

УДК 536.64

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИИ ГОРЕНИЯ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ВОЗДУХОМ

В. М. Шварцберг, В. А. Бунев, В. С. Бабкин

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
vshvarts@kinetics.nsc.ru

Методом численного моделирования и анализа чувствительности исследованы особенности химии горения формальдегида в пламенах со значительным избытком горючего. Показано, что широкая область распространения пламени в смеси CH_2O /воздух обусловлена не эффектом сверхadiaбатических температур, а особенностями химии горения формальдегида в условиях существенного избытка горючего. В этом случае ключевую роль в традиционных реакциях разветвления играет реакция термического распада пероксида водорода H_2O_2 .

Ключевые слова: формальдегид, скорость распространения пламени, химия горения, численное моделирование.

DOI 10.15372/FGV20150601

ВВЕДЕНИЕ

Механизм горения формальдегида (CH_2O) и других продуктов неполного окисления углеводородов входит как часть в механизмы горения всех углеводородов и их производных — оксигенатов, которые находят все более широкое применение при получении энергии, особенно на транспорте. Важность изучения химии и механизма горения продуктов неполного окисления углеводородов объясняется тем, что кинетика их окисления, наряду с кинетикой реакций носителей цепи, влияет на скорость горения исходных углеводородов [1, 2].

Химия горения формальдегида изучена недостаточно. Об этом, в частности, свидетельствует дефицит экспериментальных данных по скорости и структуре пламен CH_2O /воздух и тот факт, что известные кинетические механизмы не предсказывают скорости распространения пламен формальдегида с воздухом.

Интерес к химии и механизму горения формальдегида в первую очередь связан с применением биотоплив в двигателях внутреннего сгорания. При самовоспламенении и горении биотоплив, как известно, образуется меньше полиароматических углеводородов и сажи по сравнению углеводородными топливами. Однако при этом концентрации карбонильных со-

единений (альдегидов и кетонов — продуктов неполного сгорания) заметно возрастают [3]. Таким образом, формальдегид, будучи продуктом неполного окисления различных топлив, является одним из элементов, загрязняющих окружающую среду, и актуальность исследования химии его горения обусловлена еще и экологическими проблемами.

Среди экспериментальных работ по изучению химии окисления формальдегида следует выделить исследования, проведенные в статическом и проточном реакторах [4–8] и ударных трубах [9–16]. Особое значение имеют работы по изучению структуры пламен формальдегида, стабилизированных на плоской горелке при низком давлении, методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии [17, 18].

Концентрационные пределы распространения пламени смесей CH_2O /воздух практически такие же, как водородовоздушной смеси: нижний — 6 %, верхний — 75 % [19]. Такой широкий богатый предел обычно указывает на некоторые особенности химии горения формальдегида в условиях значительного избытка горючего. Если учесть, что в стехиометрической смеси содержится около 17 % формальдегида, можно предположить, что имеется достаточно широкая область богатых концентраций CH_2O с низкой нормальной скоростью распространения пламени. Обычно столь широкая область взрывоопасности характерна для пламен, где наблюдается эффект сверхadiaбатических температур [20], или для пламен эндотер-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-01027-а).

© Шварцберг В. М., Бунев В. А., Бабкин В. С., 2015.

мических соединений (например, ацетилен).

Целью настоящей работы является всестороннее изучение химии горения формальдегида с воздухом в области избытка горючего методом численного моделирования. Предпринята попытка объяснить необычно широкий предел распространения богатых пламен.

1. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Скорость распространения и структура пламен формальдегид/воздух рассчитывались с использованием механизма горения H_2 , CO , формальдегида и метанола [21], состоящего из 93 реакций с участием 21 соединения. Анализ чувствительности и расчет профилей результирующих скоростей реакций и скоростей образования отдельных компонентов пламени были проведены с помощью программы KINALC [22], представляющей собой постпроцессор выходных файлов программы PREMIX из программного пакета CHEMKIN II. Поскольку для применения программы KINALC [22] механизм должен состоять только из необратимых реакций, исходный механизм [21] был предварительно трансформирован в схему из необратимых реакций с использованием программы MECHEM [23]. Следует иметь в виду, что, несмотря на использование в расчетах необратимых реакций, в статье приведены результирующие скорости обратимых реакций образования.

