

О влиянии галогенсодержащих соединений на процесс саморазложения ацетилена

А. В. Дракон и А. В. Еремин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва
125412, Россия

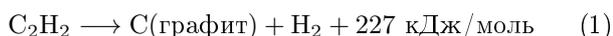
E-mail: drakon@jiht.ru

Статья поступила в редакцию 17 июля 2024 г.

Аннотация. Экспериментально исследовано влияние галогензамещенных углеводородов, широко применяющихся как пожаротушающие агенты, на процесс саморазложения ацетилена C_2H_2 за ударными волнами, приводящего к образованию сажи и молекулярного водорода. Показано, что присутствие хлор-, бром- и йодсодержащих соединений приводит к значительному сокращению времени индукции сажеобразования. Для описания наблюдаемых эффектов предложен кинетический механизм, позволивший описать промотирующее влияние галогенов на начальный этап саморазложения ацетилена и образования диацетилена C_4H_2 . Расчетные времена индукции сажеобразования оказались значительно завышены по сравнению с экспериментом, что указывает на неполноту современных кинетических механизмов формирования сажи.
<https://doi.org/10.33849/2024105>

1. ВВЕДЕНИЕ

Ацетилен C_2H_2 широко применяется в промышленности. Среди прочих распространенных углеводородов он выделяется наличием в его молекуле $H-C\equiv C-H$ тройной связи, которая обуславливает чрезвычайно большую энтальпию образования. В связи с этим реакция графитизации



является существенно экзотермической, а ацетилен при повышенных давлениях оказывается способным к саморазложению, которое может распространяться как в дефлаграционном режиме со скоростями в несколько десятков сантиметров в секунду, так и в детонационном, со скоростями, достигающими 2000 м/с [1]. Это свойство ацетилена приводит к необходимости применения специальных методов его хранения.

В последние годы высказывалась идея использования ацетилена как основы нового энергетического цикла, использующего энергию конденсационной детонации углерода [2]. Совершенствование существующих и, в особенности, развитие новых технологий использования ацетилена поднимает вопрос об эффективности имеющихся средств обеспечения взрывобезопасности.

В качестве пожаротушающих агентов широко применяются галогензамещенные углеводороды, называемые хладонами или фреонами. В отличие от инертных сред, их пожаротушающее действие основано не только на вытеснении кислорода из очага пожара и понижении его температуры, но и на химических реакциях связывания активных радикалов горения (H , OH , HO_2 и пр.), конкурирующих с цепными реакциями развития воспламенения. Это позволяет использовать их не только для тушения развившегося пожара, но и для предотвращения воспламенения горючих смесей. Их физические свойства делают их удобными для применения в стационарных системах — в частности, большинство из них являются жидкостями при нормальных условиях или же сжижаются при сравнительно небольших давлениях. Высокая теплота испарения способствует дополнительному охлаждению очага пожара. Более ста лет назад в роли такого вещества был впервые использо-

ван четыреххлористый углерод CCl_4 [3]. Дальнейшая история развития средств химического пожаротушения являлась поисками компромиссов между стоимостью, эффективностью и безопасностью для здоровья человека и окружающей среды. В середине XX века широкое распространение получили бромсодержащие ингибиторы, такие как CF_2Br_2 (Halon 1202), CF_3Br (Halon 1301), CF_2BrCl (Halon 1211) и $C_2F_4Br_2$ (Halon 2402) [4]. Сильное влияние на индустрию пожаротушения оказало принятие Монреальского протокола, ограничивающего производство и использование разрушающих озоновых слой соединений, и Кигалийской поправки, дополнившей список веществами с высоким парниковым потенциалом [5], что стимулировало поиск и внедрение новых соединений. По совокупности параметров в настоящее время практически безальтернативными оказываются йодсодержащие ингибиторы, в частности трифторйодметан CF_3I (FIC-13I1, известный также под названиями “Триодид” и “Йодогард”) [6].

Однако, уже в классической работе [7], посвященной кинетике химического ингибирования горения, было отмечено, что галогены могут не только связывать активные радикалы, подавляя воспламенение, но и, напротив, способствовать их наработке и тем самым ускорять его. В ряде работ [8–10] было показано, что реакции вида $CH_4 + X \rightarrow CH_3 + HX$, где X — атомарный галоген (Cl , Br , I), образующийся при пиролизе хладона, приводят к значительному ускорению воспламенения метан-кислородных смесей, содержащих добавки широкого спектра пожаротушающих агентов — CCl_4 , $C_2F_4Br_2$, C_3F_7I , CF_3I .

