пламени этилена возникает второй канал, первичными реакциями которого являются присоединение винильного радикала к этилену и атома H к радикалу *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> с последующим распадом на метильный и пропаргильный радикалы. Было также установлено, что в пламени пропана при атмосферном давлении вклад реакции рекомбинации пропаргильных радикалов в образование бензола составляет 70 % [49]. Оставшиеся 30 % приходятся на присоединение *a*-C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> к C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> с образованием фульвена, который быстро превращается в бензол. Реакция присоединения ацетиленового радикала к радикалам *n*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> не дает существенного вклада в образование бензола или фенила, даже если принять более высокое значение теплоты образования *i*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, что приводит к увеличению отношения  $[n-C_4H_3]/[i-C_4H_3]$ .

В работе [50] экспериментально и численно исследовали богатое пламя смеси пропан/кислород/аргон, стабилизированное при атмосферном давлении. Внесены небольшие поправки в кинетический механизм: изменены кинетические параметры отдельных процессов, добавлено несколько новых реакций. Следует особо отметить, что помимо образования фенила рассмотрено также прямое образование бензола в реакции рекомбинации пропаргильных радикалов:

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	№
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$	$5.5 \cdot 10^{20}$	-2.5	1 692	R339
$C_3H_3 + a-C_3H_5 =$ $= \text{фульвен} + H + H$	$5.5 \cdot 10^{20}$	-2.5	1 692	R340
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R341
$i-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$3.0 \cdot 10^{11}$	0	14 900	R420
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$1.6 \cdot 10^{16}$	-1.33	5 400	R416
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$9.6 \cdot 10^{70}$	-17.8	31 300	R446
$i-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$3.0 \cdot 10^{11}$	0	14 900	R454

Бензол образуется в основном за счет реком-

бинации радикалов C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> друг с другом (80 %), а также за счет присоединения C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> к аллильному радикалу (20 %). Согласно работе [50] фенильные радикалы образуют ПАУ либо окисляются кислородом, образуя феноксильный радикал.

Новый механизм предложен в [51] на основе данных собственных исследований по моделированию кинетики в ударных трубах [16] и пламени [20] и теоретически рассчитанных термодинамических и кинетических параметров [52]. С целью тестирования данного механизма проведено сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных профилей концентрации для ацетиленового пламени при низком давлении [25, 15] и для коптящего этиленового пламени при атмосферном давлении [21]. Бензол и фенил образуются в результате присоединения ацетиленового радикала к радикалам *n*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> и *n*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, причем константы скоростей этих реакций зависят от давления:

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	<i>p</i> , Торр
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$2.3 \cdot 10^{68}$	-17.65	24 400	20
	$9.8 \cdot 10^{68}$	-17.58	26 500	90
	$9.8 \cdot 10^{70}$	-17.77	31 300	760
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$2.1 \cdot 10^{15}$	-1.07	4 800	20, 90
	$1.6 \cdot 10^{16}$	-1.33	5 400	760

Кинетические параметры реакции рекомбинации пропаргильных радикалов подбирались отдельно для каждого пламени:

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	<i>p</i> , Торр
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$	$1.0 \cdot 10^{11}$	0	0	20
	$1.0 \cdot 10^{12}$	0	0	90
	$2.0 \cdot 10^{12}$	0	0	760

Анализ реакционных путей показал, что рекомбинация пропаргильных радикалов вносит основной вклад в образование бензола и фенила. В то же время реакциями присоединения ацетиленового радикала к радикалам C<sub>4</sub>, в особенности в зоне предварительного нагрева, пренебрегать нельзя.

В работе [52] описанный выше механизм был несколько модифицирован: в него была включена динамическая модель образования частиц сажи. Например, константа скорости рекомбинации пропаргильных радикалов была увеличена в 2.5 раза:

Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>E</i>	<i>p</i>
$C_3H_3 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6$	$2.5 \cdot 10^{12}$	0	0	90 Торр
	$5.0 \cdot 10^{12}$	0	0	1, 10 бар



чтобы добиться лучшего согласия рассчитанного профиля концентрации бензола с данными [47] для этанового пламени при атмосферном давлении. По результатам анализа чувствительности и путей реакций установлено, что рекомбинация пропаргильных радикалов вносит основной вклад в образование бензола в данном пламени.

На основе экспериментальных данных, полученных с помощью МПМС, авторы [53] провели моделирование образования бензола и фенила в трех предварительно перемешанных богатых пламенах — ацетиленовом [26], этиленовом [25] и пропиленовом [54]. Помимо обычных путей рекомбинации  $C_2H_2 + C_4$  и  $C_3H_3 + C_3H_3$  авторы также предположили образование фульвена и фенила в различных реакциях присоединения  $CN_3$  к  $C_5H_3$ :

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$n-C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$8.2 \cdot 10^3$	0.801	6 348	R1
$n-C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$1.7 \cdot 10^{10}$	0.446	7 719	R2
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$	$5.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R3a
$C_3H_3 + C_3H_3 = \text{фульвен}$	$4.5 \cdot 10^{12}$	0	0	R3b
$C_3H_3 + C_3H_3 =$ $= \text{фульвен} + H + H$	$5.6 \cdot 10^{20}$	-2.53	1 692	R4
$i-C_5H_3 + CN_3 = \text{фульвен}$	$1.4 \cdot 10^{13}$	0	0	R5a
$i-C_5H_3 + CN_3 = C_6H_5 + H$	$6.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R5b
$n-C_5H_3 + CN_3 = \text{фульвен}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R6a
$n-C_5H_3 + CN_3 = C_6H_5 + H$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	0	R6b

Для всех трех пламен образование фенила, фульвена и бензола происходит в основном за счет рекомбинации пропаргильных радикалов; реакция присоединения  $C_3H_3$  к  $C_3H_5$  вносит лишь небольшой вклад в случае этиленового и пропиленового пламен. Среди различных реакций вида  $C_5H_3 + CN_3$  существенна лишь первая (R5a) и лишь в ацетиленовом пламени.

В работе [55] механизм, первоначально предложенный для окисления бензола, был расширен на пламена ацетилена и этилена. Для тестирования модели проведено сравнение рассчитанных величин с результатами МПМС для богатого ацетиленового [25], бедного [44] и богатого этиленового [45] и богатого бензольного [35] пламен. Прямой канал образования бензола — рекомбинация пропаргильных радикалов:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_6$	$3.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R638

Он доминирует в случае богатых ацетиленовых и этиленовых пламен. Реакция присоеди-

нения винильного радикала к винилацетилену также вносит существенный вклад в образование бензола в этиленовом пламени:

Реакция	$A$	$n$	$E$	№
$C_4H_4 + C_2H_3 = C_6H_6 + H$	$1.9 \cdot 10^{12}$	0	2 510	R639

В работе [56] метод МПМС применили для исследования горения циклоалканов: было проведено детальное изучение структуры стехиометрического пламени циклогексан/ $O_2$ /Ar при низком давлении ( $p = 30$  Торр). Главный вывод работы: бензол в основном образуется в результате последовательной дегидрогенизации радикалов, в свою очередь образующихся из молекул топлива.

Из приведенного выше обзора теоретических и экспериментальных работ, направленных на исследование механизмов образования простых ароматических соединений в процессе горения, ясно видно, что особое внимание уделялось изучению влияния природы веществ, входящих в состав топлива, на относительный вклад различных путей реакций в формирование конечного продукта. Такой интерес обусловлен, в первую очередь, наличием большого числа различных компонентов традиционных топлив.