Применялось дифференцирование вверх по потоку при уточнении параметров GRAD и CURV до значений 0.1 и 0.2 соответственно (параметры программы PREMIX, управляющие числом точек и кривизной профилей решения). Эти значения GRAD и CURV обеспечивают достаточное уточнение координатной сетки, при которой рассчитанная скорость распространения пламени не зависит от числа точек решения. В процессе моделирования решалось уравнение сохранения энергии при учете термической и многокомпонентной диффузии.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Реакции разветвления в пламенах CH_2O /воздух

На рис. 1 приведена зависимость рассчитанной нормальной скорости распространения пламени CH_2O /воздух (S_u) от концентрации

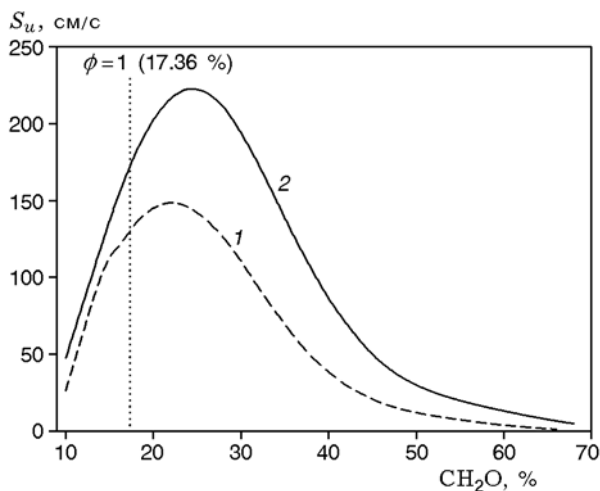


Рис. 1. Скорость распространения пламени CH_2O /воздух в зависимости от объемной концентрации формальдегида в горючей смеси:

1 — $p = 0.1$ МПа, $T_0 = 373$ К, 2 — $p = 0.15$ МПа, $T_0 = 503$ К

формальдегида в горючей смеси. Видно, что максимальное значение скорости соответствует богатым смесям: если стехиометрическая концентрация равна 17.36 % формальдегида, то максимум скорости приходится на концентрацию 24 %. Диапазон концентраций формальдегида с низкими значениями нормальной скорости распространения пламени достаточно широкий. Можно ожидать, что в этом диапазоне скорость поддерживается за счет превышения максимальной температурой пламени равновесного значения. Однако, как показывают данные численного моделирования, температура пламени в богатых смесях на несколько десятков градусов ниже равновесного значения. Следовательно, распространение пламен с низкими скоростями в широком диапазоне концентраций поддерживается другими причинами. Для их выяснения нами проведен анализ чувствительности скорости для пламен, содержащих 24 % CH_2O (пламя 1 с максимальной скоростью распространения) и 60 % CH_2O (пламя 2).

На рис. 2 представлены коэффициенты чувствительности скоростей пламен 1 и 2 в соотношении с константами скоростей ключевых реакций. Необходимо отметить, что на рисунке приведены реакции, имеющие коэффициент чувствительности более 0.01 (по абсолютной величине). Также следует обратить внимание на наличие на рис. 2,б двух одинаковых реак-

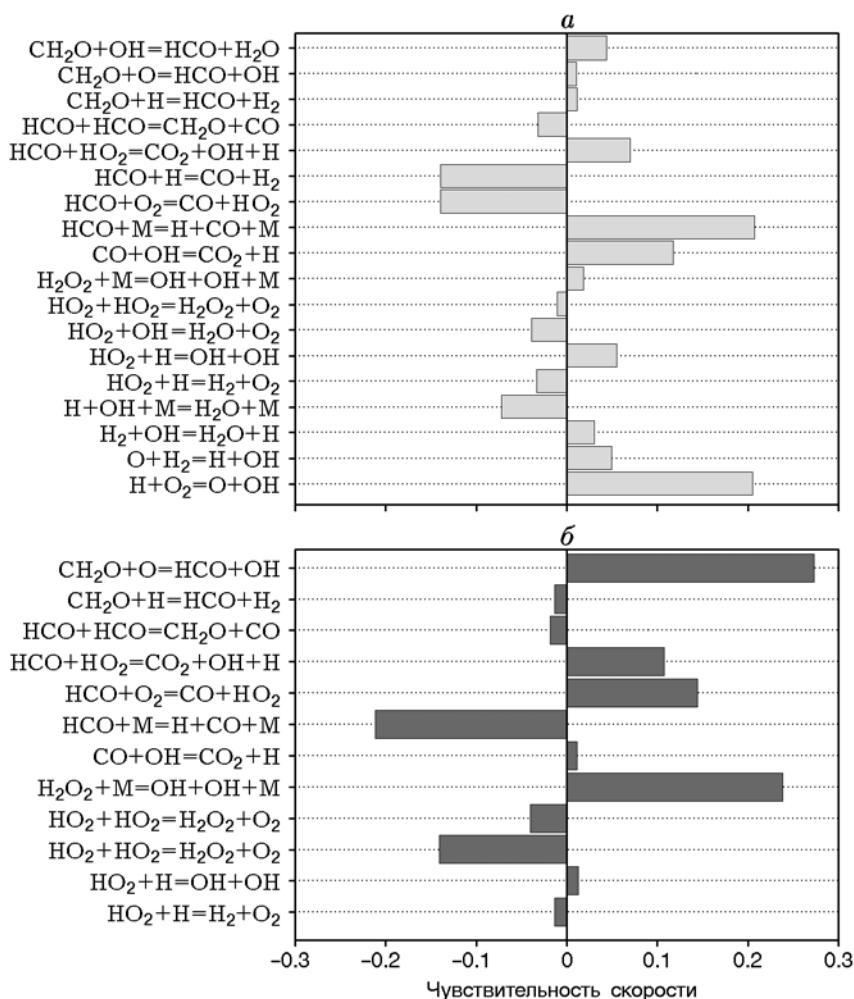
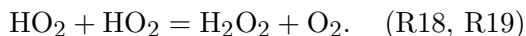