Согласно результатам [9, 10], галогеналканы оказывают ингибирующее влияние на самовоспламенение ацетилен-кислородных смесей за ударными волнами. В работе [11], однако, было продемонстрировано, что добавка 3% CCl_4 к смесям 30% $C_2H_2 + Ar$ значительно сокращает время индукции сажеобразования за ударными волнами при давлениях 19–25 бар и температурах 1050–1750 К. Проведенный анализ связал этот эффект с реакцией $C_2H_2 + Cl \rightarrow C_2H + HCl$, инициирующей цепные реакции начальных стадий полимеризации ацетилена.

Целью настоящей работы было экспериментальное изучение влияния галогенсодержащих ингибиторов

Таблица 1. Исследованные смеси и параметры экспериментов.

Смесь	T (K)	P (бар)
10% C ₂ H ₂ + Ar	1550–1940	10.7–12.0
10% C ₂ H ₂ + 1% CCl ₄ + Ar	1150–1540	12.0–14.4
10% C ₂ H ₂ + 1% C ₂ F ₄ Br ₂ + Ar	1270–1750	11.0–13.3
10% C ₂ H ₂ + 1% CF ₃ I + Ar	1490–1740	12.0–13.4

горения, а именно CCl₄, C₂F₄Br₂ и CF₃I, на саморазложение ацетилена, инициированное ударной волной.

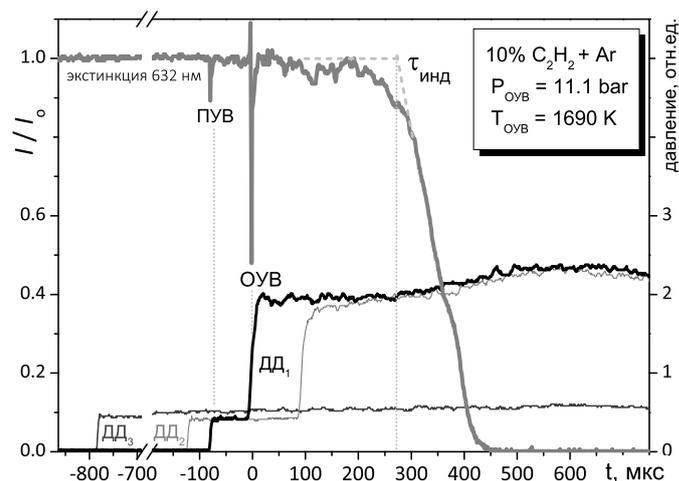
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

2.1. Эксперимент

Эксперименты проводились на ударной трубе стандартной диафрагменной конструкции. Камера высокого давления (КВД) имела длину 2.2 м и круглое сечение диаметром 32 мм, камера низкого давления (КНД) — длину 2.6 метров и квадратное сечение со стороной 27 мм. Труба была оборудована тремя пьезоэлектрическими датчиками давления, расположенными на расстояниях 23 мм, 67 мм и 700 мм от торцевой плоскости КНД, которые использовались для измерения скорости падающей ударной волны (ПУВ) базовым методом. Расчет параметров ударно-нагретого газа за отраженной ударной волной (ОУВ) выполнялся с использованием свободно распространяемого программного обеспечения SDToolBox [12] в рамках общепринятой теории идеальной ударной трубы, основанной на законах сохранения для газовой среды с известной зависимостью теплоемкости от температуры. Исследуемые смеси составлялись манометрическим образом и выдерживались в смесевом баллоне не менее 12 ч перед проведением экспериментов. Состав смесей и параметры проведенных экспериментов приведены в таблице 1.

Оптические окна позволяли осуществлять спектроскопическую диагностику ударно-нагретых потоков. Процесс конденсации углерода и сажеобразования наблюдался путем регистрации сигнала экстинкции, т.е. ослабления прошедшего через исследуемую среду лазерного излучения длиной волны 633 нм, на расстоянии 23 мм от торцевой плоскости. Примеры полученных в эксперименте сигналов давления и экстинкции приведены на рисунке 1.

При прохождении ударной волны на сигнале экстинкции наблюдались шпирен-пики, вызванные отклонением луча на градиенте плотности во фронте волны. Ключевым наблюдаемым в эксперименте параметром являлся период индукции сажеобразования, определявшийся как отрезок времени от прохождения ударной волны до резкого возрастания оптической плотности среды вплоть до ее практической непрозрачности, вызванной быстрым, взрывообразным формированием сажевых частиц. Значение времени индукции определялось как точка пересечения касательной в точке максимального наклона сигнала экстинкции с опорным уровнем сигнала. Одновременно регистрировалось возрастание давления в исследуемом сечении, вызванное тепловыделением в процессе конденсации углерода.