Прямое сравнение экспериментальной структуры пламен топлив различной молекулярной структуры дает информацию о путях реакций, приводящих к образованию бензола. Интересные особенности, связанные с образованием бензола и некоторых промежуточных соединений, обнаружены в ходе детального анализа концентраций различных частиц в предварительно перемешанных пламенах  $n$ -гептана и изооктана при низком [57] и атмосферном давлении [58]. Из рис. 2, а видно, что максимальная концентрация бензола в изооктановом пламени в 3.5 раза выше, чем в  $n$ -гептановом. Очень близкое соотношение получено для  $C_3H_3$  и  $C_3H_4$ , в то время как для соединений  $C_4$  данное отношение меньше —  $1.2 \div 2.2$ , а для ацетилена оно составляет 1.2. При атмосферном давлении (рис. 2, б) доля бензола в изооктановом пламени все еще выше, чем в  $n$ -гептановом (отношение соответствующих концентраций равно 4.7). Соотношения того же порядка получены для соединений  $C_3$ , практически никаких изменений не отмечено для  $C_4$  и  $C_2H_2$ .

Как правило, при моделировании учитываются различия, вносимые составом топлива:

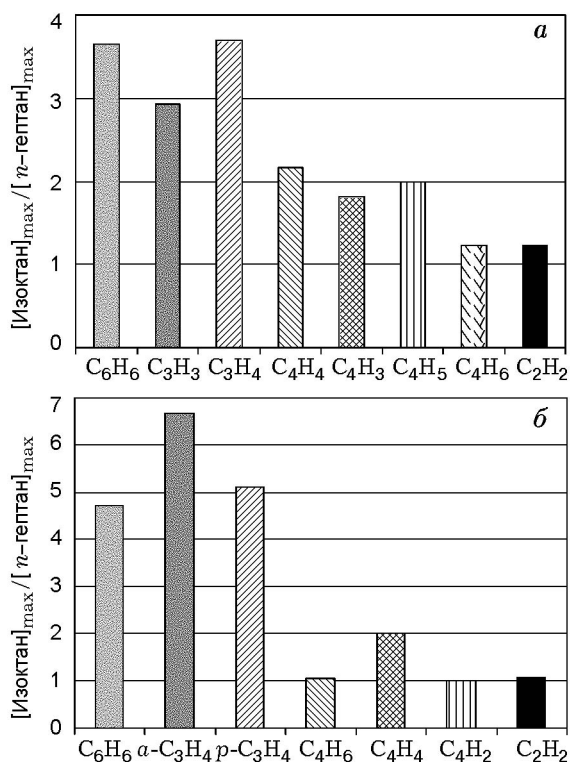


Рис. 2. Отношения максимальных концентраций в богатых пламенах (коэффициент избытка топлива  $\phi = 2.0$ ) предварительно перемешанных смесей изооктан/ $O_2$ /Ar и  $n$ -гептан/ $O_2$ /Ar при  $p = 45$  Торр (а) и в богатых пламенах ( $\phi = 2.0$ ) предварительно перемешанных смесей изооктан/ $O_2$ / $N_2$  и  $n$ -гептан/ $O_2$ / $N_2$  при  $p = 760$  Торр (б)

профили концентрации частиц, рассчитанные на основе детального кинетического механизма, сравниваются с экспериментальными результатами различных исследователей, работавших с разными соединениями. Исключение составляют работы [47–50] и [55], основанные на аналитических данных, полученных соответственно в Калифорнийском университете и Массачусетском технологическом институте. Авторы [59–61] провели систематическое экспериментальное исследование структуры богатых пламен смесей углеводород/кислород/аргон. Состав топлива варьировался для уточнения и расширения данных о различных путях образования  $C_6H_6$  в качестве топлива. Профили концентрации реагентов измерены с помощью МПМС, а профили температуры — методом LIF при введении малых концентраций (0.5 %) NO. Основные пути образования бензола предложе-

ны на основе сравнения скоростей образования, рассчитанных исходя из экспериментальных профилей концентрации наиболее вероятных предшественников бензола, а также с использованием известных из литературы констант скоростей элементарных реакций. Как и ожидалось, максимальная концентрация радикалов  $C_3H_3$  и  $C_3H_5$  в пропиленовом пламени выше, чем в соответствующем ацетиленовом с таким же соотношением концентраций C/O [59]. В работах [62, 63] указано, что важную роль в качестве предшественников бензола играют радикалы  $C_5$ . Для проверки данного предположения были экспериментально изучены богатые пламена циклопентена [60] и 1,3-пентадиена [61]. Основные данные о свойствах  $C_2$ -,  $C_3$ - и  $C_5$ -пламен изложены в работе [64] и обзоре [65], посвященном образованию ароматических углеводородов. Обнаружены существенные различия в максимальных концентрациях бензола и  $C_3H_3$ , в то время как концентрации радикалов  $C_4H_3$  изменялись при вариации горючего заметно меньше. Концентрация циклопентадиена  $C_5H_6$  в пламени циклопентена также оказалась на порядок и более выше, чем в пламени других систем. Таким образом, столь существенные отклонения концентраций не могут быть объяснены на основе унифицированного механизма образования бензола, и в зависимости от вида топлива преобладают различные пути. Сравнение скоростей четырех основных реакций образования бензола подтверждает данный вывод:

Реакция	A	n	E	№
$C_4H_3 + C_2H_2 = C_6H_5$	$2.3 \cdot 10^{68}$	-17.65	24 400	R1
$C_4H_5 + C_2H_2 = C_6H_6 + H$	$2.1 \cdot 10^{15}$	-1.07	4 800	R2
$C_3H_3 + C_3H_3 = C_6H_5 + H$	$7.5 \cdot 10^{12}$	0	0	R3
$C_5H_6 + CH_3 = C_6H_8 + H$	$1.0 \cdot 10^{12}$	0	0	R4

За исключением реакции R1, которая не важна для рассмотренных выше четырех систем, роль остальных процессов существенно зависит от вида топлива.

На сегодняшний день практически все исследования по разработке новых механизмов и тестированию существующих проводились с использованием экспериментальных данных по одномерным пламенам предварительно перемешанных смесей. Информацию о доминирующих каналах различных процессов также получают на основе экспериментальных данных о диффузионных пламенах в спутных или

встречных струях. Например, последовательное добавление кислорода к потоку топлива в спутном этиленовоздушном пламени приводит к увеличению концентрации бензола на оси симметрии системы. Интенсивность данного максимума последовательно уменьшается по мере роста подаваемой концентрации кислорода [66]. Подобные изменения отмечены также для  $C_3H_4$ , в то время как максимальные значения концентрации  $C_4H_2$  и  $C_2H_2$  уменьшаются. Поскольку концентрации радикалов  $C_3H_4$  и  $C_3H_3$  тесно связаны друг с другом, данные результаты указывают на преобладание реакции рекомбинации пропаргильных радикалов как основного канала образования бензола. С другой стороны, небольшие количества различных добавок увеличивают максимальную концентрацию бензола в метановоздушном пламени [67], причем добавка диацетилена  $C_4H_4$  более эффективна, чем пропена.

Даже в тех случаях, когда концентрация определенных промежуточных частиц в пламени велика и нужно рассматривать дополнительные пути образования бензола и фенила, есть основания полагать, что  $C_3H_3$  является ключевым промежуточным соединением, по крайней мере для нормальных и разветвленных алканов. Для доказательства данного утверждения необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования. Большое количество данных, требующихся для тестирования механизмов, получено в ходе недавних исследований богатых ламинарных пламен предварительно перемешанных смесей [68–70]. Использование новой экспериментальной методики — фотоионизации газовых проб синхротронным излучением — позволило значительно повысить точность идентификации различных изомеров по сравнению с обычной техникой МПМС. Особый интерес с точки зрения изучения образования бензола в пламени представляет идентификация изомеров  $C_4H_3$ ,  $C_4H_5$  [71] и  $C_5H_x$  [72] в богатых пламенах аллена, пропина, циклопентена и бензола. Были также идентифицированы изомеры большинства соединений, присутствующих в богатом пламени бензола [73].