Рис. 2. Коэффициенты чувствительности скорости распространения пламен 1 (а) и 2 (б) к константам скорости ключевых реакций механизма [21]

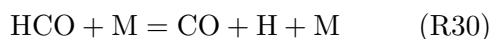
ций с различными коэффициентами чувствительности. Это объясняется особенностями механизма [21], в котором образование пероксида водорода описано двумя параллельными реакциями с разными константами скорости и разными температурными зависимостями:



В пламени 1 (24 % CH_2O) ключевыми являются реакции квадратичного разветвления



и разложения радикала HCO



практически с одинаковыми положительными коэффициентами чувствительности. Роль реакции (R1) в процессе высокотемпературного

горения хорошо известна и не нуждается в специальном объяснении. Ключевая роль стадии (R30), по-видимому, объясняется образованием атома водорода.

В пламени смеси 2 (60 % CH_2O) реакции разветвления (R1) и



практически не влияют на скорость распространения пламени. Также реакция $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, в отличие от пламени 1, имеет коэффициент чувствительности, близкий к нулю. Это, по-видимому, объясняется низкой температурой этого пламени (1186 К) и низкой концентрацией атома кислорода и гидроксидла (максимальные молярные доли $8.17 \cdot 10^{-8}$ и $2.62 \cdot 10^{-6}$ соответственно) в пламени с боль-

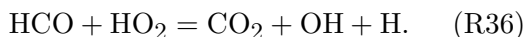
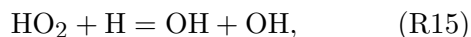
Таблица 1

Ключевые реакции горения формальдегида из механизма [21] ($k = AT^b \exp(-E/RT)$)

Номер реакции	Реакция	A	b	E
1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$3.5 \cdot 10^{15}$	-0.4	16 599.0
2	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	$5.08 \cdot 10^4$	2.7	6 290.0
3	$\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2.16 \cdot 10^8$	1.5	3 430.0
13	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.48 \cdot 10^{12}$	0.6	0
14	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.66 \cdot 10^{13}$	0	823.0
15	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$7.08 \cdot 10^{13}$	0	295.0
16	$\text{HO}_2 + \text{O} = \text{O}_2 + \text{OH}$	$3.25 \cdot 10^{13}$	0	0
17	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.89 \cdot 10^{13}$	0	-497.0
18	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4.20 \cdot 10^{14}$	0	11 982.0
19	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.30 \cdot 10^{11}$	0	1 629.3
20	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} = \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	$2.95 \cdot 10^{14}$	0	48 430.0
29	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$2.23 \cdot 10^5$	1.9	-1 158.7
30	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$4.75 \cdot 10^{11}$	0.7	14 874.0
31	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$7.58 \cdot 10^{12}$	0	410.0
32	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$7.23 \cdot 10^{13}$	0	0
33	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	$3.02 \cdot 10^{13}$	0	0
36	$\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0
42	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$5.74 \cdot 10^7$	1.9	2 748.6
44	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3.43 \cdot 10^9$	1.2	-447.0

Примечание. Размерность A — $(\text{см}^3/\text{моль})^{m-1} \cdot \text{с}^{-1}$, где m — порядок реакции, размерность E — кал/моль.