**Рисунок 1.** Типичные сигналы давления и экстинкции, полученные в эксперименте.

2.2. Моделирование

Кинетическое моделирование проводилось с использованием программного пакета с открытым исходным кодом Cantera, свободно распространяемого в виде библиотеки языка программирования Python [13]. Расчет проводился в приближении нульмерного реактора постоянного объема. Входными параметрами расчета являлись давление, температура и состав смеси, результатами — временные профили концентраций компонентов смеси и ее макропараметров.

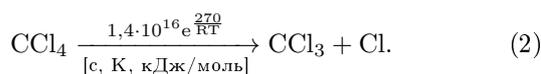
В качестве основы кинетического механизма, позволяющего описать сажеобразование в ацетиле в присутствии исследуемых хладонов, использовалась наиболее современная версия детального кинетического механизма окисления и пиролиза углеводородных топлив, развитого группой CRECK Миланского технического университета [14]. Данный механизм выгодно отличается тем, что включает секционную модель роста крупных полиароматических углеводородов (ПАУ) и сажи (где каждая секция обозначается как BIN_n), позволяющую проводить моделирование сажеобразования в рамках задачи газофазной химической кинетики без привлечения дополнительных методов расчета (таких как, например, метод моментов) [15]. Согласно предложенной авторами работы [15] интерпретации, BIN_n при n ≤ 4 рассматриваются как крупные ПАУ, при 5 ≤ n ≤ 12 — как сферические сажевые частицы, при n > 12 — как агрегаты сферических частиц с фрактальной размерностью 1.8. В соответствии с этим в настоящей работе в качестве параметра, характеризующего выход сажи, принималась величина Y, представляющая собой отношение суммы массовых долей всех BIN_n, n ≥ 5, к массовой доле углерода в смеси.

Кинетика пиролиза и окисления хладонов по своей сложности как минимум сопоставима с аналогичной кинетикой углеводородов, однако значительно хуже изучена экспериментально. Исторически развитие средств пожаротушения опиралось преимущественно на результаты натуральных испытаний и экспериментов, позволявших определить лишь самые общие характеристики горения. Несмотря на достаточно продолжительную историю экспериментального исследования кинетики хладонов,

многие реакции остаются крайне малоизученными, особенно в области повышенных (> 1000 K) температур, характерных для условий ударно-трубного эксперимента, и соответствующие кинетические модели зачастую используют расчетные данные, являющиеся скорее достаточно грубыми оценками значений константы скорости.

Развитию кинетических механизмов пиролиза фтор- и йодсодержащих углеводородов и их влияния на горение водорода и метана были посвящены работы [16, 17] и ряд других исследований тех же авторов, в ходе которых были систематизированы данные большого количества работ по кинетике галоалканов. Последняя версия механизма, представленная в [18], использует новейшие данные глобально оптимизированного механизма горения углеводородов FFCM-1 [19] и валидирована на экспериментальных данных по скоростям распространения пламени в метан-кислородных смесях с добавками ингибиторов горения. Данный механизм был применен для описания пиролиза CF_3I и взаимодействия его продуктов — в частности, атомарного йода I — с углеводородными соединениями.

Кинетика пиролиза четыреххлористого углерода достаточно детально исследовалась в работах [20, 21]. Экспериментальными и расчетными методами было получено значение константы скорости ключевой реакции

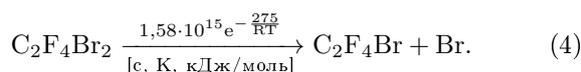


Следует, однако, отметить, что константа не менее значимой реакции

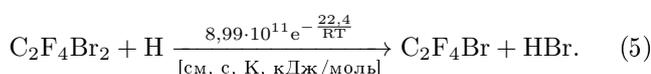


была оценена лишь приблизительно как $k_3 \approx 0.1k_2$. Кинетика дальнейшего пиролиза хлорных соединений и их взаимодействия с водородными и углеводородными радикалами исследовалась в ряде работ, среди которых можно отметить [22, 23]. На основании обобщения литературных данных авторами настоящей работы был предложен механизм, позволивший успешно описать влияние добавки CCl_4 на воспламенение метана и водорода за ударными волнами [9], а также результаты масс-спектрометрических исследований пиролиза CCl_4 в условиях ударно-трубного эксперимента [24].