Достоверность информации о механизмах образования бензола зависит как от точности экспериментального измерения концентраций веществ, выбранных для сравнения основных конкурирующих путей, так и от точности значений кинетических параметров, использу-

емых для расчета констант скорости. Полезно сравнивать разброс параметров для каждой расчетной области. Сравнение концентраций реагентов, полученных разными исследователями, позволяет проверить точность экспериментальных данных. Для примера на рис. 3, *a* показаны профили концентраций бензола, пропаргила и винилацетилена в богатых ацетиленовых пламенах, стабилизированных при низких давлениях, построенные по данным [74] (2.6), [25] (2.4), [26] (2.5) и [75] (2.25) (числа в круглых скобках соответствуют коэффициенту избытка топлива  $\phi$  в каждом случае). Для учета различия начальных концентраций аргона соответствующие молярные доли ( $X_{Ar0}$ ) были нормированы путем деления на величину  $1 - X_{Ar0}$ . Максимальные расхождения наблюдаются для  $C_6H_6$  ( $\approx 5$ ) и  $C_3H_3$ ,  $C_4H_4$  ( $\approx 2.2$ ). С другой стороны, расхождения в аррениусовских зависимостях констант скоростей элементарных реакций, использованных в различных механизмах, в некоторых случаях составляют более порядка величины. Таким образом, уменьшение разброса кинетических параметров основных реакций, значимых для образования бензола, весьма важно для обоснования выводов, следующих из сравнения экспериментальных и расчетных данных.

## 2. ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ПЛАМЕНИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ «БЫСТРОГО» NO

Наряду с ПАУ и частицами сажи оксид азота является основным загрязнителем, выделяющимся при производстве энергии. NO образуется в пламени по трем основным химическим механизмам: (1) тепловой, основанный на окислении молекулярного азота, (2) образование из топливного азота при окислении азотсодержащих компонентов топлива, (3) «быстрый» механизм, инициируемый реакциями молекулярного азота с углеводородными радикалами, например, C,  $C_2$ , CN и  $CH_2$ . Тепловое образование NO может быть сведено к минимуму путем понижения максимальной температуры и включения в состав топлива лишь химически связанного азота. Другие возможные пути реакций с участием NNN [76–79] или  $N_2O$  [80] ведут, как правило, к низким концентрациям NO, поэтому основное внимание в данной работе уделено механизму образования «быстрого» NO.

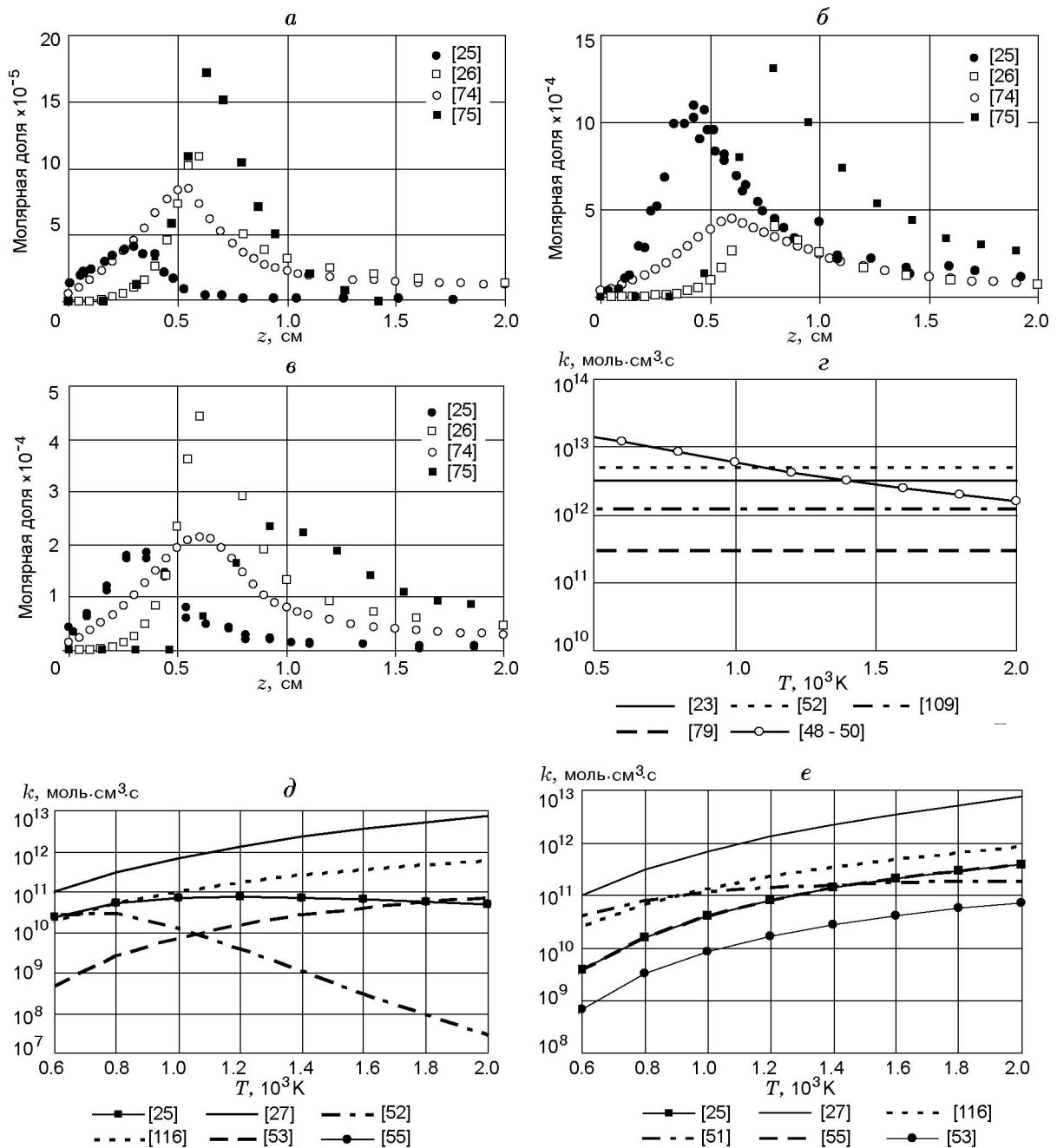


Рис. 3. Молярные доли различных соединений в богатых ацетиленовых пламенах, измеренные методом МПМС:

a — C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, б — C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, в — C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, φ = 2.6 [74], 2.4 [25], 2.5 [26] и 2.25 [75]; константы скорости реакций: г — C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, д — n-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, е — n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + H

В работе [81] впервые предложены две следующие реакции для объяснения образования «быстрого» NO в зоне первичных реакций пламен предварительно перемешанных углеводородов: CH + N<sub>2</sub> = HCN + N и C<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = 2CN. Были также предложены дополнительные каналы, например: C + N<sub>2</sub> = CN + N [80] или

CH<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> = HCN + NH [82]. Тем не менее, многочисленные экспериментальные и численные работы по изучению доминирующих процессов механизма образования «быстрого» NO последовательно указывают на преобладающую роль реакции CH + N<sub>2</sub>.

В [82] определили константы скорости

реакций образования радикала HCN с помощью измерений методом МПМС концентраций радикалов NO, CH и CH<sub>2</sub> в пламени углеводородов (при температуре 1820 К и давлении 20 Торр):

Реакция	A	n	E	№
CH + N <sub>2</sub> = HCN + N	8.0 · 10 <sup>11</sup>	0	11 000	R4
CH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> = HCN + NH	2.8 · 10 <sup>12</sup>	0	22 500	R12

Значения предэкспонентов и энергии активации обеих реакций являются разумными, в частности, предэкспонент запрещенной по спине реакции R4 существенно ниже обычного значения.

В работе [83] концентрацию NO измеряли с помощью хемилюминисцентного анализатора, HCN — с помощью электрода, чувствительного к ионам CN, а концентрации H, OH и O — методом электронного парамагнитного резонанса в пламенах CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> при  $\phi = 0.88 \div 1.42$ . Соотношения концентраций N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> подобраны для поддержания максимального значения температуры 2080 К, пламена были стабилизированы при давлении 76 Торр. Проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений концентраций NO и HCN. Хорошее согласие достигнуто при следующих параметрах реакции:

Реакция	A	n	E	№
CH <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> = HCN + NH	2.2 · 10 <sup>12</sup>	0	25 016	R36

Реакция CH + N<sub>2</sub> = HCN + N не рассматривалась как запрещенная по спине.