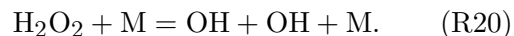
шим избытком горючего. Единственные реакции разветвления, имеющие заметный коэффициент чувствительности, это реакции



Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент чувствительности реакции (R30) в пламени 1 положителен, а в пламени 2 отрицателен. Реакция (R30) представляет собой эндотермическое разложение радикала HCO, протекающее с образованием атома H и CO. Важная роль этой стадии может иметь следующее объяснение. Отрицательная чувствительность скорости пламени 2 к константе скорости реакции (R30), по-видимому, связана с большой скоростью поглощения тепла в данной реакции (см. далее § 2.3). При этом реакция (R30) вносит заметный вклад в скорость

образования атома H в обоих пламенах. Следовательно, скорость распространения пламени 1 более чувствительна к образованию носителей цепи, а скорость пламени 2 более чувствительна к выделению тепла. Столь различное влияние одной реакции на пламена различного состава можно объяснить низкой суммарной скоростью тепловыделения и, следовательно, низкой температурой пламени 2 (1 186 K), которая обусловлена составом горючей смеси. В результате чувствительность скорости такого пламени к тепловыделению выше чувствительности к скорости образования носителей цепи.

Большой положительный коэффициент чувствительности характерен для реакции термического разложения пероксида водорода



Эта реакция является основным источником

Таблица 2

Максимальная температура и максимальные концентрации (%) некоторых ключевых активных компонентов в пламенах $\text{CH}_2\text{O}/\text{воздух}$

T, K	H	O	OH	HO_2	H_2O_2	HCO
Пламя 1 (24 % CH_2O)						
2337	48.67	10.70	23.12	8.92	4.73	3.85
Пламя 2 (60 % CH_2O)						
1186	2.03	0.001	0.04	7.47	88.87	1.58

гидроксила в исследуемом богатом пламени. Таким образом, в условиях значительного избытка топлива и низкой температуры горение формальдегида протекает по принципиально иному механизму, скорее характерному для низкотемпературного окисления, где ключевую роль играют перекисные соединения HO_2 и H_2O_2 . В табл. 2 приведены конечная температура обоих пламен и доли максимальных концентраций некоторых ключевых активных компонентов пламен формальдегида. Такие радикалы, как CH_3 , CH_3O и CH_2OH , гораздо менее значимы в процессе горения и в таблице не представлены.

Из табл. 2 видно, что в пламени 1 основными активными компонентами являются атомы водорода, кислорода и гидроксил, в то время как в пламени 2 концентрации H_2O_2 и HO_2 составляют более 96 % всех активных компонентов пламени. Это дополнительно подтверждает, что в пламени 2 классические процессы разветвления (R1) и (R2) замещаются другими процессами образования радикала OH с меньшей энергией активации.

2.2. Пути образования радикалов H и OH

Для дальнейшего понимания механизма горения формальдегида в богатых пламенах важно изучить пути образования радикалов H и OH. Из анализа скоростей образования радикала OH (рис. 3) ясно, что в пламени 1 гидроксил образуется в реакциях (R1), (R2) и (R15), в пламени 2 — в реакциях (R15), (R20) и (R36).

Необходимо отметить, что в пламени 1 реакция распада H_2O_2 (R20) также вносит определенный вклад в скорость образования радикалов OH, но не играет той ключевой роли, как в пламени 2.

При сравнении механизмов горения смесей формальдегида с воздухом с различными коэф-

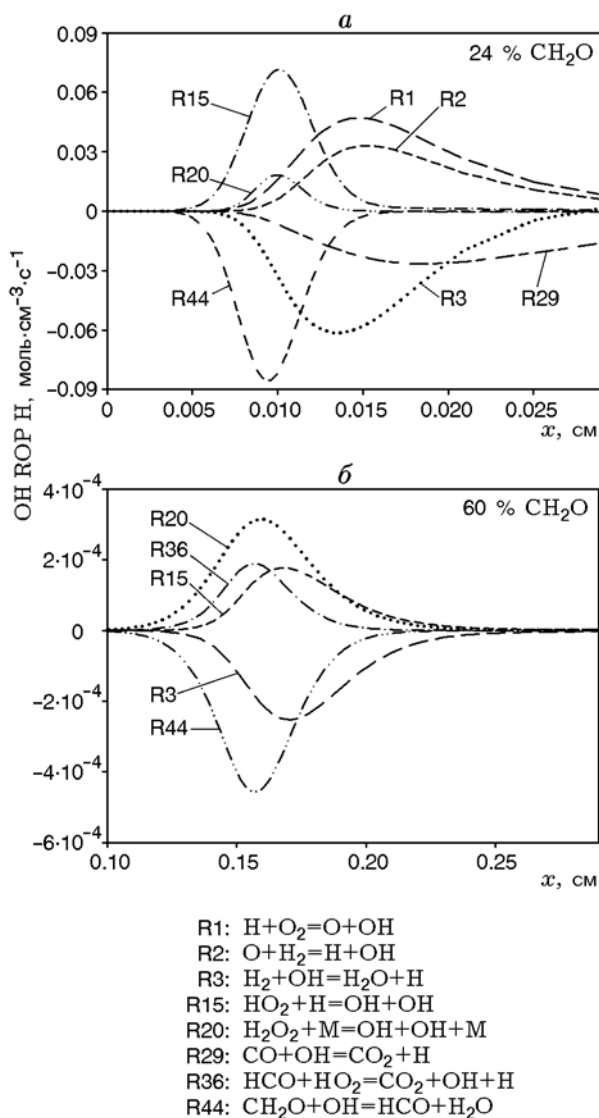
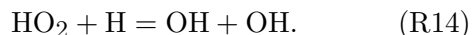
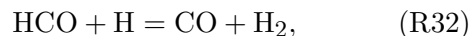