Наименее экспериментально изученным из рассматриваемых соединений остается $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, кинетика пиролиза которого практически не развита. В работе [25] предложена константа скорости реакции отрыва атома Br



В работе [26] дана оценка константы скорости обменной реакции



В настоящей работе был использован заведомо упрощенный и не претендующий на высокую кинетиче-

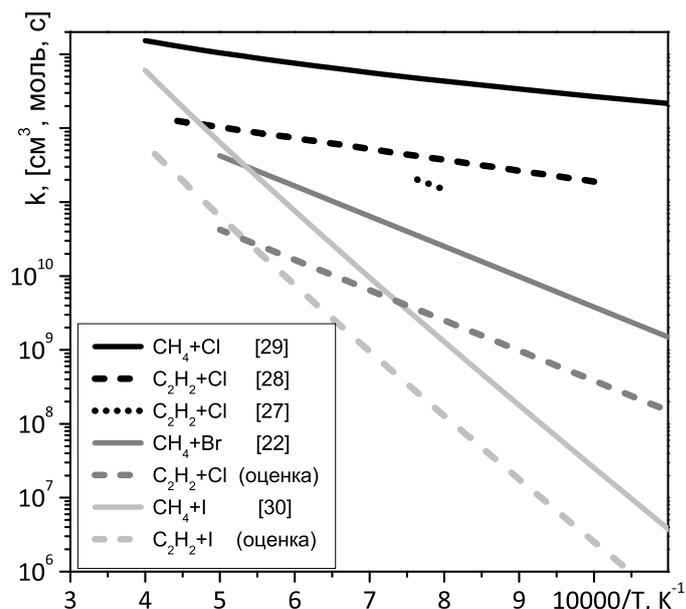
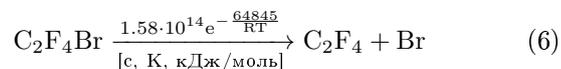
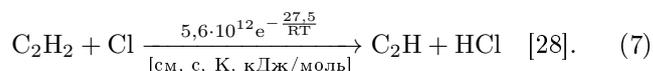


Рисунок 2. Значения скоростей обменных реакций метана и ацетилена с атомарными галогенами.

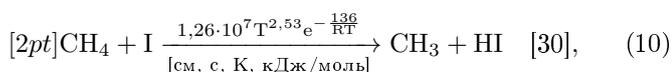
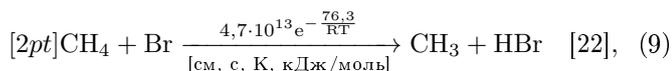
скую точность механизм. В его рамках предполагалось, что константа скорости реакции отрыва второго атома брома



составляет $k_6 = 0.1k_4$, а значения констант скоростей реакций продуктов пиролиза с атомарным водородом были выбраны таким образом, чтобы обеспечить описание экспериментально наблюдаемого влияния добавки $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ на воспламенение метана и водорода за ударными волнами [9]. Кинетика рекомбинации брома и его взаимодействия с водородом была взята из работы [22]. Литературные данные по реакциям взаимодействия ацетилена с атомами галогена также крайне немногочисленны. Реакции вида $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ имеют большую практическую значимость для химии верхних слоев атмосферы, т.к. ответственны за уменьшение концентраций атомарных галогенов. При повышенных температурах, однако, протекают реакции вида $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{X} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{HX}$, изученные значительно хуже. Взаимодействие ацетилена с хлором исследовалось в работах [27] и [28]. В рассматриваемом в настоящей работе интервале температур их данные хорошо согласуются друг с другом. В данных расчетах было принято значение константы скорости

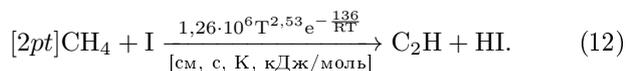
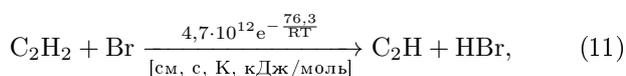


Данных по скоростям реакции ацетилена с атомарным бромом и йодом в литературных источниках обнаружить не удалось. Известны, однако, оценки констант скоростей реакций



ранее использовавшиеся авторами в механизмах, описывающих воспламенение метана в присутствии хладонов и продемонстрировавших хорошее согласие с результатами экспериментов [9, 10].