Авторы [84] предположили, что предшественником HCN в алкан-воздушных (использовались метан, пропан и бутан) пламенах при атмосферном давлении является лишь CH. На основе прямых измерений концентрации NO и оценки концентрации CH с помощью соответствующего значения для NH\* получены следующие значения кинетических параметров в диапазоне температур 1600 ÷ 2500 К:

Реакция	A	n	E	№
CH + N <sub>2</sub> = HCN + N	4.0 · 10 <sup>11</sup>	0	13 600	R4

Значительное число теоретических [85–89] и экспериментальных [90–93] работ посвящено уточнению кинетических параметров реакции CH + N<sub>2</sub>. При низких температурах константа скорости зависит от давления и проявляет отрицательную зависимость от температуры [90, 93]. В экспериментах в ударных трубах

получены следующие значения константы скорости при высоких температурах:  $k = 4.4 \times 10^{12} \exp(-21\,976/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне температур  $T = 2\,500 \div 3\,800 \text{ К}$  [87] и  $k = 6.1 \cdot 10^{11} \exp(-13\,909/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в диапазоне  $T = 2\,340 \div 3\,810 \text{ К}$  [92]. Используя параметры поверхности потенциальной энергии, рассчитанные в [87], авторы [89] вычислили значения константы скорости в интервале  $T = 1\,000 \div 4\,000 \text{ К}$  и представили результаты в виде выражения, зависящего от трех параметров:  $k = 3.68 \times 10^7 T^{1.42} \exp(20\,723/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Несколько экспериментальных и расчетных работ посвящено тестированию механизма образования «быстрого» NO в температурных интервалах, более близких к условиям реального процесса горения. В работе [94, 95] концентрации CH и NO измеряли методом LIF в пламенах предварительно перемешанных смесей пропана и метана с воздухом при низком давлении. Для калибровки сигналов LIF, соответствующих радикалу CH, использовали пики рэлеевского рассеяния N<sub>2</sub> и комбинационного рассеяния H<sub>2</sub>. Моделирование профилей концентрации CH и NO с помощью механизма GRI-Mech 2.11 [96] показало, что наилучшее согласие достигается, если константу скорости реакции CH + N<sub>2</sub>, равную  $k = 2.86 \times 10^8 T^{1.1} \exp(-20\,400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , увеличить в 2.1 ÷ 2.8 раз. На занижение расчетной концентрации NO при использовании константы скорости реакции CH + N<sub>2</sub> из механизма GRI-Mech 2.11 указали авторы [97], которые измерили концентрации CH и NO в пламени предварительно перемешанной смеси CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> методом LIF, а также авторы [98], экспериментально (концентрация NO также измерялась методом LIF) и численно исследовавшие метановоздушное пламя на встречных струях.

Моделирование показало, что на точность расчетов по механизму образования «быстрого» NO наиболее сильно влияют константа скорости реакции CH + N<sub>2</sub> = HCN + H и концентрация радикала CH. В ряде работ обсуждалась точность расчетов концентрации CH в пламенах предварительно перемешанных смесей при низком давлении, особенно в тех случаях, когда для моделирования применялись механизмы GRI-Mech 2.11 или 3.0 [99]. Абсолютные профили концентрации CH в метановых пламенах были измерены с использовани-

ем спектроскопии на основе регистрации времени затухания излучения в резонаторе (cavity ring-down spectroscopy, CRDS) [100, 101].

Заметным событием в исследовании образования NO из радикала CH стал предложенный на 28-м Симпозиуме по горению [102] новый канал реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$ . Был рассмотрен механизм низкотемпературного присоединения  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCNN}$  (для этого процесса характерны отрицательные энергия активации и зависимость от давления), изученный ранее экспериментально и теоретически [90, 93]. При температурах, представляющих интерес с точки зрения «быстрого» механизма, в результате реакции образуются разрешенные по спине продукты  $\text{H} + \text{NCN}$ , а не запрещенные  $\text{HCN} + \text{N}$ . Константа скорости реакции, рассчитанная по теории Райса — Рамспергера — Касселя — Маркуса (RRKM), составила  $2.22 \times 10^7 T^{1.48} \exp(-23\,367/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В [91] сравнили зависимость концентрации CH от времени, рассчитанную с помощью новых кинетических параметров, с результатами экспериментов в ударных трубах, где источниками радикалов служили метан и этан. Для дальнейшей проверки механизма были использованы профили концентрации атомов N, измеренные в [92]. Для расчета концентрации атомов N необходимы кинетические данные о реакциях NCN с основными промежуточными соединениями, образующимися в экспериментах по пиролизу: H, CH, CN, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>. Константы скоростей этих реакций рассчитаны в диапазоне температур 2 000 ÷ 4 000 К.

Ряд последующих работ был посвящен экспериментальному и численному изучению продуктов нового канала «быстрого» механизма. В работе [103] проведены измерения методом LIF относительной концентрации NCN в метановоздушных и CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>O-пламенах. В [104] приведены полуколичественные данные о концентрации NCN в пламенах CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> при низком давлении, а в [105] использовали технику LIF с калибровкой по данным CRDS (спектроскопия внутррезонаторного спада сигнала во времени, cavity ring-down spectroscopy) для количественного измерения концентрации NCN в пламенах CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> со слегка превышающими единицу значениями  $\phi$ .

Авторы [106] заново рассчитали профили концентрации CH и NO на основе результатов измерений [107, 97] и [108]. Для построения детального кинетического механизма, способ-

ного описать горение природного газа, были объединены механизм NO<sub>x</sub> [109] и протестированный ранее механизм окисления в пламенах CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> [110]. Проанализированы две версии нового механизма: GDF-Kin<sup>®</sup>3.0\_HCN (основная реакция, ведущая к образованию «быстрого» NO, а именно  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$ ) и GDF-Kin<sup>®</sup>3.0\_NCN (основная реакция  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$ ). Проведено сравнение профилей концентраций CH и NO, рассчитанных в соответствии с обеими версиями GDF-Kin<sup>®</sup>3.0, и профилей, рассчитанных с помощью GRI-Mech 3.0 [99]. Константу скорости реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$  подбирали по экспериментальному профилю концентрации NO в пламени метана и природного газа, ее итоговое значение  $5.1 \cdot 10^{11} \exp(-13\,600/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  близко к полученному в экспериментах [92] в ударных трубах. Первоначальные расчеты с использованием механизма GDF-Kin<sup>®</sup>3.0\_NCN и рассчитанного в [102] значения  $2.22 \times 10^7 T^{1.48} \exp(-23\,367/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  для константы скорости реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$  показали, что концентрация NO получается заниженной. Хорошее согласие с экспериментальными результатами достигнуто при использовании значения константы скорости реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$  ( $5.1 \cdot 10^{11} \exp(-13\,600/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) для реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$ . Поскольку NCN быстро расходуется в реакциях с OH, O<sub>2</sub> и, главным образом, с H ( $\text{NCN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{N}$ ), канал  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NCN} \rightarrow \text{HCN}$  представляет собой ответвление канала  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN}$ .

Следует отметить, что дополнительные пути образования NO были тщательно рассмотрены авторами [106]. Показано, что реакции атомов O с N<sub>2</sub>O и NNH не меняют заметно концентрацию NO. Дополнительные реакции N<sub>2</sub>O и NNH с радикалом CH<sub>3</sub> [111] также не играют заметной роли.