Рис. 3. Профили скорости образования радикала OH в пламенах 1 (а) и 2 (б)

фициентами избытка горючего важно изучить пути образования атома водорода. На рис. 4 показаны профили результирующих скоростей образования радикала атома H в пламенах 1 и 2.

В пламени 1 можно выделить две зоны реагирования атома H. В первую низкотемпературную зону входят реакция образования атома водорода (R30) и реакции его расходования



Вторую, высокотемпературную зону формируют реакции образования

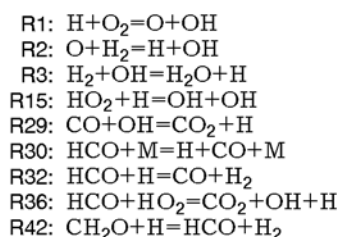
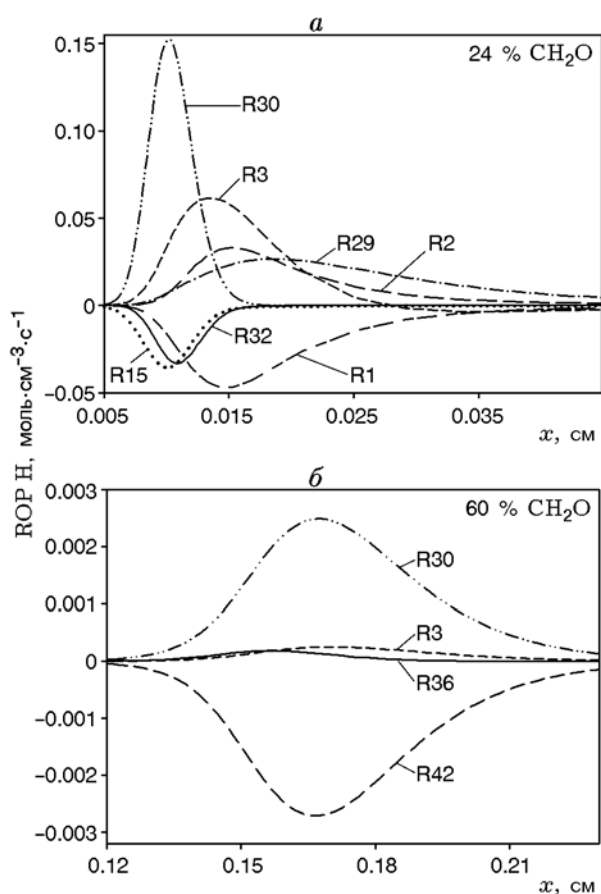
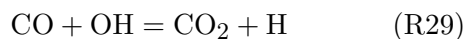
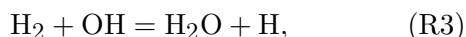
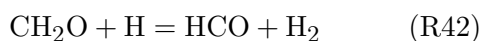


Рис. 4. Профили результирующих скоростей образования атома водорода (ROP H) в основных реакциях в пламенах 1 (а) и 2 (б)



и реакция расщепления (R2).

В пламени 2 можно выделить только четыре основные стадии образования атома H. В первую очередь, это стадия термического разложения радикала HCO (R30). В реакции



происходит расщепление атома H. Реакции (R3) и (R36) вносят заметно меньший вклад в образование атомов H.