На рисунке 2 представлены температурные зависимости констант скоростей реакций (7)–(10). Можно видеть, что для обменной реакции с атомарным хлором с хорошей точностью выполняется $k_{\text{C}_2\text{H}_2} \approx 0,1k_{\text{C}_2\text{H}_4}$. На основании экстраполяции этого соотношения на другие галогены были приняты значения



3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общепринятым подходом к анализу времен индукции сажеобразования является их нормировка на абсолютную концентрацию углерода в смеси, $\tau = t[C]^n$. В ряде работ предлагались различные значения n для описания сажеобразования в различных углеводородах. В работе [31] показано, что значение $n = 1$ позволяет описать единой зависимостью результаты экспериментов по сажеобразованию в ацетилене в широком диапазоне относительных концентраций (0.1–30.0% C_2H_2) и давлений. Это значение было использовано и в настоящей работе. Температурные зависимости нормированных соответствующим образом времен индукции сажеобразования представлены в аррениусовских координатах на рисунке 3. Можно видеть, что присутствие добавок всех рассмотренных ингибиторов горения приводит к сокращению времени индукции сажеобразования и сдвигу температурной зависимости в область более низких температур. Обращает на себя внимание также изменение угла наклона зависимости. Извлеченная из него эффективная энергия активации процесса составляет около 114 кДж/моль для смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$, в то время как в присутствии добавок CF_3I , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и CCl_4 она составляет 178 кДж/моль, 88 кДж/моль и 137 кДж/моль соответственно.

На рисунке 4 приведены расчетные временные профили выхода сажи Y и концентраций промежуточных соединений $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ и C_4H_2 в смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$ с добавками хладонов при давлении 12 бар и температуре 1500 К. Как видно из рисунка 4(а), предложенный кинетический механизм предсказывает ускорение сажеобразования в присутствии добавок галогенсодержащих соединений, однако расчет сильно завышает время индукции сажеобразования. Кроме того, в случае добавки CCl_4 относительная величина эффекта промотирования оказывается сильно недооцененной. В то же время, как

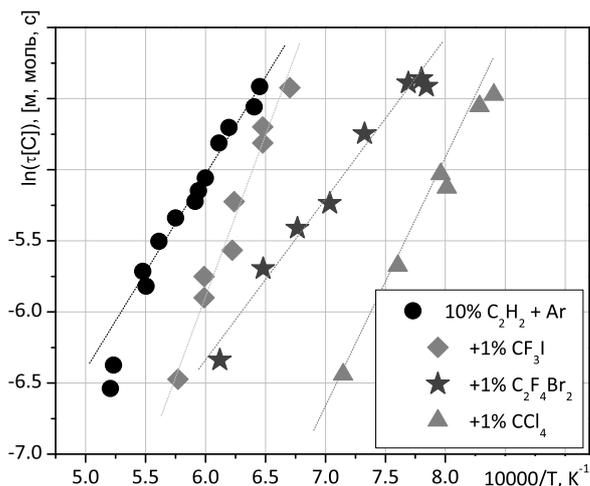


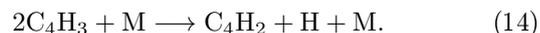
Рисунок 3. Экспериментальные значения времен индукции сажеобразования в смеси 10% $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$ в присутствии добавок ингибиторов горения CCl_4 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и CF_3I (линии — интерполяция данных).

видно из рисунка 4(б), в расчете наблюдается значительно более сильное влияние добавки CCl_4 на время достижения пиковой концентрации диацетилена C_4H_2 , рассматривающегося как одно из основных соединений, определяющих последующее формирование сажи [32]. Следует отметить, что в не содержащей добавок смеси пиковая концентрация как диацетилена (рисунок 4(б)), так и прочих промежуточных соединений (бензол, пирен (рисунок 4(б)) и пр.) достигается приблизительно в одно и то же время, соответствующее периоду индукции сажеобразования (рисунок 4(а)); введение же в смесь галогенсодержащих добавок приводит к значительному разнесению этих моментов во времени.