В работе [112] исследовали в ударных трубах реакцию CH с N<sub>2</sub>. Источником радикалов CH при высоких температурах ( $T > 2\,500 \text{ К}$ ) служил этан, а при более низких ( $1\,900 < T < 2\,500 \text{ К}$ ) — уксусный ангидрид. Концентрации интермедиатов CH и NCN определяли по их поглощению, при моделировании было учтено также влияние N<sub>2</sub> на профиль концентрации радикалов CH. В итоге получено следующее выражение для константы скорости процесса:  $k =$

$6.03 \cdot 10^{12} \exp(-22\,100/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Оба канала  $\text{HCN} + \text{N}$  и  $\text{NCN} + \text{H}$  учитывались в расчетах, аппроксимация временной зависимости концентрации радикалов  $\text{CH}$  показала, что вклад путей образования  $\text{NCN}$  составляет  $70 \div 100 \%$ .

После уточнения параметров поверхности потенциальной энергии [113] скорректированное значение константы скорости реакции  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$  составило  $4.09 \cdot 10^8 T^{1.122} \times \exp(-17\,523/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  ( $400 \div 3000 \text{ K}$ ), что хорошо согласуется с результатами исследований в ударных трубах и аппроксимацией [106].

В работе [114] моделировались пламена метана и природного газа при низких давлениях, которые ранее уже изучались. Авторы заменили реакцию  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{HCN} + \text{N}$  в механизме GRI-Mech 3.0 на  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$ , кинетические параметры которой измерены в [112], и получили хорошее согласие рассчитанной и экспериментальной зависимостей концентрации  $\text{NO}$  от коэффициента избытка топлива.

На рис. 4 показаны аррениусовские зависимости параметров константы скорости реакции  $\text{CH} + \text{N}_2$ , полученные разными авторами в широком диапазоне температур. Для высоких температур приведены лишь недавние результаты, соответствующие продуктам  $\text{NCN} + \text{H}$ . Видно, что низкотемпературный

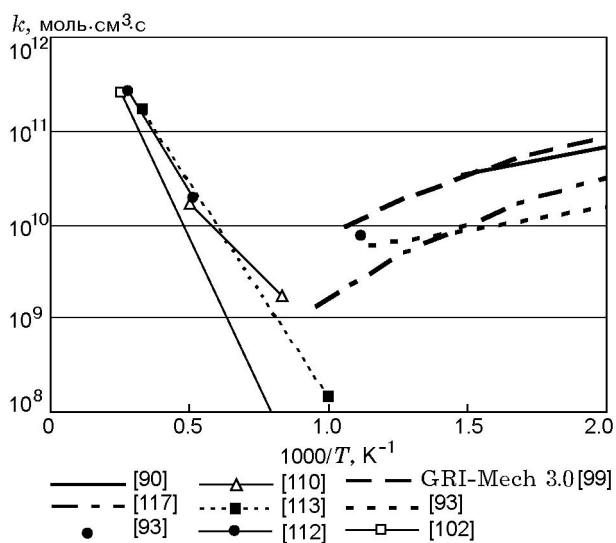


Рис. 4. Аррениусовская зависимость констант скоростей реакций  $\text{CH} + \text{N}_2(+\text{M}) = \text{HCNN}(+\text{M})$  (низкие температуры),  $\text{CH} + \text{N}_2 = \text{NCN} + \text{H}$  (высокие температуры)

механизм важен для образования  $\text{NO}$ , если оксид азота образуется в результате окисления  $\text{HCNN}$ . Данный канал отсутствует в механизме GDF [106], однако реакции образования и гибели частиц  $\text{HCNN}$  включены в механизм GRI-Mech 3.0 [99] и в механизм, предложенный в [115]. В механизме GRI-Mech 3.0 присутствуют следующие реакции гибели  $\text{HCNN}$ :

Реакция	A	n	E	№
$\text{HCNN} + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$	$2.2 \cdot 10^{13}$	0	0	257
$\text{HCNN} + \text{O} = \text{HCN} + \text{NO}$	$2.0 \cdot 10^{12}$	0	0	258
$\text{HCNN} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{HCO} + \text{N}_2$	$1.2 \cdot 10^{13}$	0	0	259
$\text{HCNN} + \text{OH} = \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	$1.2 \cdot 10^{13}$	0	0	260
$\text{HCNN} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{N}_2$	$1.0 \cdot 10^{14}$	0	0	261

$\text{NO}$  образуется лишь в одном процессе (кроме того,  $\text{HCN}$  далее окисляется до  $\text{NO}$ ), константа скорости которого в 20 раз меньше константы реакции образования  $\text{N}_2$ . В механизме [115] гибель  $\text{HCNN}$  описана более подробно:

Реакция	A	n	E	№
$\text{HCNN} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CNN}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	0	1004
$\text{HCNN} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{N}_2$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	3000	1005
$\text{HCNN} + \text{O} = \text{OH} + \text{CNN}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	0	20000	1006
$\text{HCNN} + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	15000	1007
$\text{HCNN} + \text{O} = \text{HCN} + \text{NO}$	$5.0 \cdot 10^{13}$	0	15000	1008
$\text{HCNN} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CNN}$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	8000	1009
$\text{HCNN} + \text{OH} = \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	$1.0 \cdot 10^{13}$	0	16000	1010
$\text{HCNN} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CNN}$	$1.0 \cdot 10^{12}$	0	4000	1011
$\text{HCNN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$4.0 \cdot 10^{12}$	0	0	1012
$\text{HCNN} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{N}_2\text{O}$	$4.0 \cdot 10^{12}$	0	0	1013

Оксид азота является продуктом реакции 1008;  $\text{NO}$  также может получаться из  $\text{CNN}$  и  $\text{HCN}$ .

Даже небольшой вклад  $\text{HCNN}$  в образование  $\text{NO}$  для температур  $\approx 1500 \text{ K}$  может объяснить понижение энергии активации реакции распада при высоких температурах, отмеченное в работах [82, 106].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Первоначальной целью настоящей работы было показать, как исследования структуры пламени применяются для получения данных о механизмах образования бензола и оксидов азота. Поскольку бензол является важным промежуточным соединением в комплексных химических механизмах образования ПАУ и частиц сажи, из множества проблем, связанных с образованием загрязнителей в процессе горения, подробно были рассмотрены только две. Бензол образуется в богатых пламенах предваритель-

но перемешанных смесей, где присутствуют многочисленные промежуточные соединения, в состав которых входят от 1 до 5 атомов углерода. Масс-спектрометрия, газовая хроматография и инфракрасная фурье-спектрометрия хорошо подходят для изучения таких достаточно сложных систем. Методика МПМС особенно интенсивно используется для определения концентраций углеводородных радикалов. С другой стороны, исследование механизма образования «быстрого» NO представляет собой хороший пример применения невозмущающих спектроскопических методов, таких как LIF и CRDS, для изучения образования загрязнителей воздушной среды.

Исследования, направленные на изучение образования бензола в пламени, первоначально проводились лишь для небольших молекул горючих материалов (ацетилен, этилен, метан), а затем были значительно расширены и охватили вещества, которые более адекватно представляют реальные топлива: *n*-гептан, изооктан, циклогексан. Сравнение результатов численного моделирования с экспериментально измеренными профилями концентрации привело к эволюции кинетических механизмов горения: была установлена ведущая роль реакции рекомбинации пропаргильных радикалов, в то время как ранее предполагалось, что наиболее важны процессы присоединения ацетилена к радикалам C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>. Тем не менее экспериментально были определены доминирующие пути реакций для конкретных видов топлива: для 1,3-бутадиена преобладают реакции промежуточных соединений C<sub>4</sub>, для пропена — C<sub>3</sub>, для циклопентена и циклопентадиена — C<sub>5</sub>. Установлено, что, даже если доминирует рекомбинация пропаргила, вкладом остальных путей пренебрегать нельзя. Новая методика МПМС с фотоионизацией синхротронным излучением недавно позволила получить важные данные о ключевых промежуточных соединениях изучаемых процессов — *n*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, фульвене и бензоле, что поможет ограничить число возможных каналов реакций бензола. Тем не менее необходима более достоверная информация о константах скоростей элементарных реакций, которые используются в программах для моделирования, чтобы решить поставленную задачу.