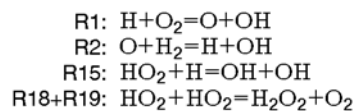
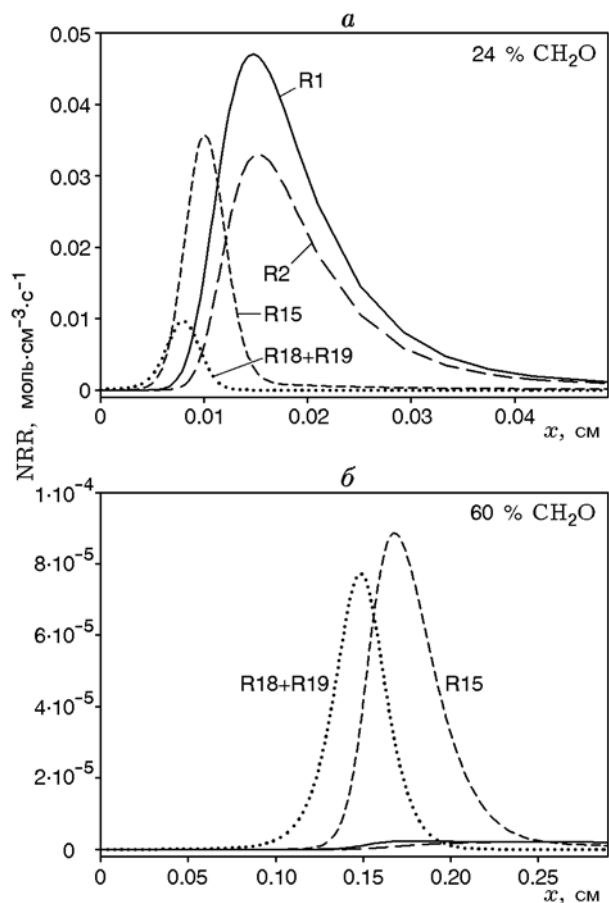


Рис. 5. Профили результирующих скоростей ключевых реакций (NRR) в пламенах 1 (а) и 2 (б)

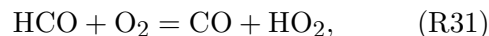
Для того чтобы выявить основные особенности механизмов в пламенах 1 и 2, нами были рассчитаны результирующие скорости реакций (R1), (R2), (R15) и (R18, R19). На рис. 5 видно, что в пламени 1 скорости реакций разветвления заметно выше скоростей (R15), (R18, R19). В пламени 2 скорости реакций (R1) и (R2) настолько малы по сравнению со скоростями двух других стадий, что они практически не видны на графике. Это дополнительно подтверждает наше заключение о своего рода замещении реакций разветвления альтернативными процессами с участием пероксидных соединений HO_2 и H_2O_2 , протекающими при более низких температурах. Можно предположить, что широкие пределы распространения пламен формальдегид/воздух в богатой обла-

сти можно объяснить именно этими особенностями химии горения формальдегида.

2.3. Скорость тепловыделения в пламенах формальдегида

Представляется также важным установить различие процессов выделения тепла в пламенах формальдегида. На рис. 6 приведены профили скоростей тепловыделения в реакциях, вносящих основной вклад в тепловыделение в пламенах 1 и 2. Видно, что в обоих пламенах большая часть тепла выделяется в одних и тех же реакциях. Следовательно, изменение химии горения не изменяет ключевых реакций, ответственных за выделение тепла. Ключевой эндотермичной стадией является реакция термического распада радикала HCO (R30). Выделение

тепла происходит в реакциях (R32), (R42) и



Таким образом, основные реакции тепловыделения представляют собой процесс превращения формальдегида в HCO (R42) и (R44) и последующее превращение HCO в CO.

Необходимо отметить, что в пламени 1 максимальная скорость тепловыделения порядка $10^5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что на два порядка больше, чем в пламени 2. Логично предположить, что более высокая скорость тепловыделения в пламени 1 определяется разницей температур. Однако это только отчасти верно. Как видно из табл. 2, температура сравнительно слабо влияет на скорость упомянутых выше реакций.

Константа скорости реакции (R32) не зависит от температуры, в реакции (R31) при увеличении температуры она возрастает всего лишь на $10 \div 11 \%$, в реакции (R44) — в два раза. Как видно из табл. 3, наиболее существенное изменение константы скорости наблюдается для реакции (R42) — примерно в 6.5 раза. Следовательно, изменение скорости тепловыделения при переходе от пламени 1 к пламени 2 объясняется прежде всего снижением концентраций отдельных компонентов пламени, и в первую очередь радикалов H и OH.

Важно также отметить различия в соотношении скоростей тепловыделения в разных реакциях. В пламени 1 максимумы скорости тепловыделения в реакциях (R31), (R32), (R42) и (R44) примерно одинаковы. В пламени 2 основная часть тепла выделяется при взаимодействии формальдегида с атомом H (R42). Остальные реакции вносят заметно меньший вклад в тепловыделение.

Обращает на себя внимание тот факт, что реакции (R3) и (R29), часто являющиеся основными в выделении тепла в пламенах углеводородов и синтез-газа, в пламенах формальдегида играют второстепенную роль.