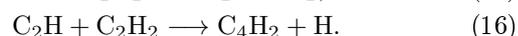
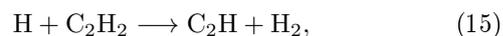
К настоящему времени достаточно хорошо экспериментально изучена кинетика цепных реакций первых стадий саморазложения ацетилена. В соответствии с данными [33] при низких температурах ($T < 1800$ К) доминирующей иницирующей реакцией оказывается



за которой немедленно следует быстрая диссоциация C_4H_3 :

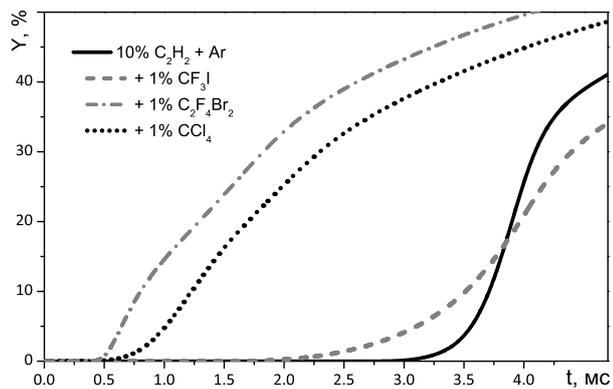


Атомарный водород, образующийся в реакциях (13–14), участвует в цепных реакциях разложения ацетилена:

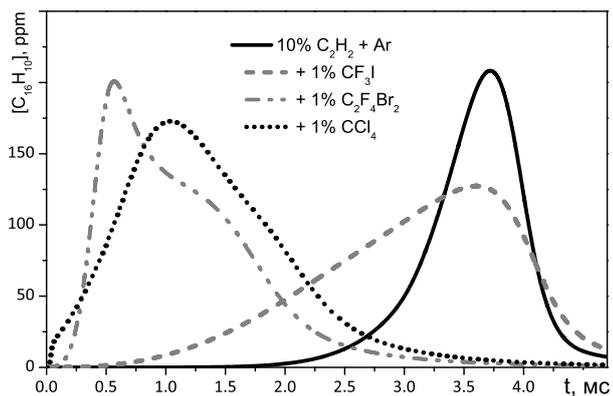


Характерная скорость разложения ацетилена преимущественно определяется реакцией (15) с энергией активации 95–116 кДж/моль [22, 34], являющейся “бутылочным горлышком” процесса.

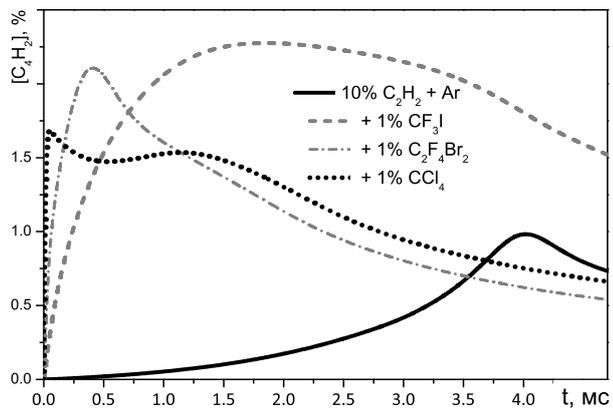
Заметная доля тепловыделения, однако, происходит при конденсации ацетилена на поверхности сформированных сажевых частиц. В связи с этим корректное



(a)



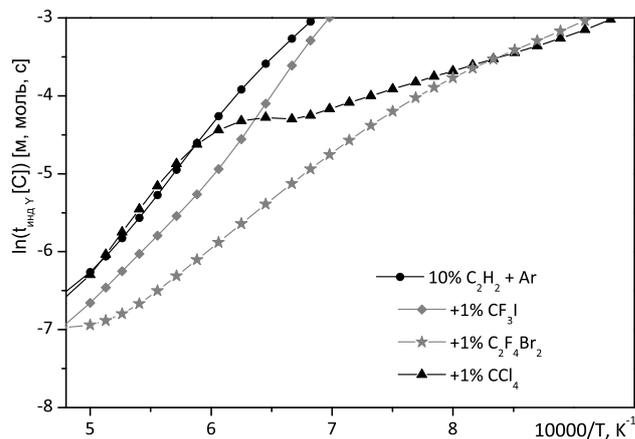
(б)



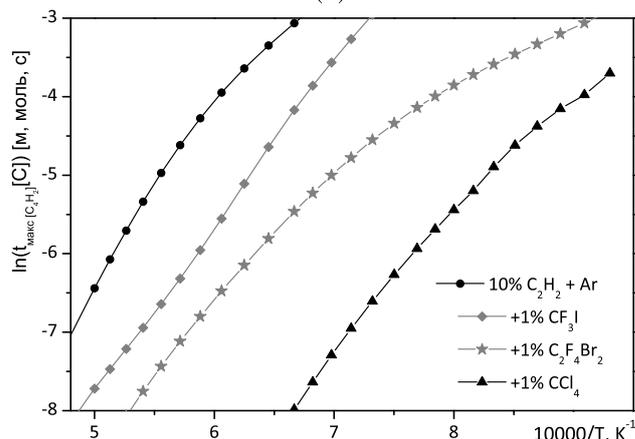
(в)

Рисунок 4. Расчетные временные профили выхода сажи (a), концентрации пирена (б) и диацетилена (в).