Механизм образования «быстрого» NO — хороший пример применения теоретических методов: в расчете было установлено, что пре-

обладающими продуктами реакции HCN + N являются NCN + H, а не CH + N<sub>2</sub>, как считалось ранее. Данный факт стимулировал активный экспериментальный поиск промежуточных соединений NCN в пламени. С использованием высокочувствительной методики LIF с калибровкой по данным CRDS были проведены измерения концентрации радикалов NCN в пламенах метана при низком давлении. На основе экспериментальных данных, полученных для пламен метана при различных условиях, появилось большое число работ по моделированию, направленных на развитие детальных кинетических механизмов образования NO.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Fristrom R. M., Westenberg A. A.** Flame Structure. — New York: McGraw-Hill Book Company, 1964.
2. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // Sandia Report SAND89-8009B. — 1989.
3. **Kee R. J., Grcar J. F., Smooke M. D., Miller J. A.** A Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames // Sandia Technical Report SAND85-8240. — 1985.
4. **Warnatz J.** Program for the Generation of a Link-file for the Calculation of a Stationary Laminar Premixed Flat 1-Dimensional Flame. — University of Heidelberg, Germany, 1983.
5. **Warnatz J.** Program (integration part) for the Calculation of a Stationary Laminar Premixed Flat 1-Dimensional flame. — University of Heidelberg, Germany, 1983.
6. **Biordi J. C., Lazzara C. P., Papp J. F.** Molecular beam mass spectrometry applied to determine the kinetics of reactions in flames. I. Empirical characterization of flame perturbation by molecular beam sampling probes // Combust. Flame. — 1974. — V. 23. — P. 73–82.
7. **Stepowski D., Puechberty D., Cottureau M. J.** Use of laser-induced fluorescence of OH to study the perturbation of a flame by a probe // Eighteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. — P. 1567–1573.
8. **Hartlieb A. T., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Effects of a sampling quartz nozzle on the flame structure of a fuel-rich low-pressure propene flame // Combust. Flame. — 2000. — V. 121. — P. 610–624.
9. **Smith O. I.** Probe-induced distortions in the sampling of one-dimensional flames // Combust. Flame. — 1981. — V. 40. — P. 187–199.



10. **Yi A. C., Knuth E. L.** Probe-induced concentration distortions in molecular-beam mass-spectrometer sampling // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 63. — P. 369–379.
11. **Tereschchenko A. G., Skovorodko P. A., Korobeinichev O. P., Knyaskov D. A., Shmakov A. G.** Gas dynamic and thermal perturbation of flame by sampling probe // *Proc. 5th Intern. Seminar on Flame Structure.* — Novosibirsk, Russia, 2005.
12. **Douté C., Delfau J. L., Akrich R., Vovelle C.** Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed *n*-heptane—O<sub>2</sub>—Ar and iso-octane—O<sub>2</sub>—Ar flames // *Combust. Sci. Technol.* — 1997. — V. 124. — P. 249–276.
13. **Homann K. H., Mochizuki M., Wagner H. Gg.** Über den Reaktionsablauf in fetten Kohlenwasserstoff-Flammen, I // *Z. Phys. Chem.* — 1963. — Bd 37. — S. 299–313.
14. **D'Alessio A., Di Lorenzo A., Beretta F., Venitozzi C.** Optical and chemical investigations on fuel-rich methane-oxygen premixed flames at atmospheric pressure // *Fourteenth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1973. — P. 941–953.
15. **Bockhorn H., Fetting F., Wenz H. W.** Investigation of the formation of high molecular hydrocarbons and soot in premixed hydrocarbon-oxygen flames // *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* — 1983. — V. 87. — P. 1067–1073.
16. **Frenklach M., Clary D. W., Gardiner, Jr, W. C., Stein S. E.** Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // *Twentieth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. — P. 887–901.
17. **Miller J. A., Mitchell R. E., Smooke M. D., Kee R. J.** Toward a comprehensive chemical kinetic mechanism for the oxydation of acetylene: Comparison of model predictions with results from flame and shock tube experiments // *Nineteenth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1982. — P. 181–196.
18. **Warnatz J., Bockhorn H., Möser A., Wenz H. W.** Experimental investigation of acetylene-oxygen flames from stoichiometric to sooting conditions // *Ibid.* — P. 197–209.
19. **Cole J. A., Bittner J. D., Longwell J. P., Howard J. B.** Formation of aromatic compounds in aliphatic flames // *Combust. Flame.* — 1984. — V. 56. — P. 51–70.
20. **Frenklach M., Warnatz J.** Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame // *Combust. Sci. Technol.* — 1987. — V. 51. — P. 265–283.
21. **Harris S. J., Weiner A. M., Blint R.** Formation of small aromatic molecules in a sooting ethylene flame // *Combust. Flame.* — 1988. — V. 72. — P. 91–109.
22. **Westmoreland P. R., Dean A. M.** Forming benzene in flames by chemically activated isomerization // *J. Phys. Chem.* — 1989. — V. 93. — P. 8171–8180.
23. **Stein S. E., Walker J. A., Suryan M. M., Fahr A.** A new path to benzene in flames // *Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. — P. 85–90.
24. **Pfefferle L. D., Boyle J., Bermudez G.** Benzene formation during allene pyrolysis: possible implications for soot formation // *Preprints of Papers presented at 202nd National Meeting.* — New York, 1991. — V. 36, N 4. — P. 1433–1439.
25. **Westmoreland P. R.** Experimental and Theoretical Analysis of Oxidation and Growth Chemistry in a Fuel-Rich Acetylene Flame.: PhD Thesis. — Massachusetts Institute of Technology, 1986.
26. **Bastin E., Delfau J. L., Reuillon M., Vovelle C., Warnatz J.** Experimental and computational investigation of the structure of a sooting C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>—O<sub>2</sub>—Ar flame // *Twenty-second Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. — P. 313–322.
27. **Miller J. A., Melius C. F.** The formation of benzene in flames // *Preprints of Papers presented at 202nd National Meeting.* — New York, 1991. — V. 36, N 4. — P. 1440–1446.
28. **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. — P. 21–39.
29. **Alkemade U., Homann K. H.** Formation of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> isomers by recombination of propynyl in the system sodium vapour/propynylhalide // *Z. Phys. Chem. Neue Folge.* — 1989. — Bd 161. — S. 19–34.
30. **Seshadri K., Mauss F., Peters N., Warnatz J.** A flamelet calculation of benzene formation in coflowing laminar diffusion flames // *Twenty-Third Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. — P. 559–566.
31. **Smyth K. C., Houston Miller J., Dorfman R. C., Mallard W. G., Santoro R. J.** Soot inception in a methane/air diffusion flame as characterized by detailed species profiles // *Combust. Flame.* — 1985. — V. 62. — P. 157–181.
32. **Douté C., Delfau J. L., Vovelle C.** Reaction mechanism for aromatics formation in a low pressure, premixed acetylene-oxygen-argon flame // *Combust. Sci. Technol.* — 1994. — V. 103. — P. 153–173.
33. **Wu C. H., Kern R. D.** Shock-tube study of allene pyrolysis // *J. Phys. Chem.* — 1987. — V. 91. — P. 6291–6296.
34. **Lindstedt R. P., Skevis G.** Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames // *Combust. Flame.* — 1997. — V. 125. — P. 73–137.