Интересные выводы можно сделать при сопоставлении коэффициентов чувствительности скорости (см. рис. 2) со скоростями тепловыделения (см. рис. 6). Реакции (R31) и (R32), вносящие основной вклад в скорость тепловыделения в пламени 1, вопреки этому, отрицательно влияют на скорость распространения. Одновременно скорость реакции (R30), скорость тепловыделения в которой отрицательна

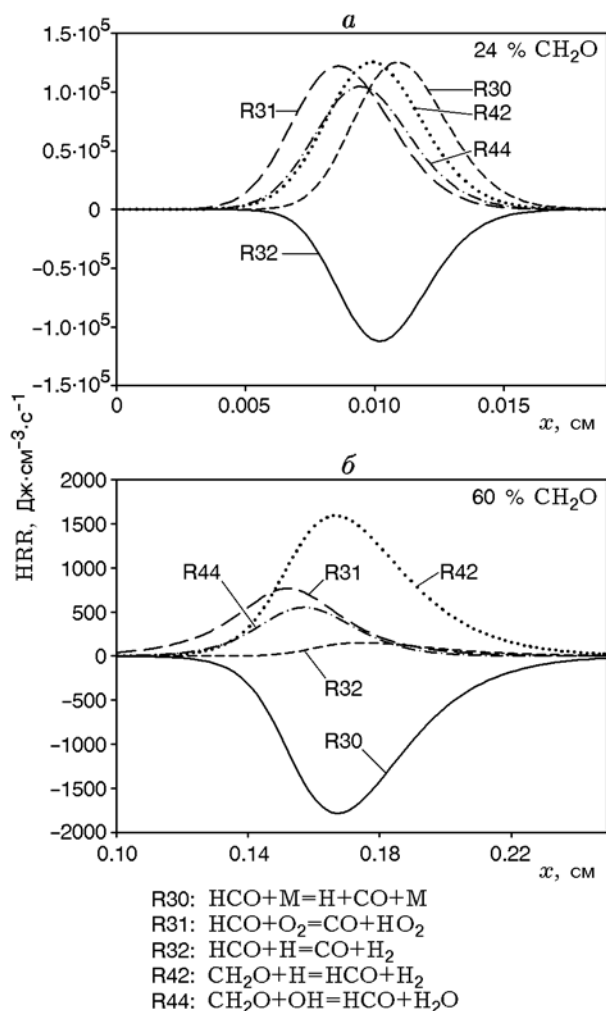


Рис. 6. Скорость тепловыделения в основных реакциях (HRR) в пламенах 1 (а) и 2 (б)

Таблица 3
Константы скорости основных реакций, ответственных за тепловыделение в пламенах 1 и 2 при температуре 1000 и 2000 К

Номер реакции	Реакция	k при T , К	
		1000	2000
R31	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	$6.17 \cdot 10^{12}$	$6.84 \cdot 10^{12}$
R32	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$7.23 \cdot 10^{13}$	$7.23 \cdot 10^{13}$
R42	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$6.89 \cdot 10^{12}$	$5.129 \cdot 10^{13}$
R44	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.71 \cdot 10^{13}$	$3.51 \cdot 10^{13}$

на, имеет положительный коэффициент чувствительности в пламени 1. При этом реакция (R30) вносит существенный вклад в скорость образования атомов H, а в реакции (R32) атомы водорода расходуются. Следовательно, на скорость пламени 1 в основном влияет образование (расходование) радикалов, а тепловыделение играет второстепенную роль. В пламени 2 картина обратная (см. § 2.1). Однако это относится в основном к образованию или расходованию атомов H. Разложение пероксида водорода по реакции (R20), несмотря на ее эндотермичность, положительно влияет на скорость распространения пламени 2 благодаря образованию гидроксидов, молярная доля которых в пламени 2 очень мала ($2.62 \cdot 10^{-6}$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в условиях значительного избытка топлива и сравнительно низкой температуры пламени горение формальдегида происходит по цепному механизму. При этом важную роль играют соединения HO_2 и H_2O_2 , концентрация которых в таких пламенах высока и многократно превышает концентрацию H, O и OH.

Сравнительный анализ вклада отдельных реакций в скорость образования радикалов H и OH в пламенах 1 и 2 выявил следующее. Радикал OH, дефицит которого особенно ощущается в богатых пламенах, в основном образуется при термическом разложении пероксида водорода и в реакциях с участием HO_2 . Основным путем образования атома H в пламени 2 является реакция термического распада радикала HCO. Из всего сказанного ясно, что в пламенах с большим избытком формальдегида реакции квадратичного разветвления играют незначительную роль.

Сравнительный анализ вклада отдельных реакций в скорость тепловыделения в пламенах 1 и 2 выявил пять основных реакций. И хотя данный набор реакций характерен для обоих пламен, но вклады отдельных реакций в скорость тепловыделения различны в разных пламенах. В пламени 2 максимальный вклад вносит реакция взаимодействия формальдегида с атомом H. Вклад остальных реакций заметно меньше. Важно отметить, что реакции (R3) и (R29), которые являются ключевыми в выделении тепла в пламенах углеводородов и синтез-газа, в пламенах формальдегида играют второстепенную роль, что определяет особенность механизма окисления CH_2O .