описание процесса бескислородного горения ацетилена оказывается невозможным без модели формирования зародышей сажи, задача создания которой не может считаться до конца решенной. В современной литературе считается общепринятым, что в ходе реакций пиролиза исходного углеводородного топлива образуются полиароматические углеводороды (пирен, коронен и др.), и сажевый зародыш образуется в результате коагуляции таких молекул. Наиболее распространенным является так называемый механизм НАСА (от англ. “hydrogen-abstraction-acetylene-addition”). Развитые в рамках этого подхода кинетические модели позволили добиться большого прогресса в описании формирования сажевых частиц при пиролизе многих углеводородов, но сталкива-



(a)



(б)

Рисунок 5. Расчетные температурные зависимости времени индукции сажеобразования (a) и достижения максимальной концентрации диацетилена (б) в смеси 10% $C_2H_2 + Ar$ в присутствии добавок ингибиторов горения CF_3I , $C_2F_4Br_2$ и CCl_4 .

ются со значительными трудностями при описании сажеобразования в ацетиле [35], что стимулирует поиск альтернативных моделей формирования сажи. В литературе, в частности, неоднократно высказывалась идея об определяющей роли полииновых молекул $C_{2n}H_2$ в зародышеобразовании [36]. Она сталкивалась с жесткой критикой, указывающей на невозможность непротиворечивого описания термодинамических свойств полиинов большой длины [37], однако ввиду остроты проблемы описание сажеобразования полииновая модель продолжает развиваться в ряде недавних работ [38, 39]. На текущий момент, однако, не существует публично доступного механизма, включающего полииновый канал образования сажи.

На рисунке 5 приведены в аррениусовских координатах температурные зависимости расчетного времени индукции сажеобразования (рисунок 5(a)) и времени достижения максимальной концентрации диацетилена C_4H_2 (рисунок 5(б)). Можно видеть, что предложенный механизм обеспечивает хорошее качественное согласие ускорения начальных стадий саморазложения ацетилена и образования диацетилена с экспериментальными результатами, однако значения времен индукции сажеобразования оказываются существенно завышенными

и хуже согласуются с экспериментом. Обращает на себя внимания особенно резкое различие этих двух зависимостей в случае рассмотрения добавки CCl_4 . По-видимому, замедление формирования сажи связано с высокой эффективностью CCl_4 и продуктов его пиролиза как нейтрализатора активных радикалов H , играющих ключевую роль в росте ПАУ по НАСА-механизму, являющемуся основным в использованном механизме роста сажи [14, 15]. Неспособность механизма корректно описать как время индукции сажеобразования в чистом ацетилене в условиях ударно-трубного эксперимента (что ранее отмечалось авторами в работе [35]), так и влияние галогенсодержащих добавок на поздние стадии сажеобразования, является свидетельством существования альтернативных НАСА-механизму каналов формирования сажевых зародышей.