35. **Bittner J. D., Howard J. B.** Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame // Eighteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. — P. 1105–1116.
36. **Leung K. M., Lindstedt R. P.** Detailed kinetic modeling of C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub> alkane diffusion flames // Combust. Flame. — 1995. — V. 102. — P. 129–160.
37. **Tsuji H., Yamaoka I.** The structure of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder // Twelfth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1969. — P. 997–1005.
38. **Tsuji H., Yamaoka I.** Structure analysis of counterflow diffusion flames in the forward stagnation region of a porous cylinder // Thirteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1971. — P. 723–731.
39. **Melius C. F., Miller J. A., Evleth E. M.** Unimolecular reaction mechanism involving C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> hydrocarbon species // Twenty-fourth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1992. — P. 621–628.
40. **Lindstedt R. P., Skevis G.** Benzene formation chemistry in premixed 1,3-butadiene flames // Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 703–709.
41. **Lindstedt R. P., Skevis G.** Chemistry of acetylene flames // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 125. — P. 73–137.
42. **Vandooren J., Van Tiggelen P. J.** Reaction mechanisms of combustion in low pressure acetylene-oxygen flames // Sixteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1976. — P. 1133.
43. **Miller J. A., Volponi J. V., Durant J. L., Goldsmith J. E. M., Fisk G. A., Kee R. J.** The structure and reaction mechanism of rich, non-sooting C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames // Twenty-third Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. — P. 187–194.
44. **Lindstedt R. P., Skevis G.** Molecular growth and oxygenated species formation in laminar ethylene flames // Proc. Combust. Inst. — 2000. — V. 28. — P. 1801–1807.
45. **Bhargava A., Westmoreland P. R.** MBMS analysis of a fuel lean ethylene flame // Combust. Flame. — 1998. — V. 115. — P. 456–467.
46. **Bhargava A., Westmoreland P. R.** Measured flame structure and kinetics in a fuel-rich ethylene flame // Combust. Flame. — 1998. — V. 113. — P. 333–347.
47. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Castaldi M. J., Senkan S. M.** Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames // Combust. Sci. Technol. — 1996. — V. 116–117. — P. 211–287.
48. **Castaldi M. J., Marinov N. M., Melius C. F., Huang J., Senkan S. M., Pitz W. J., Westbrook C. K.** Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame // Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 693–702.
49. **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. — P. 295–342.
50. **Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Vincitore A. M., Castaldi M. J., Senkan S. M., Melius C. F.** Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed *n*-butane flame // Combust. Flame. — 1998. — V. 114. — P. 192–213.
51. **Wang H., Frenklach M.** A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // Combust. Flame. — 1997. — V. 110. — P. 173–221.
52. **Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.** Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C<sub>2</sub> hydrocarbons // Combust. Flame. — 2000. — V. 121. — P. 122–136.
53. **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. — P. 1519–1527.
54. **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 spectroscopy // Twenty-seventh Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. — P. 435–444.
55. **Richter H., Howard J. B.** Formation and consumption of single ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — V. 4. — P. 2038–2055.
56. **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. — P. 565–573.
57. **Douté C., Delfau J. L., Akrich R., Vovelle C.** Experimental study of the chemical structure of low-pressure premixed *n*-heptane—O<sub>2</sub>—Ar and iso-octane—O<sub>2</sub>—Ar flames // Combust. Sci. Technol. — 1997. — V. 124. — P. 249–276.
58. **El Bakal A., Delfau J. L., Vovelle C.** Experimental study of 1 atmosphere, rich, premixed *n*-heptane and iso-octane flames // Combust. Sci. Technol. — 1998. — V. 140. — P. 69–91.

59. **Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-rich propene and acetylene flames: a comparison of their flame chemistries // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 122. — P. 483–491.
60. **Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Fuel-rich flame chemistry in low-pressure cyclopentene flames // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 1817–1824.
61. **Atakan B., Lamprecht A., Kohse-Höinghaus K.** An experimental study of fuel-rich 1,3-pentadiene and acetylene/propene // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 133. — P. 431–440.
62. **Moskaleva L. V., Mebel A. M., Lin M. C.** The  $\text{CH}_3 + \text{C}_5\text{H}_5$  reaction: a potential source of benzene at high temperature // *Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 521–526.
63. **Melius C. F., Colvin M. E., Marinov N. M., Pitz W. J., Senkan S. M.** Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the  $\text{C}_5\text{H}_5$  cyclopentadienyl moiety // *Ibid.* — P. 685–692.
64. **Kohse-Höinghaus K., Atakan B., Lamprecht A., Gonzales Alatorre G., Kamphus M., Kasper T., Liu N. N.** Contributions to the investigation of reaction pathways in fuel-rich flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2002. — V. 4. — P. 2056–2062.
65. **McEnally M. C., Pfefferle L. D., Atakan B., Kohse-Höinghaus K.** Studies of aromatic hydrocarbon formation mechanisms in flames: progress towards closing the fuel gap // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 2006. — V. 32. — P. 247–294.
66. **Bennett B. A. V., McEnally C. S., Pfefferle L. D., Smooke M. D., Colket M. B.** Computational and experimental study of axisymmetric coflow partially premixed ethylene/air flames // *Combust. Flame.* — 2001. — V. 127. — P. 2004–2022.
67. **McEnally C. S., Pfefferle L. D., Robinson A. G., Zwier T.** Aromatic hydrocarbon formation in nonpremixed flames doped with diacetylene, vinylacetylene and other hydrocarbons: evidence for pathways involving  $\text{C}_4$  species // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 123. — P. 344–357.
68. **Dupont L., El Bakali A., Pauwels J. F., Da Costa I., Meunier P., Richter H.** Investigation of stoichiometric methane/air/benzene (1.5 %) and methane/air low pressure flames // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 135. — P. 171–183.
69. **Renard C., Van Tiggelen P. J., Vandooren J.** Effect of dimethoxymethane addition on the experimental structure of a rich ethylene/oxygen/argon flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2003. — V. 29. — P. 1277–1284.
70. **Defoeux F., Dias V., Renard C., Van Tiggelen P. J., Vandooren J.** Experimental investigation of the structure of a sooting benzene/oxygen/argon flame burning at low pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1407–1415.
71. **Hansen N., Klippenstein S. J., Miller J. A., Wang J., Cool T. A., Yang B., Yang R., Wei L., Huang C., Wang J., Qi F., Law M. E., Westmoreland P. R.** Identification and chemistry of  $\text{C}_4\text{H}_3$  and  $\text{C}_4\text{H}_5$  isomers in fuel-rich flames // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110. — P. 3670–3678.
72. **Hansen N., Klippenstein S. J., Taatjes C. A., Miller J. A., Wang J., Cool T. A., Law M. E., Westmoreland P. R., Kasper T., Kohse-Höinghaus K.** Identification of  $\text{C}_5\text{H}_x$  isomers in fuel-rich flames by ionization by photoionization mass spectrometry and electronic structure calculations // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110. — P. 4376–4388.
73. **Yang B., Li Y., Wei L., Huang C., Wang J., Tian Z., Yang R., Sheng L., Zhang Y., Qi F.** An experimental study of the pre-mixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 555–563.
74. **Delfau J. L., Vovelle C.** Analyse par Spectrométrie de Masse de Flamme  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$  Produisant des Suies // *J. de Chimie Phys.* — 1985. — V. 82. — P. 747–754.
75. **Ancia R.** Etude de la formation des précurseurs des suies dans les flammes riches d'acétylène et d'éthane // Thèse. — Université catholique de Louvain, Belgium, 1998.
76. **Bozzelli J. W., Dean A. M.**  $\text{O} + \text{NNH}$ : A possible new route for  $\text{NO}_x$  formation in flames // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1995. — V. 27. — P. 1097–1109.
77. **Harrington J. E., Smith G. P., Berg P. A., Noble A. R., Jeffries J. B., Crosley D. R.** Evidence for a new  $\text{NO}$  production mechanism in flames // *Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 2133–2138.
78. **Hayhurst A. N., Hutchinson E. M.** Evidence for a new way of producing  $\text{NO}$  via  $\text{NNH}$  in fuel-rich flames at atmospheric pressure // *Combust. Flame.* — 1998. — V. 114. — P. 274–279.
79. **Konnov A. A.** On the relative importance of different routes forming  $\text{NO}$  in hydrogen flames // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 134. — P. 421–424.
80. **Miller J. A., Bowman C. T.** Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1989. — V. 4. — P. 287–338.
81. **Fenimore C. P.** Formation of nitric oxide in pre-mixed hydrocarbon flames // *Thirteenth Symp. (Intern.) on Combustion.* — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1971. — P. 373–380.