Установлено, что в пламенах CH_2O /воздух ключевую роль играют реакции с участием формальдегида и формильного радикала (HCO). При этом стадии (R3) и (R29), которые, как известно, определяют тепловыделение в пламенах углеводородов и синтез-газа, в пламенах формальдегида вносят незначительный вклад в общую скорость тепловыделения.

Авторы благодарят проф. Ф. Л. Драера за предоставленный в их распоряжение реакционный механизм горения формальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetics and modeling of combustion processes // Proc. Combust. Inst. — 1981. — V. 18. — P. 749–767.
2. Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion // Prog. Energy Combust. Sci. — 1984. — V. 10. — P. 1–57.
3. He B. Q., Shuai S. J., Wang J.-X., He H. The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine // Atmos. Environ. — 2003. — V. 37. — P. 4965–4971.

4. **Hay J., Hessam K.** A shock-tube study of the ignition of methanol and ethanol with oxygen // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 16 — P. 237–242.
5. **Hochgreb S., Yetter R., Dryer F.** The oxidation of CH_2O in the intermediate temperature range (943–995 K) // *Proc. Combust. Inst.* — 1990. — V. 23. — P. 171–177.
6. **Glarborg P., Alzueta M., Kjaergaard K., Dam-Johansen K.** Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor // *Combust. Flame.* — 2003. — V. 132. — P. 629–638.
7. **Vardanyan I., Sachyan G., Nalbandyan A.** Kinetics and mechanism of formaldehyde oxidation // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 17. — P. 315–322.
8. **Vardanyan I., Sachyan G., Philiposyan A., Nalbandyan A.** Kinetics and mechanism of formaldehyde oxidation — II // *Combust. Flame.* — 1974. — V. 22. — P. 153–159.
9. **Drummond L.** Shock initiated oxidation of formaldehyde // *Combust. Sci. Technol.* — 1971. — V. 3 — P. 47–49.
10. **Dean A., Craig B., Johson R., Schultz M., Wang E.** Shock tube studies of formaldehyde pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* — 1979. — V. 17. — P. 577–586.
11. **Dean A., Johnson R., Steiner D.** Shock-tube studies of formaldehyde oxidation // *Combust. Flame.* — 1980. — V. 37. — P. 41–62.
12. **Hidaka Y., Taniguchi T., Kamesawa T., Masaoka H., Inami K., Kawano H.** High temperature pyrolysis of formaldehyde in shock waves // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 1993. — V. 25. — P. 305–322.
13. **Hidaka Y., Taniguchi T., Tanaka H., Kamesawa T., Inami K., Kawano H.** Shock-tube study of CH_2O pyrolysis and oxidation // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 92. — P. 365–376.
14. **Eiteneer B., Yu C.-L., Goldenberg M., Frenklach M.** Determination of rate coefficients for reactions of formaldehyde pyrolysis and oxidation in the gas phase // *J. Phys. Chem. A.* — 1998. — V. 102. — P. 5196–5205.
15. **Friedrichs G., Davidson D., Hanson R.** Validation of a thermal decomposition mechanism of formaldehyde by detection of CH_2O and HCO behind shock waves // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2004. — V. 36. — P. 157–169.
16. **Vasudevan V., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Golden D. M.** High-temperature measurements of the rates of the reactions $\text{CH}_2\text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{Products}$ and $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Products}$ // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 175–183.
17. **Vandooren J., Oldenhove de Guertechin L., Van Tiggelen P. J.** Kinetics in a lean formaldehyde flame // *Combust. Flame.* — 1986. — V. 64. — P. 127–139.
18. **Dias V., Duynslaegher C., Contino F., Vandooren J., Jeanmart H.** Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159. — P. 1814–1820.
19. **Бунев В. А., Тюльпанов Р. С.** О концентрационных пределах воспламенения метанольных и формальдегидных смесей // *Физика горения и взрыва.* — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 136–139.
20. **Замашников В. В., Намятов И. Г., Бунев В. А., Бабкин В. С.** О природе сверхаддиатических температур в богатых углеводородных пламенах // *Физика горения и взрыва.* — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 38–41.
21. **Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F. L., Scire J. J., Jr.** A comprehensive kinetic mechanism for CO , CH_2O , CH_3OH combustion // *Intern. J. Chem. Kinet.* — 2007. — V. 39. — P. 109–136.
22. **Turanyi T., Zsely I. G., Frouzakis C.** KINALC: a CHEMKIN based program for kinetic analysis. — <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.
23. **Turanyi T.** Mechmod version 1.4: Program for the transformation of kinetic mechanisms. — <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>.

Поступила в редакцию 7/X 2014 г.