Таким образом, можно отметить, что полученные результаты по исследованию процессов сажеобразования в смесях ацетилена с галогенсодержащими соединениями могут рассматриваться как инструмент развития и валидации моделей, описывающих формирование зародышей сажи.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что экспериментально наблюдаемое ускорение сажеобразования при пиролизе ацетилена в присутствии галогенсодержащих соединений качественно соответствует предсказываемому современным кинетическим механизмом ускорению начальных стадий саморазложения ацетилена, однако скорость последующего сажеобразования оказывается существенно недооцененной, что указывает на неполноту механизма. Полученные результаты могут быть использованы при совершенствовании кинетических моделей роста сажи, развитии методов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности промышленных предприятий, использующих ацетилен, и при разработке новых энергетических технологий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания №075-00270-24-00 от 27.12.2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Б А 1969 *Физика взрыва ацетилена* (Москва: Химия)
2. Голуб В В, Гуценцов Е В, Емельянов А В, Еремин А В и Фортов В Е 2015 *ТВТ* **53** 383–9
3. Wharry D and Hirst R 1974 *Fire Technology: Chemistry and Combustion* (UK: Institution of Fire Engineers, Leicester)
4. 1983 NFPA 12-CT, Tentative standard on halon 2402 fire extinguishing systems *Report* (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
5. 2018 Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer *Report* (Halon Technical Options Committee)
6. 2012 NFPA 2001, Standard on clean agent fire extinguishing systems *Report* (National Fire Protection Association, Quincy, MA)
7. Hastie J W 1973 *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **77** 733–54
8. Azatyan V V, Shebeko Y N, Shebeko A Y and Navtsenya V Y 2010 *Russian Journal of Physical Chemistry B.* **4** 760–8
9. Drakon A, Eremin A, Matveeva N and Mikheyeva E 2017 *Combust. Flame* **176** 592–8
10. Drakon A and Eremin A 2018 *Combust. Sci. Tech.* **190** 2061–5
11. Drakon A, Emelianov A and Eremin A 2014 *Shock Waves* **24** 231–7
12. Browne S, Ziegler J, Bitter N, Schmidt B, Lawson J and Shepherd J SDToolbox. Numerical Tools for Shock and Detonation Wave Modeling. Explosion Dynamics Laboratory GALCIT Technical Report FM2018.001 URL <https://shepherd.caltech.edu/EDL/PublicResources/sdt/doc/ShockDetonation/ShockDetonation.pdf>
13. Goodwin D G, Moffat H K, Schoegl I, Speth R L and Weber B W 2023 Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes *Report*
14. Ranzi E, Cavallotti C, Cuoci A, Frassoldati A, Pelucchi M and Faravelli T 2015 *Comb. Flame* **162** (5) 1679–91
15. Saggese C, Ferrario S, Camacho J, Cuoci A, Frassoldati A, Ranzi E, Wang H and Faravelli T 2015 *Comb. Flame* **162** (9) 3356–69
16. Babushok V I, Noto T, Burgess D R, Hamins A and Tsang W 1996 *Combust. Flame* **149** 351–67
17. Babushok V I, Linteris G T and Meier O C 2012 *Combust. Flame* **149** 3569–75
18. Babushok V I, Burgess D R and Linteris G T 2022 *Combust. Sci. Technol.* **195** 3908–22
19. Smith G P, Tao Y and Wang H 2016 Foundational Fuel Chemistry Model Version 1.0 (FFCM-1) URL <http://nanoenergy.stanford.edu/ffcm1>
20. Michael J V, Lim I P, Kumaran S S and Kiefer J H 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1914–9
21. Kumaran S S, Su M C, Lim K P, Michae J V, Wagner A F and Harding L B 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7541–9
22. Baulch D L, Duxbury J, Grant S J and Montague D C 1981 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** 1–721
23. Leylegian J C, Law C K and Wang H 1998 *Proc. Symp. Combust.* **27** 529–36
24. Drakon A, Aghsaei M, Eremin A, Dürrstein S, Böhm H, Somnitz H, Fikri M and Schulz C 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 2821–8
25. Tsang W 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2812–7
26. Petrova L D, Azatyan V V, Baratov A N, Makeev V I and Kondenko E E 1976 *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **25** 879–81
27. Weissman M and Benson S W 1984 *Int.l J. Chem. Kin.* **16** 307–33
28. Емельянов А В, Еремин А В и Яценко П И 2017 *ТВТ* **55** 806–12
29. Michelsen H A and Simpson W R 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1476–88
30. Mečiarová K, Šulka M, Canneaux S, Louis F and Černušák I 2011 *Chem. Phys. Lett.* **517** 149–54
31. Eremin A 2012 *Prog. Energy Combust. Sci.* **38** 1–40
32. Raman A, Sivaramakrishnan R and Brezinsky K 2009 Role of diacetylene in soot formation *Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles* ed Sarofim A F, Wang H, Bockhorn H and D'Anna A (Karlsruhe: KIT Scientific Publishing)
33. Kiefer J H, Sidhu S S, Kern R D, Xie K, Chen H and Harding L B 1992 *Comb. Sci. Technol.* **82** 101–30
34. Tsang W and Hampson R 1986 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** 1087–279
35. Гуценцов Е В, Дракон А В, Еремин А В и Михеева Е Ю 2022 *ТВТ* **60** 897–905
36. Krestinin A V 1998 *Proc. Combust. Inst.* **27** 1557–63
37. Richter H and Howard J 2000 *Prog. Energy Combust.* **26** 565–608
38. Indarto A 2009 *Env. Eng. Sci.* **26** 1685–91
39. Agafonov G L, Bilera I V, Vlasov P A, Kolbanovski i Y A, Smirnov V N and Tereza A M 2015 *Kinet. Catal.* **56** 12–30