82. **Blauwens J., Smets B., Peeters J.** Mechanism of «prompt» NO formation in hydrocarbon flames // Sixteenth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1977. — P. 1055–1064.
83. **Miyauchi T., Mori Y., Imamura A.** A study of nitric oxide formation in fuel-rich hydrocarbon flames: role of cyanide species, H, OH and O // *Ibid.* — P. 1073–1082.
84. **Matsui Y., Nomaguchi T.** Spectroscopic study of prompt nitrogen oxide formation mechanism in hydrocarbon-air flames // *Combust. Flame.* — 1978. — V. 32. — P. 205–214.
85. **Manaa R., Yarkony D. R.** On the mechanism of the reaction  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{HCN}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S})$ . I. A theoretical treatment of the electronic structure aspects of the intersystem crossing // *J. Chem. Phys.* — 1991. — V. 95. — P. 1808–1816.
86. **Manaa R., Yarkony D. R.** The mechanism of the reaction  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{HCN}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S})$ . II. The intermediate complex region // *Chem. Phys. Lett.* — 1992. — V. 188. — P. 352–358.
87. **Walch S. P.** Characterization of the minimum energy path for  $\text{CH}(\text{X}^2\Pi) + \text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{HCN}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S})$  // *Chem. Phys. Lett.* — 1993. — V. 208. — P. 214–218.
88. **Rodgers A. S., Smith G. P.** Pressure and temperature dependence of the reactions of CH with  $\text{N}_2$  // *Chem. Phys. Lett.* — 1996. — V. 253. — P. 313–321.
89. **Miller J. A., Walch S. P.** Prompt NO: Theoretical prediction of the high temperature rate coefficient for  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$  // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1997. — V. 29. — P. 253–259.
90. **Berman M. R., Lin M. C.** Kinetics and mechanism of the  $\text{CH} + \text{N}_2$  reaction. Temperature and pressure dependence studies and transition-state-theory analysis // *J. Phys. Chem.* — 1983. — V. 87. — P. 3933–3942.
91. **Dean A. J., Hanson R. K., Bowman C. T.** High temperature shock tube study of reactions of CH and C-atoms with  $\text{N}_2$  // Twenty-third Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1990. — P. 259–265.
92. **Lindackers D., Burmeister M., Roth P.** Perturbation studies of high temperature C and CH reactions with  $\text{N}_2$  and NO // *Ibid.* — P. 251–257.
93. **Becker K. H., Engelhardt B., Geiger H., Kurtenbach R., Schrey G., Wiesen P.** Temperature dependence of the  $\text{CH} + \text{N}_2$  reaction at low total pressure // *Chem. Phys. Lett.* — 1992. — V. 195. — P. 322–328.
94. **Luque J., Smith G. P., Crosley D. R.** Quantitative CH determinations in low-pressure flames // Twenty-sixth Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1996. — P. 959–966.
95. **Berg P. A., Smith G. P., Jeffries J. B., Crosley D. R.** Nitric oxide formation and re-burn in low-pressure methane flames // Twenty-seventh Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. — P. 1377–1384.
96. **Bowman C. T., Hanson R. K., Davidson D. F., Gardiner, Jr. W. C., Lissianski V., Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Goldenberg M.** [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
97. **Gasno L., Desgroux P., Pauwels J. F., Sochet L. R.** Detailed analysis of low pressure premixed flames of  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ : A study of prompt-NO // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 117. — P. 291–306.
98. **Sick V., Hildenbrand F., Lindstedt P.** Quantitative laser-based measurements and detailed chemical kinetic modelling of nitric oxide concentrations in methane-air counterflow diffusion flames // Twenty-seventh Symp. (Intern.) on Combustion. — Pittsburgh: The Combustion Inst., 1998. — P. 1401–1409.
99. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eitener B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner, Jr. W. C., Lissianski V. V., Qin Z.** [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
100. **Derzy I., Lozovsky V. A., Cheskis S.** Absolute concentration in flames measured by cavity ring-down spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.* — 1999. — V. 306. — P. 319–324.
101. **Thoman, Jr. J. W., McIlroy A.** Absolute CH radical concentration in rich low-pressure methane—oxygen—argon flames by cavity ring-down spectroscopy of the  $\text{A}^2\Delta\text{-X}^2\Pi$  transition // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — V. 104. — P. 4953–4961.
102. **Moskaleva L. V., Lin M. C.** The spin-conserved reaction  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{H} + \text{NCN}$ : A major pathway to prompt NO studied by quantum/statistical theory calculations and kinetic modelling of rate constant // *Proc. of the Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 2393–2401.
103. **Smith G. P.** Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — V. 367. — P. 541–548.
104. **Sutton J. A., Williams B. A., Fleming J. W.** Laser-induced fluorescence measurements of NCN in low-pressure  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  flames and its role in prompt NO formation // *Combust. Flame.* — 2008. — V. 153. — P. 465–478.
105. **Lamoureux N., Mercier X., Western C., Pauwels J. F., Desgroux P.** NCN quantitative measurement in a laminar low pressure flame // *Proc. Combust. Inst.* — 2008. — V. 32.
106. **El Bakali A., Pillier L., Desgroux P., Lefort B., Gasnot L., Pauwel J. F., Da Costa I.** NO prediction in natural gas flames using

- GDF-Kin<sup>®</sup>3.0 mechanism: NCN and HCN contribution to prompt-NO formation // *Fuel*. — 2006. — V. 85. — P. 896–909.
107. **Pillier L., El Bakali A., Mercier X., Rida A., Pauwels J. F., Desgroux P.** Influence of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> compounds of natural gas on NO formation: an experimental study based on LIF/CRDS coupling // *Proc. Combust. Inst.* — 2005. — V. 30. — P. 1183–1191.
108. **Berg P. A., Hill D. A., Noble A. R., Smith G. P., Jeffries J. B., Crosley D. R.** Absolute CH concentration measurement in low-pressure methane flames: comparisons with model results // *Combust. Flame*. — 2000. — V. 121. — P. 223–235.
109. **Dagaut P., Lecomte F., Chevailler S., Cathonnet M.** Experimental and detailed kinetic modelling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions // *Combust. Sci. Technol.* — 1998. — V. 139. — P. 329–363.
110. **El Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J. F.** Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flames, shock tube, and jet-stirred reactor // *Combust. Flame*. — 2004. — V. 137. — P. 109–128.
111. **Tomeczek J., Gradon B.** The role of N<sub>2</sub>O and NNH in the formation of NO via HCN in hydrocarbon flames // *Combust. Flame*. — 2003. — V. 133. — P. 311–322.
112. **Vasudevan V., Hanson, R. K., Bowman C. T., Golden D. M., Davidson D. F.** Shock tube study of the reaction of CH with N<sub>2</sub>: Overall rate and branching ratio // *J. Phys. Chem. A*. — 2007. — V. 111, N 46. — P. 11818–11830.
113. **Harding B., Klippenstein S. J., Miller J. A.** Kinetics of CH + N<sub>2</sub> revisited with multireference methods // *J. Phys. Chem. A*. — 2008. — V. 112, N 3. — P. 522–532.
114. **Sutton J. A., Fleming J. W.** Towards accurate kinetic modelling of prompt NO formation in hydrocarbon flames via the NCN pathway // *Combust. Flame*. — 2008. — V. 154. — P. 630–636.
115. **Konnov A. A.** Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion // *Release 0.5*. — 2000. — <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.
116. **Pauwels J. F., Volponi J. V., Miller J. A.** The oxidation of allene in a low-pressure H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> flame // *Combust. Sci. Technol.* — 1995. — V. 110–111. — P. 249–276.
117. **Medhurst L. J., Garland N. L., Nelson H. H.** CH + N<sub>2</sub> = HCN<sub>2</sub>: kinetic study of the addition channel from 300 to 1100 K // *J. Phys. Chem.* — 1993. — V. 97. — P. 12275–12281.

*Поступила в редакцию 25/X 2008 г.*